



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas -Programa de Doctorado en Ciencias con mención
en Química

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CON CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Y TRIVALENTE DESDE DISOLUCIONES ACUOSAS

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en
Química

YESID ALIRIO TAPIERO MARTÍNEZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2015

Profesor Guía: Dr. Bernabé Luis Rivas Quiroz
Profesor Co-tutor: Dr. Julio Antonio Sánchez Poblete
Dpto. de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

“¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida más fácil, nos aporta tan poca felicidad? La respuesta es esta, simplemente: porque aún no hemos aprendido a usarla con tino”. Albert Einstein (1879-1955) Científico alemán nacionalizado estadounidense.

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”. Isaac Newton (1642-1727) Matemático y físico británico.

“El verdadero ejercicio intelectual no consiste en seguir modas, sino en encararse con las dificultades de la propia época”. Francisco Ayala (1906-2009) Escritor español.

“Un sutil pensamiento erróneo puede dar lugar a una indagación fructífera que revela verdades de gran valor”. Isaac Asimov (1920-1992) Escritor y bioquímico estadounidense.

“En las adversidades sale a la luz la virtud”. Aristóteles (384 AC-322 AC) Filósofo griego.

“El mejor científico está abierto a la experiencia, y esta empieza con un romance, es decir, la idea de que todo es posible”. Ray Bradbury (1920-2012) Escritor estadounidense.

“Todo lo que somos es el resultado de lo que hemos pensado; está fundado en nuestros pensamientos y está hecho de nuestros pensamientos”. Buda (563 AC-486 AC) Fundador del budismo.



Dedicado a la memoria de Abigail Trillera y Johan Tapiero

Mi Abuela y mi hermano.

Andrés Felipe Duque Tapiero y Juliana Aguilar Tapiero

Mis sobrinos

Alirio Tapiero y Ofir Farielly Martínez

Mis padres

Andrés, Julieth y Camila Tapiero

Mi hermano y mis hermanas



Agradecimientos

"A ti, Dios de mis padres, te doy gracias y te alabo, porque me has dado sabiduría y fuerza, y ahora me has revelado lo que te pedimos..." Daniel 2:23.

Agradezco de corazón a las siguientes personas y entidades por su valiosa contribución en la realización del presente trabajo de tesis doctoral.

A mis padres Alirio Tapiero y Ofir Martínez, por su amor, apoyo incondicional que me han brindado a pesar de la distancia. A Julieth, Camila y Andrés mis hermanos por su apoyo y ánimos que me han entregado durante el transcurso de esta investigación.

A los profesores Dr. Bernabé L. Rivas y Dr. Julio Sánchez, por sus enseñanzas y por la dedicación de su tiempo en la dirección de esta investigación. Al Dr. Marek Bryjak, por su aporte en la enseñanza de la técnica de la diálisis de Donnan. A los doctores Nicolás Gatica, Rafael García y Fernando Valenzuela ilustres miembros de la Comisión Evaluadora de la Tesis, por sus sugerencias y correcciones.

A mis amigos Hermén, Hector, Ruth, Miguel, la abuela Lorenza, Silvia, Rigoberto, Luis, Krzysztof, Felipe, Abner, Jonathan, Rubén, Cristobal, Christopher, Gabriel, Jacob, Chappman, Igor, Maira, Johana, Yesim, Eren, Soledad, Karol, Karen, Alejandra, Lina, Ramón, Camila, Nicolas, Valeria, Jorge Mario, William, Maranda, David, Enzo, Denna y Kasia por su amistad incondicional, apoyo y compañía. A mis compañeras de doctorado Adriana, Paula y Yaine gracias por sus amistad.

También, a los integrantes del grupo de Polímeros Funcionales de la Universidad de Concepción, profesor Bernabé Rivas, Julio Sánchez, Lorena, Víctor, Elizabeth, Karla, Nataly, Bryan, Mario, Marianela, Bernadita, don Luis, Pamela y Claudio, les quiero agradecer enormemente. A la señora Angélica Hernández, todo el personal de la Facultad de Ciencias Químicas y al Dr. Manuel Melendrez, le quiero decir a ustedes gracias.

A la beca doctoral MECESUP 2 UCH0601, por el apoyo financiero, a Marie Curie Actions – CHILTURPOL2, PIA (Anillo ACT-130) por el apoyo financiero para la pasantía doctoral, FONDECYT n° 11140324 y a CIPA.

Resumen

Los iones cromo (Cr(III)/Cr(VI)), pueden llegar a ser un problema ambiental y de salud pública, dependiendo del estado de oxidación, la concentración y el pH de la disolución. El Cr(VI), es una especie iónica tóxica la cual produce problemas ambientales y en la salud humana. El Cr(III) es menos tóxico pero en altas concentraciones es dañino. Por tal motivo, diversas técnicas de remediación han sido diseñadas y probadas en la remoción de los iones cromo. La remoción de estos iones contaminantes usando la técnica de diálisis de Donnan con membranas de redes interpoliméricas es una alternativa prometedora.

En este proyecto de tesis se realizó la formación *in situ* de las redes interpoliméricas funcionales a partir de monómeros vinílicos que poseen grupos sulfonato, amonio cuaternario, carboxilato y N-metil-D-glucamina al interior de membranas de polipropileno (PP) microporoso, empleando un método de impregnación a presión y un método asistido por plasma. La síntesis fue a partir de una polimerización radicalaria, con persulfato de amonio (PSA) como iniciador y con la variación en la concentración del reticulante N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBA).

Se obtuvieron membranas con micro-estructura y morfología diferentes en comparación a la membrana inicial de PP, propiedades fisicoquímicas diferenciadas y propiedades térmicas.

Los cambios se comprobaron a través del porcentaje del grado de modificación, la capacidad de absorción de agua, la capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) o Cr(VI), potencial electrocinético, espectroscopia infrarroja IR, ^{13}C -RMN, en estado sólido, SEM/EDS, TGA y DSC.

A través de la diálisis de Donnan fue estudiada la capacidad de remover selectivamente los iones Cr(VI) y Cr(III), al igual que el coeficiente de transferencia de masa k . Se encontró un porcentaje de extracción de 59.2%, para el Cr(VI) a pH 9.0 usando la membrana que posee grupos amonio cuaternario (MplasmaCl) y un valor de k $3.2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. En el estudio de una mezcla binaria $\text{CrO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-$, a pH 9.0, el porcentaje de extracción obtenido usando la membrana MPCIVBTA6% fue 65.2%.

Para el ion Cr(III) se alcanza un valor del porcentaje de extracción de 49.4%, cuando se usa el agente de extracción la mezcla $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L HNO}_3$ y 1 mol/L NaCl , junto con la membrana que posee grupos sulfonatos (MplasmaNa) a pH 3.0, y un valor de k $11.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. En el estudio de una mezcla binaria Cr(III)/Cr(VI), a pH 3.0, el porcentaje de extracción obtenido usando la membrana MPMPS6% fue 63.4%.

Las anteriores membranas presentan la mayor eficiencia para remover los iones Cr(III) y Cr(VI), llegando a ser una excelente alternativa como potenciales membranas de intercambio iónico selectivas.

Abstract

Depending of the state of oxidation, the concentration and the pH of the solution, the Cr(III)/Cr(VI) chromium ions are able to become environmental problem and of public health. The Cr(VI) ion is a toxic ionic specie which produces environmental problems and in the health of people. The Cr(III) ion is less toxic but in higher concentrations it is damaging. For this reason, diverse techniques of remediation were designed and tested in the removing of the chromium ions. Using the Donnan dialysis by the removal of the chromium ions using the ion exchange interpenetrating polymer networks membranes is a good alternative.

The formation of functional interpenetrating polymer networks with sulfonate, quaternary ammonium, carboxylate and N-methyl-D-glucamine were *in situ* synthesized from vinyl monomers inside of the microporous polypropylene (PP) membranes, using the pressure impregnation method and the assisted plasma method. The synthesis was free radical polymerization using ammonium persulfate (APS) with the initiator and with the change in the concentration of N,N'-methylene-bis-acrylamide (MBA) crosslinking reagent. They did obtain membranes with different chemical, thermal, micro-structural, and morphological properties in comparison to the initial polypropylene membrane.

The changes of the modified membranes were tested with modification degree percentage, water uptake percentage, volumetric flow of water through a modified membrane, sorption of Cr(III) and Cr(VI) ions, electrokinetic properties, Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, ^{13}C -RMN in solid state, Scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM/EDS), TGA, DSC, and the Donnan dialysis using 1 mol/L sodium chloride agent extraction.

It was studied the selective removal capacity of Cr(III) and Cr(VI) ions using the modified membranes through the Donnan dialysis, and the mass transfer coefficient k was determined. The MplasmaCl membrane achieved 59.2% of the extraction percentage and k $3.2 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ by the Cr(VI) ions at pH 9.0. And the MPCIVBTA6% membrane achieved 65.2% of the extraction percentage by the Cr(VI) ions in the Cr(VI)/ MnO_4^- , binary system at pH 9.0.

Also, the MplasmaNa membrane achieved 49.4% of the extraction percentage by the Cr(III) ions at pH 3.0, using the $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L HNO}_3$ and 1 mol/L NaCl extraction agent mixture, and the k $11.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ value. The MPMPS6% membrane achieved 63.4% of the extraction percentage by the Cr(III) ions in the Cr(III)/Cr(VI), binary system at pH 3.0.

The previous membranes presented the greater capacity to remove the Cr(III) and Cr(VI) ions becoming an excellent alternative like selective ion exchange membranes to begin the modification of commercial isotactic microporous polypropylene membranes.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS -----	III
RESUMEN -----	IV
ABSTRACT -----	V
1. INTRODUCCIÓN -----	1
1.1. CONSIDERACIONES GENERALES-----	1
1.2. MARCO TEÓRICO-----	2
1.2.1. GENERALIDADES SOBRE CROMO-----	2
1.2.2. QUÍMICA DEL CROMO-----	3
1.2.2.1. Cr(III)-----	4
1.2.2.2. Cr(VI)-----	5
1.2.3. TOXICIDAD Y EFECTOS SOBRE LA SALUD DEL SER HUMANO-----	6
1.2.4. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE LOS IONES CROMO-----	8
1.3. DIÁLISIS DE DONNAN-----	11
1.3.1. EQUILIBRIO DE DONNAN-----	12
1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO-----	17
1.5. MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO BASADAS EN REDES INTERPOLIMÉRICAS ---	20
1.6. POLIPROPILENO-----	23
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS -----	27
2.1. HIPÓTESIS-----	27
2.2. OBJETIVOS-----	28
3. PARTE EXPERIMENTAL -----	29
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS-----	29
3.2. MODIFICACIÓN DE MEMBRANAS CON REDES INTERPOLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	32
3.2.1. <i>Formación de las redes interpoliméricas a través de una inyección a presión</i> -----	32
3.2.2. <i>Formación de las redes interpoliméricas asistida por un método de activación plasma de argón</i> -----	34
3.2.3. <i>Proceso de hidrofiliación a través de un injerto de polielectrólito en las fibras de polipropileno</i> -----	34
3.2.4. <i>Preparación de las redes interpoliméricas copolímeros de N-metil-D-glucamina complejas</i> -----	36
3.3. CARACTERIZACIÓN-----	38
3.3.1. <i>Análisis de las propiedades fundamentales</i> -----	38
3.3.2. <i>Propiedades electrocinéticas</i> -----	39
3.3.3. <i>Caracterización micro-estructural y morfológica</i> -----	40
3.3.4. <i>Análisis de las propiedades térmicas</i> -----	41
3.3.5. <i>Evaluación del transporte iónico</i> -----	41
3.3.6. <i>Otras caracterizaciones</i> -----	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	47
4.1. PROPIEDADES FUNDAMENTALES-----	47
4.2. PROCESOS ELECTROKINÉTICOS-----	60
4.3. CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA-----	68
4.3.1. <i>Caracterización micro-estructural de las membranas funcionales</i> -----	68
4.3.2. <i>Análisis morfológico de la estructura de las membranas</i> -----	77

4.4.	PROPIEDADES TÉRMICAS	91
4.4.1.	Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)	91
4.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	102
4.5.	MODELACIÓN DEL PROCESO	117
4.5.1.	Diálisis de Donnan para el transporte de los iones Cr(VI) empleando membranas con redes de P(CIVBTA)	121
4.5.2.	Evaluación del transporte competitivo entre los aniones Cr(VI) y NO_3^-	126
4.5.2.1.	Evaluación del transporte competitivo entre los aniones Cr(VI) y MnO_4^- , empleando las membranas de redes interpoliméricas copolímeros de P(GMA-NMG)	129
4.5.3.	Diálisis de Donnan para el transporte de los iones Cr(III) empleando membranas con redes de P(SSNa)	133
4.5.4.	Evaluación del transporte competitivo entre los iones Cr(III) y Cr(VI)	137
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	144
5.1.	CONCLUSIONES	144
5.2.	TRABAJO FUTURO (PROYECCIONES)	147
6.	ANEXOS	149
	ANEXO 1. ABREVIACIONES.	149
	ANEXO 2. OTRAS CARACTERIZACIONES	152
	1.a. Isotermas de adsorción	152
	1.b. Caracterización de los polímeros a través de RMN- ^{13}C .	153
	1.c. Análisis de la resistencia química	156
	1.D. OTRAS CARACTERIZACIONES	163
	1.d.1. Cambios de fase. Análisis de la difracción de rayos X (DRX)	163
	1.d.2. Voltamperometría cíclica	165
	ANEXO 3.	170
	Curvas de calibración y propiedades fundamentales	170
	ANEXO 4. PROPIEDADES ELECTROCINÉTICAS.	180
	ANEXO 5. FT-IR.	182
	ANEXO 6.	186
7.	REFERENCIAS	188

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama E-pH (grafica de Pourbaix) para los iones cromo [15, 16].....	4
Figura 2. Diagrama de la distribución de las especies Cr(III) en función del pH [20].....	5
Figura 3. Diagrama de dominios relativos de las especies predominantes de Cr(VI) a 25°C [22]. .	6
Figura 4. Ciclo de oxidación-reducción del cromo en el suelo [19].....	8
Figura 5. Representación de la diálisis de Donnan con membranas comerciales aniónica para la separación de iones sulfato y carbonato de iones calcio; y la membrana catiónica para la separación de los iones calcio y magnesio de los iones sulfato [91].....	12
Figura 6. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio catiónico [86].....	17
Figura 7. Modelo de tres fases para membranas aniónicas heterogéneas Neosepta™ [137].....	20
Figura 8. Representación esquemática de la red interpolimérica y de la semi-interpolimérica.....	21
Figura 9. Representación esquemática de la síntesis <i>in situ</i> y la síntesis secuencial de las redes interpoliméricas y semi-interpoliméricas.....	22
Figura 10. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno. a. isotáctico. b. sindiotáctico. c. atáctico.	24
Figura 11. Celda de ultrafiltración Amicon® 8050.	30
Figura 12. Reactor de placas de aluminio.	30
Figura 13. Longitud de onda de absorción características de los iones Cr(III) y Cr(VI).....	30
Figura 14. Síntesis del monómero glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina (GMA-NMG).	31
Figura 15. Esquema representativo de la formación de las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) al interior de las membranas de polipropileno isotáctico.....	32
Figura 16. Esquema representativo del proceso de síntesis de las membranas con redes interpoliméricas funcionales. El primero paso es la hidrofiliación de las fibras de polipropileno por el injerto de PVA o PEI y el segundo paso es la impregnación de la membrana hidrófila a través de un proceso de inyección a presión. a. Polipropileno. b. PVA ó PEI. c. Red de P(AA). d. Red de P(SSNa). e. Red de P(CIVBTA). f. Red de P(GMA-NMG). g. Red de P(AGA). h. Red de P(AMPS). i. Red de P(CIAETA).	35
Figura 17. Sistema de ultrafiltración compuesto por: 1. Celda de ultrafiltración. 2. Membrana. 3. Agitador magnético.....	39
Figura 18. Celdas de difusión empleadas para realizar la diálisis de Donnan.	41
Figura 19. Materiales electroquímicos. a) Celdas de membrana (lado izquierdo), b) Sistema electroquímico compuesto por la celda de membrana y una celda de disolución de dicromato de potasio en pH 2.0, (lado derecho).....	46
Figura 20. Caracterización de las membranas con la red P(CIVBTA). Efecto de la concentración del monómero (a. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto de la variación de la concentración de MBA (c. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto del P(CIVBTA) lineal atrapado en la red con variación de la concentración de MBA (e. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$).	47
Figura 21. Evaluación de la capacidad de absorción de agua de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas P(CIVBTA).....	49
Figura 22. Caracterización de las membranas con la red P(SSNa). Efecto de la cantidad de inyecciones (a. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto de la variación de la concentración de MBA (c. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de	

absorción de agua (% A_A).Efecto del P(SSNa) lineal atrapado en la red con variación de la concentración de MBA e. Porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A).

..... 51

Figura 23. Caracterización de las membranas a base de injerto de PVA, monómeros funcionales y variación del MBA. Membranas con red P(SSNa) y P(AMPS) (a. porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A). Membranas con red P(AA) y P(AGA) (c. porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A). Membranas con red P(CIVBTA) y P(CIAETA) (e. Porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A). Membranas con red P(GMA-NMG) (g. Porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). h. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A).

Figura 24. Fotografía de las membranas durante la prueba del porcentaje de la capacidad de absorción de agua. a. Fotografía de una membrana de polipropileno sin modificar. b. Fotografía de la membrana MPSSNa10%.

Figura 25. Caracterización de las membranas a base de injerto de PVA, monómeros funcionales y variación del MBA. Membranas con red P(CIVBTA) y P(CIAETA) (a. Porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A). Membranas con red P(GMA-NMG) (c. Porcentaje del grado de modificación % ΔG_M y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua (% A_A)).

Figura 26. Perfil de las propiedades fundamentales de las membranas copolímero de N-metil-D-glucamina. a. Perfil del porcentaje del grado de modificación y de la capacidad de intercambio hacia el ion Cr(VI). b. Perfil del flujo volumétrico de agua y porcentaje de la capacidad de absorción de agua.

Figura 27. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con la red de P(CIVBTA). a. M416%0Cl. b. M416%0Cl.PEI. c. M416%PCL. d. M416%PCL.PEI. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl.PEI. g. M612%0Cl. h. M612%0Cl.PEI.

Figura 28. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con la red de P(SSNa). a. M416%0Na. b. M416% PNa. c. M432%0Na. d. MplasmaNa.....

Figura 29. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con redes interpoliméricas funcionales de intercambio iónico. A. (a.MPAA15%. b. MPSSNa15%. c. MPGA15%. d. MPMPS15%. e. MPCIVBTA15%. f. MPNMG15%. g. MPCIAETA15%). B. (h. MPAA10%. i. MPSSNa10%. j. MPCIVBTA10%. k. MPNMG10%. l. MPVA. m. MPEI.). C. (n. MPAA6%. o. MPSSNa6%. p. MPGA6%. q. MPMPS6%. r. MPCIVBTA6%. s. MPNMG6%. t. MPCIAETA6%).

Figura 30. Perfil del potencial electrocinético de las membranas de copolímeros modificadas con la redes interpoliméricas. a. MP(CIVBTA-NMG). b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(NMG)8%. e. MPP).....

Figura 31. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa). a. Membrana MPP. b. Membrana M416%PCL. c. Membrana M414% PNa.

Figura 32. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA), P(CIAETA) y P(GMA-NMG). Antes de la modificación con las redes interpoliméricas las membranas de PP fueron hidrofílicas por el injerto de PVA 15kDa. a. Membrana MPP. b. Membrana MPCIAETA15%. c. Membrana MPCIVBTA15%. d. Membrana MPNMG15%.

Figura 33. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA-NMG), y P(GMA-NMG), con patrón de referencia la membrana MPP. a. Membrana

<i>MPP. b. Membrana MP(NMG)8%. c. Membrana MP(CIVBTA-NMG).</i>	72
Figura 34. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(SSNa), P(AMPS) y P(AA), donde las muestras de PP fueron hidrofilizadas con el injerto de PVA 15kDa. a. Membrana MPP. b. Membrana MPSSNa6%. c. Membrana MPAA15%. d. Membrana MPMPS6%.....	74
Figura 35. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(AA-NMG), y P(AMPS -NMG), con patrón de referencia la membrana MPP. a. Membrana MPP. b. Membrana MP(AA-NMG). c. Membrana MP(AMPS-NMG).....	76
Figura 36. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas de P(CIVBTA) a 50 μm , y $\times 300$. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal. c. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$). M416%OCl (d. Superficie de la membrana. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$). M418%PCl (g. Superficie de la membrana a 100 μm , y $\times 100$. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 60 μm , y $\times 260$).	77
Figura 37. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas de P(SSNa) a 50 μm , y $\times 300$. M416%ONa (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal. c. Imagen EDS del área transversal a 40 μm , y $\times 517$). M416%PNa (d. Superficie de la membrana. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$).	79
Figura 38. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas a 10 μm , y $\times 1000$. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal). MplasmaCl (c. Superficie de la membrana. d. Área transversal). MplasmaNa (e. Superficie de la membrana. f. Área transversal).	81
Figura 39. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas de P(SSNa) y P(CIVBTA), recubiertas con una capa de polielectrólito hidrófilo. M414%PNa.PVA, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 5 μm , y $\times 3000$). M416%OCl.PEI, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 5 μm , y $\times 3000$).	82
Figura 40. Imágenes SEM de las membranas con el injerto químico de los polielectrólitos hidrofílicos. MPVA, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 1 μm , y $\times 10.000$). MPEI, imagen de la superficie (e. 10 μm , y $\times 1000$. f. 5 μm , y $\times 3000$. g. Corte del área transversal a 1 μm , y $\times 10.000$).	83
Figura 41. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas con grupos aniónico y carboxílico a 10 μm , y $\times 1000$. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Imagen EDS del área transversal). MPAA15% (c. Superficie de la membrana. d. Imagen EDS del área transversal). MPMPS15% (e. Superficie de la membrana. f. Imagen EDS del área transversal). MPSSNa15% (g. Superficie de la membrana. h. Imagen EDS del área transversal).	85
Figura 42. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas con grupos carboxílico, catiónico y N-metil-D-glucamina a 10 μm , y $\times 1000$. MPGA15% (a. Superficie de la membrana. b. Imagen EDS del área transversal). MPCIVBTA15% (c. Superficie de la membrana. d. Imagen EDS del área transversal). MPCIAETA15% (e. Superficie de la membrana. f. Imagen EDS del área transversal). MPNMG15% (g. Superficie de la membrana. h. Imagen EDS del área transversal).	86
Figura 43. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas copolímeros de N-metil-D-glucamina. MPP (a. Superficie de la membrana a 50 μm y $\times 300$. b. Imagen superficial a 10 μm , y $\times 1000$. c. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm , y $\times 1000$). MP(AA-NMG) (d. Superficie de la membrana a 50 μm y $\times 300$. e. Imagen superficial a 10 μm , y $\times 1000$. f. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm , y $\times 1000$). MP(AMPS-NMG) (g. Superficie de la membrana a 50 μm y $\times 300$. h. Imagen superficial a 10 μm , y $\times 1000$. i. Imagen de un corte del área transversal a 5 μm , y $\times 3000$).	88
Figura 44. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas copolimeras de N-metil-D-glucamina. MP(CIVBTA-NMG) (a. Superficie de la membrana a 50 μm y $\times 300$. b. Imagen superficial a 10 μm , y $\times 1000$. c. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm , y $\times 1000$.) MP(NMG)8% (d. Superficie de la membrana a 50 μm y $\times 300$. e. Imagen superficial a 10 μm , y	

×1000. f. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm, y ×1000).....	89
Figura 45. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas de P(SSNa). a. MPP. b. MPVA. c. MplasmaNa. d. M432%0Na. e. M416%0Na.	94
Figura 46. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M416%0Cl. PEI. d. M416%0Cl. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl. PEI. g. M432%0Cl. h. M612%0Cl.	95
Figura 47. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas aniónica y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.	98
Figura 48. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas catiónica y N-metil-D-glucamina. a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA10%. c. MPCIVBTA15%. d. MPNMG6%. e. MPNMG10%. f. MPNMG15%.	99
Figura 49. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas copoliméricas de N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(NMG)8%. c. MP(CIVBTA-NMG). d. MP(AMPS-NMG). e. MP(AA-NMG).	101
Figura 50. Termograma endotérmico del análisis DSC para las membranas con redes interpoliméricas P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M432%0Cl. d. M416%0Cl. e. M416%0Cl. PEI. f. M612%0Cl. g. MplasmaCl. h. MplasmaCl. PEI.	104
Figura 51. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M416%0Cl. PEI. d. M416%0Cl. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl. PEI. g. M432%0Cl. h. M612%0Cl.	106
Figura 52. Termogramas del análisis DSC endotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(SSNa) y PVA. a. MPP. b. MPVA. c. M416%0Na. d. M432%0Na. e. MplasmaNa.	107
Figura 53. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(SSNa) y PVA. a. MPP. b. MPVA. c. MplasmaNa. d. M432%0Na. e. M416%0Na.	108
Figura 54. Termogramas exotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas catiónicas y N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%. e. MPNMG6%. f. MPNMG10%. g. MPNMG15%.	110
Figura 55. Termogramas exotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas aniónicas y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.	111
Figura 56. Termogramas endotérmicos DSC para las membranas con redes interpoliméricas con grupo catiónico y N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%. e. MPNMG6%. f. MPNMG10%. g. MPNMG15%.	112
Figura 57. Termogramas endotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas con grupo aniónico y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.	113
Figura 58. Termogramas endotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%.	114
Figura 59. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%.	115
Figura 60. Representación esquemática del proceso de transferencia de masa a través de las membranas de intercambio iónico.	117
Figura 61. Perfil del porcentaje de extracción del ion Cr(VI) usando membranas con red de P(CIVBTA). A. Prueba a pH 3.0, con membranas: (a. M416%PCL. PEI, b. MplasmaCl. PEI, c. M416%PCL, d. MplasmaCl, e. MPP). B Prueba a pH 9.0, con membranas: (a. MplasmaCl, b.	

MplasmaCl.PEI, c. M416%PCL, d. M416%PCL.PEI, e. MPP).....	121
Figura 62. Ajuste matemático a una ecuación exponencial para el perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción. a. Perfil a pH 3.0 para la membrana M416%PCL.PEI. b. Perfil a pH 3.0 para la membrana MplasmaCl.PEI. c. Perfil a pH 9.0 para la membrana MplasmaCl. d. Perfil a pH 9.0 para la membrana MplasmaCl.PEI.	125
Figura 63. Perfil del porcentaje de extracción (%E) de una mezcla binaria (Cr(VI)/NO ₃ ⁻) empleando las membranas con red de P(CIVBTA). A. Extracción del ion Cr(VI) con las membranas: (a. M612%0Cl.PEI, b. M416%0Cl.PEI, c. M416%PCL, d. M416%PCL.PEI, e. M612%0Cl). B. Extracción del ion NO ₃ ⁻ con las membranas: (f. M612%0Cl.PEI, g. M416%0Cl, h. M416%PCL, i. M416%.PCL.PEI, j. M612%0Cl).....	126
Figura 64. Ajuste matemático a una ecuación exponencial del perfil de concentración del sistema binario. a. Perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción usando la membrana M612%0Cl.PEI. b. Perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción usando la membrana M416%0Cl.PEI. c. Perfil de concentración del ion NO ₃ ⁻ en la celda de extracción usando la membrana M612%0Cl.PEI. d. Perfil de concentración del ion NO ₃ ⁻ en la celda de extracción usando la membrana M416%0Cl.....	128
Figura 65. Perfil del porcentaje de extracción del sistema binario Cr(VI)/MnO ₄ ⁻ , a pH 3.0. A. Perfil del ion 2.4×10 ⁻⁴ mol/L (70.6 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). B. Perfil del ion 1.3×10 ⁻⁴ mol/L (20.8 ppm) MnO ₄ ⁻ que compite con el ion Cr(VI)(2.4×10 ⁻⁴ mol/L (70.6 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%). C. Perfil del ion 1.2×10 ⁻⁴ mol/L (35.3 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG15%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). D. Perfil del ion 1.3×10 ⁻⁴ mol/L (20.8 ppm) MnO ₄ ⁻ que compite con el ion Cr(VI)(1.2×10 ⁻⁴ mol/L (35.3 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%).	130
Figura 66. Perfil del porcentaje de extracción del sistema binario Cr(VI)/MnO ₄ ⁻ , a pH 9.0. A. Perfil del ion 2.4×10 ⁻⁴ mol/L (70.6 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). B. Perfil del ion 1.3×10 ⁻⁴ mol/L (20.8 ppm) MnO ₄ ⁻ que compite con el ion Cr(VI)(2.4×10 ⁻⁴ mol/L (70.6 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%). C. Perfil del ion 1.2×10 ⁻⁴ mol/L (35.3 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). D. Perfil del ion 1.3×10 ⁻⁴ mol/L (20.8 ppm) MnO ₄ ⁻ que compite con el ion Cr(VI)(1.2×10 ⁻⁴ mol/L (35.3 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%).	131
Figura 67. Perfil del porcentaje de extracción del ion Cr(III) usando membranas con red de P(SSNa). A. Agente de extracción HNO ₃ a pH 1.0., con membranas: (a. MplasmaNa, b. M414%PNa.PVA, c. M414%PNa, d. MPP). B. Agente de extracción HNO ₃ /NaCl a pH 1.0., usando membranas: (a. MplasmaNa, b. M414%PNa, c. M414%PNa.PVA, d. MPP).	133
Figura 68. Ajuste matemático del perfil de concentración del ion Cr(III) a una ecuación exponencial. a. Perfil usando la membrana MplasmaNa y agente de extracción 1×10 ⁻¹ mol/L HNO ₃ . b. Perfil usando la membrana M414%PNa y agente de extracción 1×10 ⁻¹ mol/L HNO ₃ . c. Perfil usando la membrana M416%0Na y agente de extracción 1×10 ⁻³ mol/L HNO ₃ . d. Perfil usando la membrana MplasmaNa y agente de extracción 1×10 ⁻³ mol/L HNO ₃	136
Figura 69. Ajuste matemático del perfil de concentración del ion Cr(III) a una ecuación exponencial, con agente de extracción HNO ₃ / NaCl. a. Perfil usando la membrana M432%0Na.PVA. b. Perfil usando la membrana MplasmaNa.....	137
Figura 70. Perfil del porcentaje de extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI) a pH 3.0., para el sistema de estudio 1. A. Perfil del ión Cr(III) (a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA15%. c. MPNMG6%. d. MPNMG15%. e. MPEI. f. MPP). B. Perfil del ión Cr(VI) (a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA15%. c. MPNMG6%. d. MPNMG15%. e. MPEI. f. MPP).....	137
Figura 71. Perfil del porcentaje de extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI) a pH 3.0., para el sistema de estudio 3. A. Perfil del ión Cr(III) (a. MPSSNa6%. b. MPSSNa15%. c. MPAA6%. d. MPAA15%. e. MPVA. f. MPP). B. Perfil del ión Cr(VI) (a. MPSSNa6%. b. MPSSNa15%. c.	

MPAA6%. d. MPAA15%. e. MPVA. f. MPP).....	141
Figura 72. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 0°C. a. MPP. b. MPCIVBTA15%. c. MPMPS15%. 153	
Figura 73. Espectro ¹³ C-RMN (8 kHz) de MPP solida.....	154
Figura 74. Espectro ¹³ C-RMN (8 kHz) de MPCIVBTA10% solida.	154
Figura 75. Espectro ¹³ C-RMN (8 kHz) de MplasmaCl solida.	155
Figura 76. Espectro ¹³ C-RMN (8 kHz) de MplasmaNa solida.	155
Figura 77. Espectro ¹³ C-RMN (8 kHz) de MPAA10% solida.....	156
Figura 78. Membrana MPCIVBTA6% después de haber estado en contacto con una disolución de 5×10 ⁻⁴ mol/L Cr(VI) en pH 9.0.	157
Figura 79. FT-IR para evaluar la estabilidad química de las membranas después de estar en contacto con la disolución de 2% p/v KMnO ₄ . a. MPP. b. MplasmaCl. c. MP(NMG)8%.	159
Figura 80. Imagen SEM/EDS de la MPP después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO ₄ . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica azul a la concentración de manganeso adherido a la superficie del polipropileno y la grafica verde hace referencia a la concentración del oxígeno en la estructura de la membrana.....	160
Figura 81. Imagen SEM/EDS de la MplasmaCl después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO ₄ . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica azul a la concentración de potasio adherido, la grafica amarilla hace referencia a la concentración de oxígeno, la grafica verde hace referencia a la concentración de cloro contra ion del grupo funcional amonio y la grafica morada hace referencia a la concentración del manganeso adherido en la estructura de la membrana.....	161
Figura 82. Imagen SEM/EDS de la MP(NMG)8% después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO ₄ . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica verde a la concentración de oxígeno adherido a la superficie, la grafica azul celeste hace referencia a la concentración de potasio y la grafica morada hace referencia a la concentración de manganeso en la estructura de la membrana.	162
Figura 83. Análisis de la difracción de rayos X (DRX) de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y no modificada. a. MPP. b. M416%PNa. c. M612%0Cl.....	163
Figura 84. Análisis de la difracción de rayos X (DRX) de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y no modificada. a. MPP. b. MPCIVBTA10%. c. MPMPS15%. d. MPSSNa6%. 164	
Figura 85. Voltamperograma de 15 ciclos de una disolución blanco de Cr(VI) en ácido nítrico. Velocidad de barrido entre 400-25 mV/s y electrodo plata-cloruro de plata como referencia.....	165
Figura 86. Voltamperograma de 15 ciclos para evaluar la difusión de los iones Cr(VI) en medio ácido, con velocidad de barrido entre 400-50 mV/s. a. M432%0Cl. b. M418%PCL. c. M414%0Na. d. M418%0Na.	167
Figura 87. Voltamperograma de 15 ciclos para evaluar la difusión de los iones Cr(VI) en medio ácido, con velocidad de barrido entre 400-50 mV/s. a. MPSSNa10%. b. MPAA10%. c. MPCIVBTA10%. d. MPNMG10%.	169
Figura 88. Imágenes SEM de la superficie de las muestras de membrana, a través de un proceso térmico. a. MPP. b. Membrana oxidada con una disolución sulfocrómica. c. Muestra de membrana oxidada con una disolución de permanganato ácido.....	178
Figura 89. Imágenes SEM/EDS. a. MPP. b. Muestra tratada con una disolución sulfocrómica. c. Muestra tratada con una disolución de permanganato ácido.	179
Figura 90. Espectro FT-IR. a. MPP. b. MPVA. c. MPEI.	182
Figura 91. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(CIVBTA). a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%.	182
Figura 92. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(SSNa). a. MPP. b. MPSSNa6%. c. MPSSNa10%. d. MPSSNa15%.	183
Figura 93. Espectro FT-IR de la membrana con la red P(AA). a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%.	183
Figura 94. Espectro FT-IR de las membranas con las redes P(GMA-NMG). a. MPP. b.	

<i>MPNMG6%. c. MPNMG10%. d. MPNMG15%.</i>	<i>184</i>
Figura 95. <i>Espectro FT-IR de las membranas con la red P(AMPS). a. MPP. b. MPMPS6%. c. MPMPS15%.</i>	<i>184</i>
Figura 96. <i>Espectro FT-IR de las membranas con la red P(CIAETA). a. MPP. b. MPCIAETA6%. c. MPCIAETA15%.</i>	<i>185</i>
Figura 97. <i>Espectro FT-IR de las membranas con la red P(AGA). a. MPP. b. MPGA6%. c. MPGA15%.</i>	<i>185</i>



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Significado de los símbolos representados en el modelo matemático.....	16
Tabla 2. Diseño experimental para la síntesis de las redes de P(CIVBTA) y P(SSNa), con 1mol% de PSA.....	33
Tabla 3. Diseño experimental para la síntesis de las redes interpoliméricas funcionales dentro de los poros de las membranas de polipropileno soporte. La concentración de los monómeros funcionales fue 7×10^{-1} mol/L y 1mol% de PSA.....	37
Tabla 4. Diseño experimental para la preparación de las membranas con redes interpoliméricas de copolímeros de N-metil-D-glucamina, dentro de los poros de las membranas de polipropileno hidrófilas, usando 1 mol% de PSA y 8 mol% de MBA.....	38
Tabla 5. Condiciones experimentales para evaluar el transporte de los iones Cr(III) y Cr(VI) usando las membranas con redes de P(CIVBTA) y P(SSNa).....	43
Tabla 6. Condiciones experimentales de las fases de alimentación y extracción a pH 3.0.....	44
Tabla 7. Señales de absorción característica (en cm^{-1}) de las muestras de las membranas de redes interpoliméricas con grupos amonio cuaternario, N-metil-D-glucamina, PEI y de PP.....	70
Tabla 8. Señales de absorción características (en cm^{-1}) de las muestras de las membranas de redes interpoliméricas con grupos sulfonato, carboxilato, N-metil-D-glucamina y polivinil alcohol.....	73
Tabla 9. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas (P(CIVBTA), y P(SSNa)).....	92
Tabla 10. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y el injerto de polielectrólitos (PVA y PEI).....	96
Tabla 11. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas copoliméricas de N-metil-D-glucamina.....	100
Tabla 12. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) producidas a través de un método de inyección a presión y proceso de activación plasma. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.....	103
Tabla 13. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico activadas por el injerto químico de PVA. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.....	105
Tabla 14. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.....	109
Tabla 15. Valores de porcentaje de extracción del ion Cr(VI) y coeficiente de transferencia de masa a pH 3.0 y 9.0.....	122
Tabla 16. Valores de la entalpia de hidratación y el radio de Stokes para diferentes aniones y cationes [313, 314].....	124
Tabla 17. Valores de porcentaje de extracción del ion Cr(III) y coeficiente de transferencia de masa a pH 1.0.....	134
Tabla 18. Valores obtenidos del porcentaje de extracción %E en la fase de extracción para el sistema binario Cr(III)/Cr(VI), a pH 3.0.....	138
Tabla 19. Valores de los microporos y de los poros en las membranas.....	152
Tabla 20. Porcentaje del cambio en peso húmedo de las membranas con redes interpoliméricas sumergidas en diferentes ambientes químicos a temperatura ambiente durante 15 días de contacto.....	157
Tabla 21. Porcentaje del cambio en peso seco de las membranas con redes interpoliméricas sumergidas en diferentes ambientes químicos a temperatura ambiente durante 15 días de contacto.....	158
Tabla 22. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electroosmótico β	166
Tabla 23. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(SSNa). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electroosmótico β	167

Tabla 24. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(SSNa), P(AA), P(CIVBTA) y P(GMA-NMG). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electroosmótico β	169
Tabla 25. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación %G _M , capacidad de absorción de agua %A _A , capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q _b , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Redes interpoliméricas P(CIVBTA) y P(SSNa) formadas a través de una impregnación a presión o la activación superficial de las fibras de polipropileno a través de un reactor plasma.	175
Tabla 26. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación %G _M , capacidad de absorción de agua %A _A , capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q _b , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Análisis de las membranas de polipropileno que fueron activadas por el injerto de PVA 15 kDa, y luego modificadas por la impregnación a presión de las disoluciones reactivas de los monómeros funcionales.....	176
Tabla 27. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación %G _M , capacidad de absorción de agua %A _A , capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q _b , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Análisis de las membranas de polipropileno que fueron activadas por el injerto de PVA 15 kDa, y luego modificadas por la impregnación a presión de las disoluciones reactivas con el monómero de N-metil-D-glucamina y los monómeros funcionales aniónico, catiónico y ácido débil.	177
Tabla 28. Valores obtenidos del porcentaje del grado de modificación. Muestras tratadas en el proceso de oxidación térmico con una disolución sulfocromica.	177
Tabla 29. Valores obtenidos del porcentaje del grado de modificación. Muestras tratadas en el proceso de oxidación vía microondas con una disolución sulfocromica.....	178
Tabla 30. Propiedades electrocinéticas de las membranas funcionales de intercambio iónico. Se reportan los valores de la movilidad iónica (μ_e), potencial electrónico (ζ) y la densidad de carga (σ^*).....	180
Tabla 31. Propiedades electrocinéticas de las membranas funcionales de intercambio iónico con grupos funcionales amonio cuaternario, sulfonato, N-metil-D-glucamina y ácido carboxílico. Se reportan los valores del potencial electrónico (ζ) y la densidad de carga (σ^*).....	181
Tabla 32. Propiedades electrocinéticas de las membranas copolímeros funcionales de intercambio iónico amonio cuaternario, sulfonato y carboxilato con N-metil-D-glucamina. Se reportan los valores del potencial electrónico (ζ) y la densidad de carga (σ^*).	181
Tabla 33. Concentración de las especies Cr(VI) y Cr(III) en función del pH para las fases de alimentación.....	187

1. Introducción

1.1. Consideraciones generales

La sociedad moderna presenta una gran dependencia en las actividades industriales basadas en la extracción y refinación de metales con el propósito de mejorar estándares de calidad de vida. Por lo tanto enormes cantidades de minerales metálicos son la base de la fabricación de múltiples artículos indispensables para el estilo de vida actual. Sin embargo, el uso intensivo de los metales junto con malas prácticas en el manejo y disposición final de los desechos (subproductos de las actividades industriales), ha provocado que las concentraciones de los metales se incrementen de manera alarmante en las últimas décadas dentro de los ecosistemas.

Los metales pesados (metales de transición, algunos metaloides, lantánidos y actínidos) y radiactivos son los más peligrosos para la vida [1]. Estos son elementos químicos con una densidad mayor a 5 g/cm^3 , pueden formar hidroxidaciones, complejos de coordinación, y ser parte de ácidos y bases duras o blandas [2, 3]. En la corteza terrestre se concentra la mayor cantidad de metales pesados y han influido en el desarrollo evolutivo de la vida.

Para el funcionamiento de una gran cantidad de enzimas y coenzimas, se requieren concentraciones de metales a nivel de trazas porque si la concentración es alta se pueden inhibir la actividad y generar toxicidad.

Los metales de transición tienen la capacidad de formar compuestos de coordinación con agentes ligandos orgánicos e inorgánicos y pueden ayudar en las funciones fisiológicas o producir toxicidad [1, 4, 5]. Aunque muchos metales son considerados elementos esenciales de la vida, por encima de una determinada concentración, todos son tóxicos para los seres humanos.

De la misma manera, se ve afectada la biodisponibilidad, la cual es la accesibilidad del elemento metálico a procesos metabólicos y fisiológicos. Esta accesibilidad será en función de la forma química, por tal motivo la toxicidad de un metal será distinta dependiendo de su estado de oxidación, si se encuentra en forma libre o haciendo parte de compuestos. También, se ve afectada la bioacumulación en animales y plantas. Esta característica es importante en el caso de los metales pesados (Cr, Hg, Cd y Pb). Niveles elevados de sólidos disueltos son un riesgo para la vida acuática y requieren de tecnologías de remediación muy costosas.

La IUPAC define a los metales (elementos) de transición como “*un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta y puede dar lugar a cationes*” [6].

La contaminación por metales de transición en medios acuáticos se debe principalmente a las descargas de aguas residuales procedentes de industrias dedicadas al procesamiento de materiales

que contienen dichos metales en su composición. Estas corrientes de vertido afectan la cantidad de sólidos disueltos, la toxicidad y la acidez del agua. La mayoría de los metales se encuentran disueltos a pH ácido, lo que favorece su movilidad haciendo posible su captación por animales y plantas. El aumento de la acidez de los medios acuosos altera y deteriora la flora y la fauna del ecosistema.

A pesar de que los metales pesados se encuentren diluidos, su recalcitrancia a través de la biomagnificación hace que la concentración de estos se eleve hasta alcanzar niveles tóxicos en aguas marinas y dulce [7]. Se han categorizado como compuestos carcinogénicos y mutagénicos una gran variedad de compuestos de los metales de transición, los cuales han contaminado el suelo, aire, sedimentos acuáticos y fuentes de aguas [8-10].

La contaminación causada en las fuentes de aguas por la presencia de metales y metaloides genera un grave problema ambiental. Algunas especies metálicas tales como el cromo, el mercurio, el cobre, el níquel, el cadmio y el metaloide arsénico, hacen parte de la lista de contaminantes de alta toxicidad. Los efectos perjudiciales sobre el ser humano y el medio ambiente a consecuencia de la contaminación por metales hacen de este un problema grave. Por tal motivo, las autoridades sanitarias y medio ambientales en todo el mundo han puesto especial atención al control y minimización de las emisiones de esta categoría de compuestos.

Actualmente la conciencia social sobre temas medio ambientales ha promovido el desarrollo de tecnologías cuya finalidad es reducir, evitar o disminuir el impacto de la contaminación medio ambiental. Bajo este contexto se han investigado y desarrollado tecnologías limpias y eficaces como son las tecnologías de membranas de intercambio iónico a base de polímeros para la eliminación de sustancias contaminantes.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo y la aplicación de membranas de intercambio iónico soportadas en polipropileno macroporoso para reducir el nivel de contaminación de disoluciones de cromo hexavalente y trivalente.

1.2. Marco Teórico

1.2.1. Generalidades sobre cromo

El cromo (Cr) es un metal de transición, número atómico 24, masa atómica 51.996 g/mol, grupo 6, periodo 4 y bloque d en la tabla periódica. Es un metal usado ampliamente en procesos metalúrgicos y sus compuestos presentan distintos colores. En su forma metálica es de color gris acero y se encuentra presente en rocas, cenizas volcánicas, etc., como cromita (FeCr_2O_4). Su principal fuente natural es la cromita y en menor frecuencia la crocoíta. Los depósitos de estos dos minerales están distribuidos geográficamente de forma no uniforme localizados principalmente en

el sur de África [11].

El cromo es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre, ocupando la posición 21^a en la lista de elementos más comunes en la corteza terrestre. Este metal es más abundante que el cobre y el cinc.

La cromita se usa industrialmente para la fabricación de materiales refractarios y como fuente industrial de cromo, usado principalmente por las industrias metalúrgicas y química. El cromo metálico se emplea en la manufactura del acero inoxidable, en aleaciones con níquel, cobalto, hierro y en menor medida con aluminio, cobre y titanio [12].

La industria química produce numerosos compuestos a base de cromo, los cuales se han empleado en el acabado de metales, curtido de pieles, en la fabricación de pinturas, conservantes de madera, anticorrosivos, fungicidas, insecticidas, catalizadores, papel tapiz, cintas magnéticas, películas fotográficas, cartuchos para impresión, entre otros productos [13].

1.2.2. Química del cromo

El cromo como todos los metales de transición, puede existir en numerosos estados de oxidación, los cuales están comprendidos desde Cr^0 o metálico hasta el estado oxidado Cr^{6+} . Solo las especies trivalente (Cr^{3+} o Cr(III)) y hexavalente (Cr^{6+} o Cr(VI)) son los estados más estables bajo condiciones medio ambientales y presentan propiedades químicas diferentes [13].

El Cr(III) , es la especie más estable de todas y se necesita mucha energía para llevarlo a estados con valencia inferior o valencia superior. Mientras tanto el Cr(VI) cuando se encuentra en disoluciones acuosas ácidas presenta un potencial redox muy positivo (1.27-1.33 V), llegando a ser un agente oxidante fuerte y muy inestable en presencia de compuestos donores de electrones [14, 15].

En la Figura 1, se muestra el diagrama de Pourbaix de las especies cromo en disolución, teniendo en cuenta disoluciones acuosas diluidas en ausencia de cualquier agente complejante y sin hacer consideraciones cinéticas [16].

Analizando el equilibrio redox entre los iones Cr(III) y Cr(VI) , las variables que influyen principalmente para que predomine una especie u otra termodinámicamente son el pH, la concentración y el potencial. La mayoría de los compuestos de Cr(III) son solubles en disoluciones acuosas solo a valores de $\text{pH} \leq 5.0$, por encima de valores de pH (5-6) se producen los hidróxidos de Cr(III) (Figura 1) [16].

En el aire el Cr(III)/Cr(VI) están presentes en forma de aerosoles y pueden mantenerse en circulación por largos periodos de tiempo si presentan un diámetro menor a 10 μm . Estos contaminantes se remueven de la atmósfera por las precipitaciones atmosféricas [17].

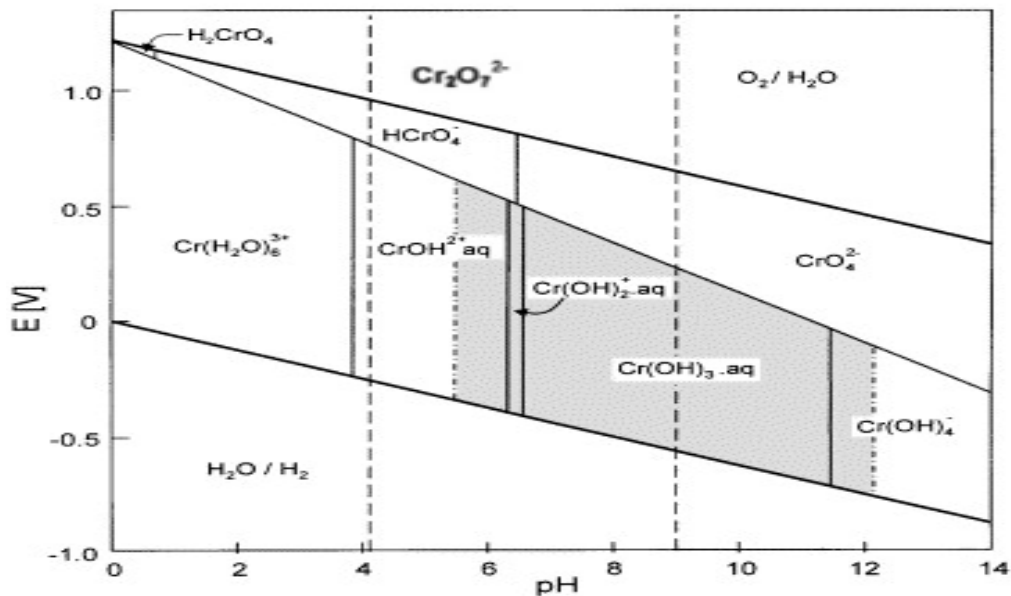


Figura 1. Diagrama E-pH (gráfica de Pourbaix) para los iones cromo [15, 16].

1.2.2.1. Cr(III)

El Cr(III) se encuentra en la cromita o ferrocromita (FeCr_2O_4). Es un ácido fuerte que posee una gran tendencia a formar complejos octaédricos hexacoordinados con una gran variedad de ligandos como agua, amonio, urea, etilendiamina y otros ligandos orgánicos con oxígeno, nitrógeno o azufre [18].

La reacción de complejación entre el Cr(III) con ligandos distintos al OH^- , aumenta su solubilidad, cuando los agentes ligantes son moléculas discretas o iones. Si los ligandos son sistemas macromoleculares como los ácidos húmicos, los complejos de Cr(III) se encuentran inmovilizados. En la Figura 2 se muestra la distribución de las especies Cr(III). Bajo condiciones redox, en ausencia de ligandos macromoleculares y pH de sistemas naturales, se puede extraer el cromo de la disolución mediante la formación de un precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o con la ayuda de Fe(III) para formar $(\text{Cr}_n\text{Fe}_{1-n})(\text{OH})_3$ [19].

El potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) es suficientemente alto para que pocos agentes oxidantes naturales oxiden el Cr(III) a Cr(VI). En el medio ambiente la oxidación del Cr(III) por el oxígeno disuelto es despreciable, solo se lleva a cabo en presencia de óxidos de manganeso [19].

Los procesos fisicoquímicos de los cuales dependen los compuestos de Cr(III) para estar presentes en el medio ambiente son: la hidrólisis, la complejación, las reacciones redox, la adsorción, etc. El Cr(III) puede existir en su forma hexa-acuocomplejo (3+), cuando no hay especies OH^- .

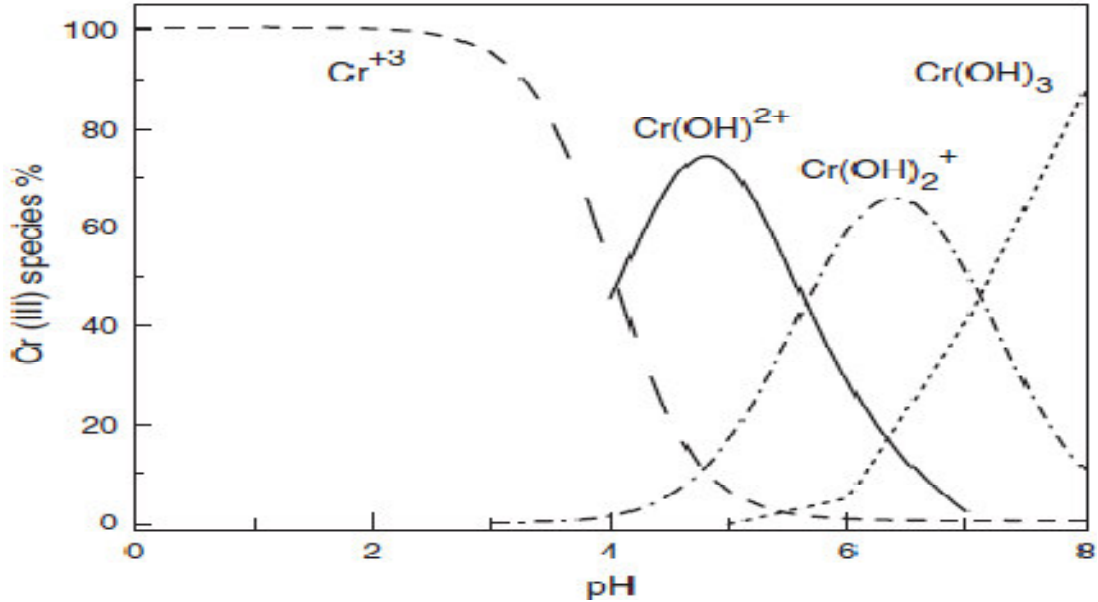
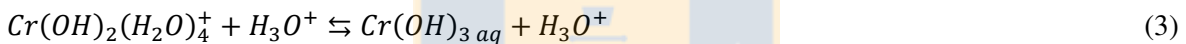
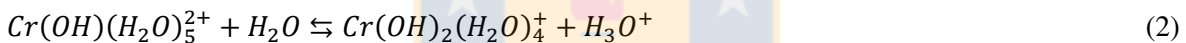


Figura 2. Diagrama de la distribución de las especies Cr(III) en función del pH [20].

Las siguientes ecuaciones químicas expresan la formación de los complejos de Cr(III):



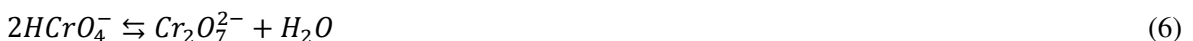
En aguas naturales, las condiciones de pH promueven el dominio de las especies $Cr(OH)_2(H_2O)_4^+$, $Cr(OH)_2^+$ y $Cr(OH)_3_{aq}$. A pH 5.5, el Cr(III) precipita como $Cr(OH)_3$ [19].

1.2.2.2. Cr(VI)

El Cr(VI) se encuentra en cantidades pequeñas en la crocoita ($PbCrO_4$) y en nivel de trazas en las esmeraldas y rubíes [18]. La proporción de las distintas especies de Cr(VI) depende de la concentración y del pH. En la Figura 3, se muestra el diagrama de Pourbaix para las especies de Cr(VI) distribuidas por el valor de pH y la concentración en la disolución.

El H_2CrO_4 , es un ácido fuerte que a $pH > 1$ se disocia en sus distintas formas desprotonadas como por ejemplo: a valores de pH entre 1-6, y dependiendo de la concentración predominan las especies $HCrO_4^-$ y el dímero de color naranja $Cr_2O_7^{2-}$, (Figura 3). A pH por encima de 6 predomina completamente la especie CrO_4^{2-} [19].

Las reacciones de equilibrio que se producen entre las especies Cr(VI) dependiendo de la concentración y del pH se muestran a continuación: [16, 19]



Las especies de Cr(VI) que predominan en las aguas naturales son HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} ; formando parte de muchos compuestos solubles con gran cantidad de movilidad en el medio ambiente. Sin embargo, los oxoaniones de Cr(VI) se reducen con gran facilidad a su forma trivalente en presencia de materia orgánica o especies inorgánicas reductoras que se encuentran en suelos, aguas o en la atmosfera [21].

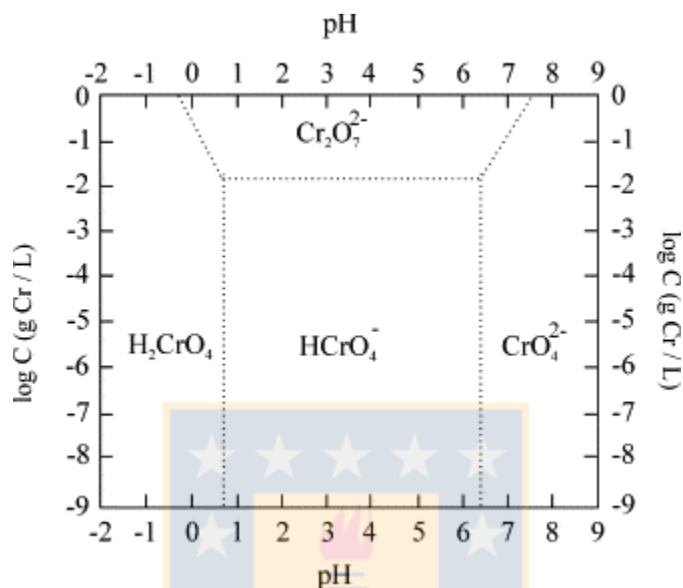


Figura 3. Diagrama de dominios relativos de las especies predominantes de Cr(VI) a 25°C [22].

La contaminación ambiental derivada de los subproductos del cromo se ha convertido en una inquietud importante debido a las emisiones industriales continuas y a la presencia de sitios altamente contaminados en las cercanías de las áreas residenciales [23]. En general, niveles elevados de cromo en muestras biológicas y no biológicas incrementaron debido al auge industrial del cromo [24].

1.2.3. Toxicidad y efectos sobre la salud del ser humano

El Cr(III) es un elemento esencial relacionado con el metabolismo de la glucosa y los lípidos, proteínas y carbohidratos en los mamíferos. Sin embargo, en concentraciones elevadas puede producir alergias en la piel e incluso cáncer [25]. La deficiencia del Cr(III) en la dieta se relaciona con el incremento de factores de riesgo asociados con la diabetes y enfermedades cardiovasculares (elevada circulación de la insulina, glucosa, triglicéridos y colesterol total) [26]. De igual forma el Cr(III) en altas concentraciones y a nivel intracelular, puede alterar la replicación y transcripción del ADN causando efectos mutagénicos, puede reaccionar con grupos carboxilos y sulfidrilos de las enzimas causando una alteración tanto en la estructura como en la actividad enzimática [27].

El Cr(VI) es 100 veces más tóxico que el Cr(III), debido a su carácter oxidante y a su mayor solubilidad y movilidad en el medio ambiente [28]. También, presenta la capacidad de formar

radicales libres durante la reducción a Cr(III), proceso que se lleva dentro de las células (proceso de estrés oxidativo). La reducción intracelular del Cr(VI) por agentes reductores fisiológicos genera intermediarios reactivos como Cr(V) y especies reactivas del oxígeno las cuales inducen la toxicidad y la carcinogénesis [27].

Los efectos perjudiciales a nivel celular, la inhalación o el contacto con materiales que contienen Cr(VI) pueden causar perforaciones nasales, asma, bronquitis, inflamaciones de laringe o de hígado y en contacto con la piel produce alergias cutáneas, dermatitis o úlceras.

Los iones cromo pueden ingresar al cuerpo al inhalar aire, beber agua o al ingerir alimentos contaminados con el metal. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer clasificó al Cr(VI) en el grupo 1 (carcinogénico para humanos), al Cr⁰ y Cr(III) en el grupo 3 (no carcinogénico para humanos) [29].

Debido al efecto tóxico, mutagénico, carcinogénico y teratogénico del Cr(VI), la Organización Mundial de la Salud (OMS), limita la concentración de cromo total en el agua potable a 0.05 mg/L [29, 30]. Sin embargo, las industrias productoras y transformadoras del cromo introducen grandes cantidades del metal al medio ambiente, diversas dependencias gubernamentales han establecido diferentes lineamientos para obligar a estos sectores a mejorar sus procesos de manufactura, así como a realizar el tratamiento y disposición adecuada de los desechos tóxicos [31]. Por tal motivo, en la legislación de Chile, el decreto N° 609 de 1998, modificado en 2004 “*Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado*” exige una concentración máxima permisible para el cromo total en el agua de 0.1 mg/L, junto con las normas Nch 2952c-2004 y Nch2880-2004 sobre lodos, compost y residuos líquidos. De igual forma, en el decreto N° 90 de 2001 sobre “*Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales*”, de la misma normativa chilena exige 1 mg/L en la concentración de cromo total para los desechos líquidos.

Las emisiones de cromo a la atmósfera en forma de aerosoles provienen principalmente de la producción de ferrocromo, la fabricación de acero inoxidable, combustibles fósiles y en menor medida de los procesos de curtido de pieles, electro-plateado, incineración de basuras, manufactura del cemento y conservantes de madera. Se calcula que una tercera parte del cromo liberado a la atmósfera podría estar en su forma Cr(VI) [12].

La procedencia del cromo hacia las fuentes naturales acuosas se da a través de la erosión de las rocas, la deposición atmosférica y las precipitaciones. En los ríos y lagos la concentración de cromo se encuentra en promedio entre 0.5-100 nmol/L, y en el mar varía entre 0.1-16 nmol/L. En aguas naturales el cromo se encuentra en sus dos estados de oxidación más estables (Cr(III) y Cr(VI)).

Estas especies dependen de la reducción/oxidación ya sea química o fotoquímica, la precipitación/disolución y la adsorción/desorción [24].

En la Figura 4 se indica el ciclo que siguen los iones cromo en el suelo (ver la parte central de la Figura 4). El ciclo se compone de dos parte, la primera parte muestra la interacción del ciclo de oxidación con el ciclo de movimiento de los iones cromo de Cr(III) hacia Cr(VI) (ver la parte superior izquierda de la Figura 4). Se muestra como mediador oxidante a MnO_2 junto con el oxígeno. En la parte inferior derecha de la Figura 4, se muestra la interacción del ciclo de los iones cromo en interacción con el ciclo de reducción (reducción de Cr(VI) a Cr(III)), asistida por Fe(II) o S^{2-} .

El aumento local de la concentración de cromo en los ríos es producto de las emisiones descontroladas por las industrias metalúrgicas, químicas, de electro-recubrimiento (galvanizado), curtido o tinte, etc. Los efluentes industriales contienen cromo en una concentración y forma que depende del tipo de proceso industrial del que procedan. El Cr(VI) domina en aguas residuales procedentes de la industria metalúrgica, acabado metálico, refractaria, producción de pigmentos, etc. Mientras que el Cr(III) aparece fundamentalmente en las corrientes de la industria de curtido, laminado decorativo y textil. En todos los casos, la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos, cambios de pH en los efluentes, etc., determinará que especie cromo dominará principalmente influyendo en la solubilidad, la adsorción y los procesos redox [12, 32].

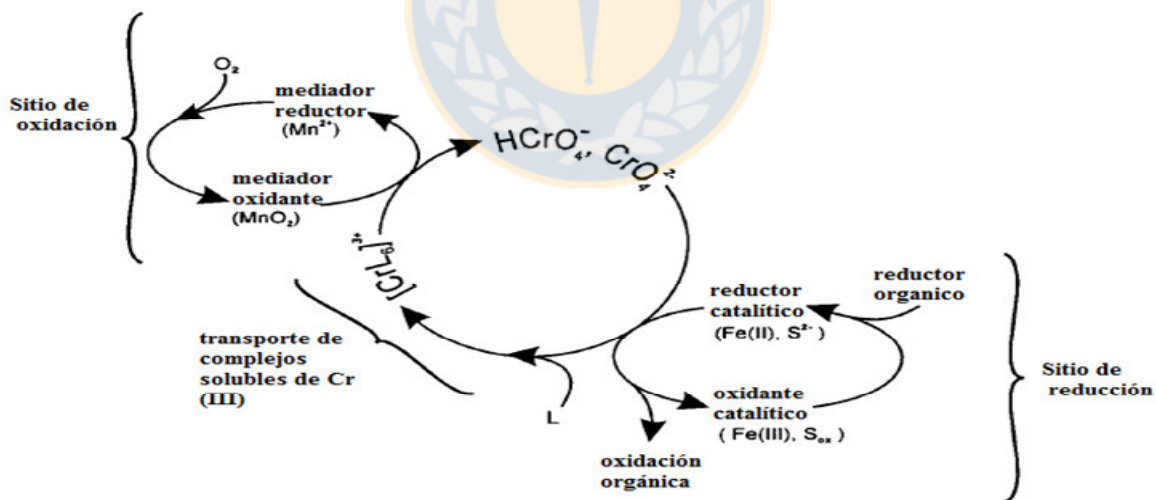


Figura 4. Ciclo de oxidación-reducción del cromo en el suelo [19].

1.2.4. Métodos de remoción de los iones cromo

Los tratamientos fisicoquímicos han sido los métodos empleados para remover y/o recuperar metales pesados de las corrientes de desecho ya sean domésticos e industriales, así como para remediar sitios contaminados. Algunos de los métodos que se emplean para la remoción de los iones cromo en disoluciones acuosas son:

Reducción-precipitación. Es el tratamiento fisicoquímico más empleado para los efluentes contaminados con Cr(VI), generalmente consta de dos etapas; en la primera, el Cr(VI) es reducido químicamente a Cr(III) usando sulfito o metabisulfito de sodio como agentes reductores, posteriormente, en la segunda etapa, el Cr(III) es precipitado como Cr(OH)₃ o Cr₂O₃ a pH 8.0. En la última etapa comúnmente se adiciona un agente coagulante/floculante para favorecer la precipitación del Cr(III). Sin embargo, este proceso supone un elevado gasto de reactivos necesarios para producir la reducción y la posterior precipitación, además es necesario monitorear los parámetros que afectan el proceso como el pH y el potencial de oxidación-reducción. Otra desventaja es la producción de lodos y la baja eficiencia cuando hay baja concentración del metal [33-35].

Reducción fotocatalítica. Para la reducción asistida por fotocatalisis de Cr(VI) se han empleado ácidos orgánicos con el grupo (-OH) en la posición α , en presencia del ion Fe(III) disuelto [36], además, se ha empleado el óxido de titanio (TiO₂), en presencia de compuestos orgánicos [37, 38]. Otros semiconductores sobre los que existen referencias son algunos colorantes orgánicos o complejos metálicos [39-41].

Las principales desventajas de esta técnica es que los agentes reductores utilizados son muy tóxicos, se generan grandes cantidades de lodo químico que requiere ser concentrado y posteriormente dispuesto de forma adecuada además, la concentración de Cr(VI) residual de los efluentes tratados es superior a los límites máximos permitidos por la legislación ambiental [42, 43].

En la última década se han propuesto metodologías y procesos más amigables con el medio ambiente, otorgando la posibilidad de la recuperación y reutilización de las especies de cromo. Dentro de estos procesos se encuentran las técnicas que emplean la separación por membranas, el intercambio iónico, procesos biológicos y la adsorción con diferentes materiales [21, 44-46].

Procesos biológicos. Algunos de los procesos biotecnológicos para la remoción de metales están relacionados con el metabolismo celular. La bioacumulación, la oxidación o reducción de metales y la precipitación extracelular de complejos metálicos insolubles son ejemplos de este tipo de procesos.

Para la remoción de iones Cr(VI) de suelos y aguas se ha estudiado la acumulación en cultivo continuo por la microalga *Scenedesmus incrassatulus* [47]. De igual manera se ha empleado la planta acuática *Eichornia crassipes* y el mesquite en la remoción de Cr(VI) y acumulándolo en su forma Cr(III) [48, 49]. La reducción de Cr(VI) a Cr(III) se ha reportado en estudios que emplearon bacterias, levaduras y hongos filamentosos en condiciones aeróbicas y anaeróbicas [50, 51]. Sin embargo, la mayoría de los microorganismos reportados solo son capaces de reducir concentraciones bajas de Cr(VI) [52].

Adsorción. Se han estudiado distintas clases de carbones comerciales sintéticos para la adsorción de iones Cr(III) y Cr(VI) [21], de los cuales se han obtenido valores de adsorción variables. La capacidad de adsorción depende del carbón de partida como del tratamiento de activación superficial y de las condiciones experimentales. Se han empleado como adsorbentes de Cr(VI) cenizas procedentes de la industria azucarera [53], lodos de la industria del vino [54], para adsorber Cr(III), lodos procedentes de destilerías [55], lignina subproducto de la industria papelera [56, 57]. Las hidrotalcitas se han usado para eliminar los iones cromo y han demostrado ser buenos materiales adsorbentes e intercambiadores iónicos de Cr(VI) [58]. Se ha estudiado la estevensita en la adsorción de Cr(VI), y se ha propuesto un mecanismo de una etapa de reducción y luego la adsorción de Cr(III) sobre la estevensita cargada negativamente [59]. También, se ha usado la bauxita para eliminar Cr(VI), óxido de aluminio para eliminar Cr(III) y óxido de titanio para ambas especies [21].

Resinas de intercambio iónico. En el tratamiento de disoluciones contaminadas con Cr(III), se emplean resinas de polímeros acrílicos, 1,4-divinilbenceno o estireno-co-1,4-divinilbenceno [60], con grupos funcionales carboxilatos y sulfonatos con H^+ como contraion. El porcentaje de eliminación de Cr(III) superan el 90% [61]. Algunos ejemplos de resinas comerciales empleadas en la remoción de Cr(III) son Lewatit S100 o la Chelex 100 [62, 63].

Para la remoción de los iones Cr(VI), las resinas débilmente básicas son las más adecuadas si se trata de un efluente ácido, por otra parte las resinas fuertemente básicas o catiónicas tienen la capacidad de eliminar el Cr(VI) de la disolución en cualquier valor de pH [64]. Estudios de laboratorio han informado que se puede eliminar casi el 100% del ion Cr(VI) [45, 64, 65].

Algunas de las ventajas de las resinas son su elevada selectividad por aniones cromato [66], menor volumen de lodos de desecho y permite recuperar el metal para su reutilización [61]. Estos materiales poseen una alta capacidad teórica para remover iones específicos debido a su estructura y a los grupos funcionales bien definidos, pero en la práctica se requieren de tiempos de operación muy largos, debido a problemas de difusión [44]. Son materiales caros para ser usados en plantas piloto pequeñas, son vulnerables a la oxidación, se deterioran en presencia de los iones magnesio y calcio, etc. [7].

Métodos de separación por membranas. las técnicas empleadas más representativas son: osmosis inversa [67], ultrafiltración [68], nanofiltración [69], diálisis de Donnan [70, 71], electrólisis con membrana [72], y la electrodiálisis [73-75], técnica de retención en fase líquida asistida por polímeros (RFLP) [76], membranas (líquidas, emulsificantes y soportadas) [77-79], membranas cerámicas [80].

Algunos procesos de separación por membranas (ultrafiltración, nanofiltración, diálisis de Donnan

[70, 71], técnica de retención en fase líquida asistida por polímeros (RFLP), etc) tienden a ser bajos consumidores de energía en teoría, no así en la práctica operan mediante un mecanismo diferente a otros métodos de separación, por lo que presentan un perfil único de fortalezas y debilidades. En la mayoría de los casos el proceso de separación es a bajo coste, proporcionando productos más concentrados y con menos subproductos. La membrana es una nueva fase entre la fase de alimentación y la fase del producto, controlando la transferencia de materia entre ellas a través de un proceso cinético. Las membranas son selectivas porque permite el paso de algunos componentes mucho más rápido que a otros componentes.

Las principales desventajas del uso de esta tecnología es la no viabilidad para la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales porque las membranas son caras, no resisten ciertos compuestos químicos, condiciones de pH, ambientes biológicos, su vida media de operación es corta, con elevados costos de operación y mantenimiento [21].

Dentro de las tecnologías de membranas sobresale la diálisis de Donnan debido a que es un proceso económico que opera bajo el principio del equilibrio de Donnan.

1.3. Diálisis de Donnan

Es un proceso de intercambio iónico y hace parte de las tecnologías de membranas. El movimiento de los iones metálicos a través de las membranas está basado en el equilibrio de Donnan [81, 82]. Una membrana de intercambio iónico se coloca entre dos disoluciones o fases (alimentación y extracción). La membrana es permeable a los contra iones y excluye a los co-iones. El transporte de iones metálicos en una dirección es balanceado por los movimientos de los iones extractantes en contraflujo de la dirección de extracción [83].

El mecanismo básico de la diálisis de Donnan son las reacciones de intercambio iónico de los grupos funcionales (sitios fijos) de la red polimérica con los iones metálicos y/o los iones H^+ o OH^- [84, 85]. Sin embargo, cierta cantidad de las especies que han sido adsorbidas pueden difundir al sitio opuesto donde están concentrados los iones extractantes sin tener en cuenta la predicción estequiométrica del intercambio iónico o por un balance estricto de interdifusión de los iones. La fuerza de conducción para los iones que gobierna la diálisis de Donnan es el gradiente de concentración que se produce entre las dos fase líquidas que están separadas por la membrana funcional.

La alta concentración del agente de extracción promueve el bombeo de los iones metálicos de interés desde la fase de alimentación a la fase de extracción [84, 86-90]. En la Figura 5, se muestra la dinámica de la diálisis de Donnan empleando membranas comerciales.

La diálisis de Donnan aplicada en la recuperación y concentración de iones metálicos es una buena alternativa con respecto a la extracción con solvente y a la extracción en fase sólida usando resinas

de intercambio iónico. La principal desventaja de esta técnica de membrana es cuando se pretende separar iones de la misma valencia y de una naturaleza cercana [84].

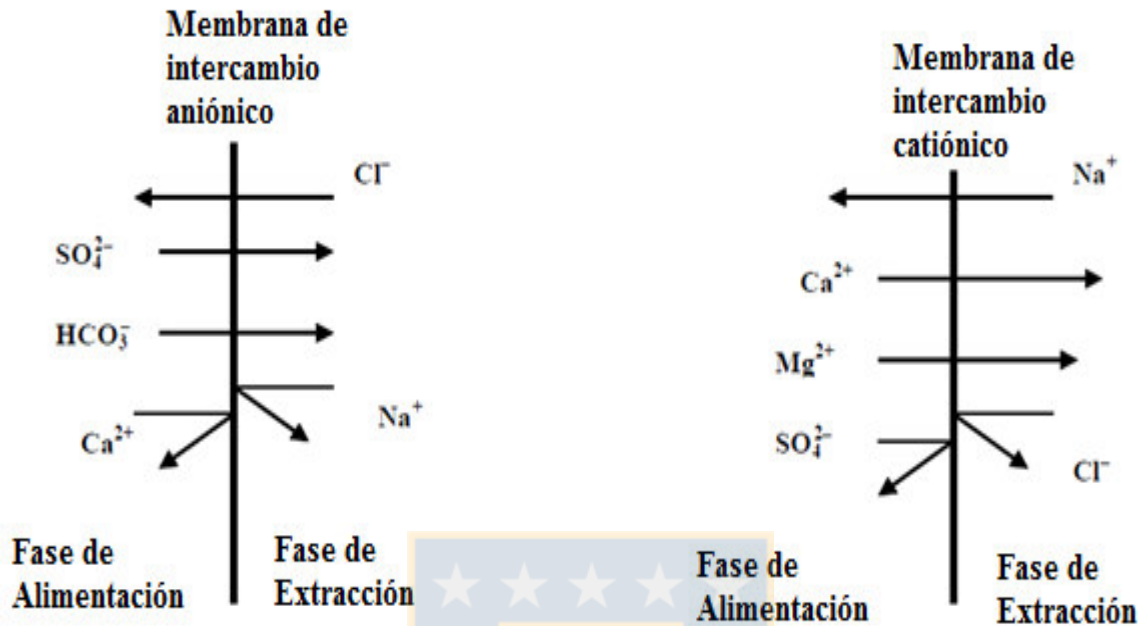


Figura 5. Representación de la diálisis de Donnan con membranas comerciales aniónica para la separación de iones sulfato y carbonato de iones calcio; y la membrana catiónica para la separación de los iones calcio y magnesio de los iones sulfato [91].

1.3.1. Equilibrio de Donnan

Como regla, la adsorción de un soluto es un fenómeno reversible, porque el soluto puede ser removido de los grupos funcionales cuando el material de intercambio iónico se lava con solvente puro. Los electrólitos fuertes están sujetos a fuerzas electrostáticas que surgen de los grupos funcionales cargados y contraiones que están presentes al interior de las membranas. En la Figura 5 se muestra una ilustración de una membrana que opera bajo el principio del equilibrio de Donnan.

El concepto del potencial de Donnan es específico para materiales de intercambio iónico. El potencial de Donnan afecta la distribución de los iones en la interfase membrana–disolución y el proceso de transferencia de masa entre las fases. De acuerdo al modelo de Donnan, solo pocos iones migran fuera de la fase de la membrana de intercambio y de la disolución de los alrededores y pueden crear un potencial eléctrico alto entre la membrana y la disolución de los alrededores.

Se establece un equilibrio entre los iones para nivelar las diferencias de concentración debido a la acción de un campo eléctrico. El principio de exclusión de Donnan es la única característica que limita la absorción de electrólitos en membranas de intercambio iónico [87, 92-94].

La expresión cuantitativa para el potencial de Donnan se puede obtener de las expresiones del potencial electroquímico (μ_i) para cada fase como sigue:

$$\mu_i^a = \mu_i^m \quad (7)$$

En la Tabla 1, se indica el significado de los símbolos usados en las ecuaciones matemáticas. Si se alcanza el equilibrio entre las fases, se cumple la ecuación 7, la cual se descompone en la ecuación 8.

$$\mu_{i,a}^0 + RT \ln a_{i,a} + z_i F \psi_a = \mu_{i,m}^0 + RT \ln a_{i,m} + z_i F \psi_m \quad (8)$$

Se puede suponer que:

$$\mu_{i,a}^0 = \mu_{i,m}^0 \quad (9)$$

Aplicando la ecuación 9 en la ecuación 8, y despejando la diferencia de los potenciales entre la fase de alimentación y la membrana se tiene:

$$\psi_a - \psi_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i,m}}{a_{i,a}} = \Delta \varphi_a \quad (10)$$

La ecuación 10 hace referencia al potencial de Donnan entre la fase de alimentación y la fase de la membrana.

El mismo procedimiento se realiza para la fase membrana y la fase extracción.

$$\mu_i^e = \mu_i^m \quad (11)$$

$$\mu_{i,e}^0 + RT \ln a_{i,e} + z_i F \psi_e = \mu_{i,m}^0 + RT \ln a_{i,m} + z_i F \psi_m \quad (12)$$

$$\mu_{i,e}^0 = \mu_{i,m}^0 \quad (13)$$

$$\psi_e - \psi_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i,m}}{a_{i,e}} = \Delta \varphi_e \quad (14)$$

De acuerdo a los estudios de Teorell, Meyer y Sievers [95, 96], la diferencia de potencial que se produce a través de la membrana de intercambio iónico se expresa con la ecuación 15

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_a + \Delta \varphi_{difusión} + \Delta \varphi_e \quad (15)$$

Y el potencial de Donnan corresponde a la ecuación 16

$$\Delta \varphi_D = \Delta \varphi_a + \Delta \varphi_e \quad (16)$$

Cuando el sistema completo está en equilibrio, el potencial de Donnan (ecuación 16) se hace cero y los potenciales de la fase de alimentación-fase membrana (ecuación 10) y de la fase de extracción-fase membrana (ecuación 14) se hacen iguales (ecuación 17) [86]:

$$\Delta \varphi_a = \Delta \varphi_e \quad (17)$$

De la ecuación 17, se obtiene una relación de las concentraciones para el ion *i* entre la fase de alimentación y la fase de extracción como se expresa en la ecuación 18:

$$\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i,m}}{a_{i,a}} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i,m}}{a_{i,e}} \quad (18)$$

Los coeficientes de actividad se aproximan a las concentraciones multiplicados por sus coeficientes de actividad como en la ecuación 19:

$$\left(\frac{\overline{C_{i,m}\gamma_{i,m}}}{\overline{C_{i,a}\gamma_{i,a}}}\right)^{1/z_i} = \left(\frac{\overline{C_{i,m}\gamma_{i,m}}}{\overline{C_{i,e}\gamma_{i,e}}}\right)^{1/z_i} \quad (19)$$

Se aplica la función exponencial en ambos lados de la ecuación 19, los coeficientes de actividad se aproximan a 1 y se obtiene la ecuación 20:

$$\left(\frac{C_{i,e}}{C_{i,a}}\right)^{1/z_i} = K \quad (20)$$

La ecuación 20 se cumple para cualquier ion presente en el sistema. La constante K hace referencia a la constante de distribución de una especie iónica, la cual se está distribuyendo entre dos disoluciones separadas por una membrana de intercambio iónico [91, 97-101].

Se han realizado investigaciones para concentrar y separar iones metálicos empleando la diálisis de Donnan tales como: separación de sulfatos y bicarbonatos con cloruro de sodio empleando membranas Neosepta AMX y AFN [102]. En la evaluación del transporte competitivo de los iones Ni^{2+} y Fe^{3+} , a través de membranas de polisulfona catiónica alcanzando un alto flujo para el ion Ni^{2+} [103], y de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} [104]. Para purificar y concentrar disoluciones diluidas (cianuros de oro, plata y cobre), empleando membranas de intercambio iónico comerciales AMV, ACS, RAI 5035, ADP y ADS, encontrándose un flujo alto para el oro debido a que este solo forma una única especie con el cianuro [105]. En la extracción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} con agente extractante NaCl usando las membranas comerciales Neosepta CMX y Selemion CMV, logrando una remoción entre el 80- 88% [91]; separación de los iones Ag^+ y Cu^+ empleando tiourea y la membrana catiónica comercial CMV [106].

La diálisis de Donnan también se ha empleado en la remoción de iones contaminantes nitrato, perclorato, bromuro y mercurio del agua potable empleando una membrana comercial Neosepta ACS [107]; recuperación de iones cobre y plata con extractante ácido nítrico y membranas comerciales de intercambio catiónico CMV Selemion y membrana textil ITF de intercambio catiónico [108]; recuperación de iones Al^{3+} , desde aguas residuales y lodos, empleando membranas comerciales de intercambio iónico Nafion 117 y Ionac 3470, alcanzando un 80% de recuperación [109].

De igual forma, se ha estudiado la aplicación de la diálisis de Donnan en sistemas de bioreactores tales como: en la remoción de arsénico y mercurio del agua potable empleando un bioreactor de membrana de intercambio iónico; usando membranas Nafion, Neosepta, Ionac, Selemion, Fumatech, Ionics [110]; eliminación de oxo-aniones nitrato y perclorato en aguas contaminadas de un bioreactor de membrana, usando una membrana comercial Neosepta ACS [111, 112].

La diálisis de Donnan ha sido empleada para la recuperación de los iones Cr(III) en la cual se han empleado membranas como: poli(2-fluoroanilina) soportado en PVDF con diferentes dopantes, la

cual se usó para separar los iones Cr(III) y Cu(II), donde se alcanzó una mayor permeación del Cu(II) en comparación al Cr(III) [113]; poli-N-etilanilina y poli-N-metilanilina soportada en PVDF [114]; membranas de polímero de inclusión (PIM) con extractante di(2-etilhexil) ácido fosfórico (DEHPA), para evaluar el transporte competitivo entre Cr(III)≈Cu(II)>Ni(II) [115], junto con Aliquat 336 [116]; recuperación simultánea de iones Cr(III) y Cr(VI) en un sistema de tres celdas empleando membranas comerciales CMX y AMX [117]; y usando la membrana comercial SB-6407 [118]. De igual manera se probaron las membranas Nafion 417 y Selemion CMT para la separación de Cr(III), y para el Cr(VI) la membrana Selemion AMT [119] y la membrana de polisulfonato ICE-450 para la remoción de Cr(III) [120].

En el caso de la remoción de los iones Cr(VI) se han empleado membranas tales como: comerciales de intercambio aniónico, determinándose el siguiente orden para la eficiencia de transporte SB-6407>AFN>ACM [121]; membrana de intercambio aniónico comercial Raipore R1030, con aplicaciones de detección óptica del Cr(VI) [122, 123]; eliminación de iones Cr(VI) en aguas de efluentes industriales y aguas superficiales empleando membranas compositas usando cloruro de metiltricaprilamonio (Aliquat 336) [124]; membranas Selemion AMV y Neosepta AFN, determinándose que la eliminación de Cr(VI) es dependiente de las reacciones de intercambio aniónico [125]; membranas con un polímero de inclusión (PIM), usando Aliquat 336 como agente de transporte [126]; Cyanex 923 soportado en una membrana de polisulfona, alcanzando un 99% de transporte de Cr(VI) a pH 1.0. [127, 128]; y membrana cerámica con un componente de intercambio iónico (xerogel de dióxido de zirconio hidratado) determinándose el coeficiente de difusión del Cr(VI) de $1.80 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [129].

Tabla 1. Significado de los símbolos representados en el modelo matemático.

Símbolo	Parámetro
k_m	Coefficiente de transferencia de masa
J_i	Flujo de los iones
ΔC_i	Gradiente de concentración
H	Fracción del área activa disponible
K	Coefficiente de partición o de distribución de los contraiones en la membrana
ε	Porosidad de la membrana
D_s	Coefficiente de difusión
τ	Tortuosidad de las membranas
δ	Espesor de la membrana (m)
C_i^a	Concentración de las especies cromo en la fase de alimentación (mol/L)
C_i^e	Concentración de las especies cromo en la fase de extracción (mol/L)
$V_{a,c}$	Volumen de la celda de alimentación (mL)
A_c	Área funcional de la membrana (m ²)
$C_{i,a}$	Concentración de los iones cromo en la celda de alimentación respecto al tiempo (mol/L)
t	Tiempo (minutos)
$C_{i,a}^0$	Concentración de los iones cromo en la celda de alimentación a tiempo cero (mol/L)
$C_{i,e}^0$	Concentración de los iones cromo en la celda de extracción a tiempo cero (mol/L)
$C_{i,e}$	Concentración de los iones cromo en la celda de extracción respecto al tiempo (mol/L)
$V_{e,c}$	Volumen de la celda de extracción (mL)
$n(t)$	Moles totales de los iones cromo
y	Ordenada
y_0	Intercepto de la curva con el eje x
A	Pendiente de la curva
R_0	Constante de proporcionalidad
$z_{i,+}, z_{i,-}$	Carga de los iones
w	Carga de los iones fijos de la membrana
\bar{C}_R	Concentración de los iones fijos en la membrana
$d\phi$	Potencial eléctrico
$\frac{dz}{\gamma_i^+, \gamma_i^-}$	Coefficientes de actividad de las especies con carga positiva y negativa
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura del sistema
F	Constante de Faraday
$\Delta\phi_a$	Diferencia del potencial eléctrico en la fase de alimentación
$\Delta\phi_e$	Diferencia del potencial eléctrico en la fase de extracción
$\Delta\phi_D$	Diferencia de potencial de Donnan
$\Delta\phi_{difusión}$	Diferencia de potencial producida por la difusión de electrolito
$\Delta\phi$	Diferencia de potencial eléctrico
$a_{i,e}$	Actividad iónica de la fase extracción
$a_{i,m}$	Actividad iónica de la fase membrana
$a_{i,a}$	Actividad iónica de la fase alimentación
ψ_e	Potencial eléctrico de la fase extracción
ψ_m	Potencial eléctrico de la fase membrana
ψ_a	Potencial eléctrico de la fase alimentación
μ_i^e	Potencial electroquímico de la fase extracción

μ_i^m	Potencial electroquímico de la fase membrana
μ_i^a	Potencial electroquímico de la fase alimentación
$\mu_{i,e}^0$	Potencial electroquímico estándar de la fase extracción
$\mu_{i,m}^0$	Potencial electroquímico estándar de la fase membrana
$\mu_{i,a}^0$	Potencial electroquímico estándar de la fase alimentación
σ^*	Densidad de carga eléctrica
ζ	Potencial electrocinético

1.4. Membranas poliméricas de intercambio iónico

La principal función de una membrana es actuar como barrera selectiva. Es decir, dejar pasar algunos componentes de la mezcla (permeado) y evitar el paso de otros (retenido). De esta forma la membrana puede ser definida como una región discontinua interpuesta entre dos corrientes. Por esta definición, una membrana puede ser gaseosa, líquida o sólida, o una combinación de éstas [130]. Las membranas de intercambio iónico han cobrado gran importancia en la 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.

Las membranas de intercambio iónico son, en general, redes de cadenas poliméricas que contienen grupos funcionales iónicos cargados fijos y contraiones móviles que contrarrestan la carga eléctrica de los grupos fijos.

Las membranas poliméricas de intercambio iónico pueden ser: membranas de intercambio aniónico, las cuales contienen grupos fijos cargados positivamente; membranas de intercambio catiónico, que contienen grupos fijos cargados negativamente.

En la Figura 6, se muestra un esquema de la estructura polimérica de una membrana de intercambio catiónico en la que se indican los grupos cargados negativamente fijos a la estructura y los iones móviles. Los cationes móviles se llaman contra-iones [86, 131], y los grupos negativos fijos están en equilibrio eléctrico con cationes móviles en los intersticios del polímero.

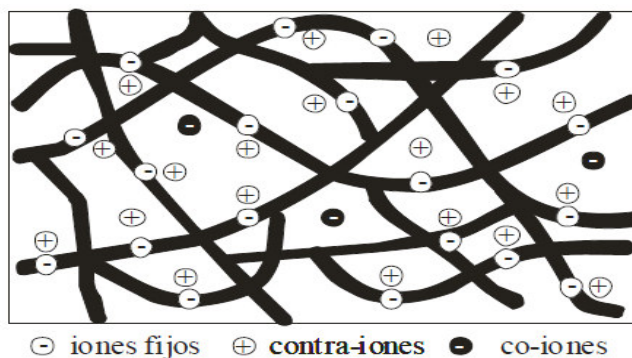


Figura 6. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio catiónico [86].

De igual forma se muestran algunos aniones móviles llamado co-iones, los cuales son excluidos

casi por completo de la matriz del polímero, porque su carga eléctrica es la misma que la de los grupos fijos (principio de exclusión de Donnan). Debido a la exclusión de los co-iones, una membrana de intercambio catiónico permite preferentemente la transferencia de cationes únicamente de un lado a otro del sistema.

Las propiedades más deseables para las membranas de intercambio son: alta permeabilidad a los contra-iones, pero impermeable a los co-iones; baja resistencia eléctrica bajo condiciones de operación con una alta conductividad iónica para disminuir los costos de consumo de energía (cuando se usa en electrodiálisis y electrolisis); buena estabilidad mecánica dimensionalmente, con buena resistencia a la presión y a la abrasión del flujo al que está sometida; buena estabilidad química como a las condiciones extremas de pH, temperatura y a los agentes oxidantes [86, 87].

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 reticulación mejora las propiedades mecánicas e incrementa la resistencia eléctrica en una membrana. Porque se forma una estructura polimérica compacta (formación de dominios) limitando la hidratación de la membrana iones provocando una disminución en el flujo iónico [86, 87, 131].

Por otro lado, una alta concentración de grupos fijos en la red 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 solvatare, otorgando propiedades de hidrofilia a la red polimérica. Una alta absorción de agua provoca un excesivo hinchamiento de la membrana, reflejado en una baja estabilidad mecánica y dimensional [86, 87, 131]. La permeabilidad de las membranas se incrementa aumentando la concentración de grupos fijos, y los co-iones serán repelidos por completo de la fase de la membrana, mientras que los contra-iones con una valencia alta y un radio de hidratación pequeño tendrán una mayor permeabilidad y retención en la membrana.

Con el propósito de mejorar las propiedades de estabilidad química en las membranas, se han empleado polímeros como el politetrafluoroetileno, cloruro de polivinilo y poliolefinas [132], los cuales han mostrado tener una gran resistencia a los ataques químicos [86].

En la mayoría de las membranas comerciales de intercambio iónico, la matriz consiste en polímeros hidrófobos como poliestireno, polietileno y polisulfona, donde los grupo fijos que aportan la carga funcional generalmente son: sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), carboxilato ($-\text{COO}^-$) y fosfonato ($-\text{PO}_3^{2-}$) en las membranas de intercambio catiónico; aminas primarias ($-\text{NH}_2$), aminas secundarias ($-\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$), aminas terciarias ($-\text{N}^+\text{HR}_2$) y amonio cuaternario ($-\text{N}^+\text{R}_3$) en las membranas de intercambio aniónico.

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 [86]:

Membranas homogéneas, en las cuales 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 [133].

Membranas heterogéneas, las cuales poseen distintos dominios macroscópicos de resina de intercambio iónico en la matriz de un polímero soporte sin carga. Pueden ser fabricadas por fundición y prensado de una resina de intercambio iónico y un polímero granular como cloruro de polivinilo.

Las membranas catiónicas que se fabrican a partir de polímeros de perfluorocarbonos por la copolimerización de tetrafluoroetileno con poliviniléter han presentado un importante desarrollo en los últimos años. La ruta de síntesis de estas membranas es compleja y fue desarrollada por la compañía DuPont de Nemours en 1962 bajo el nombre comercial de Nafion[®] [134]. Su estructura ha sido estudiada en gran detalle utilizando microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, calorimetría, infrarrojo y resonancia magnética nuclear [135].

De los resultados experimentales se ha concluido que las membranas Nafion[®], tienen una estructura compuesta de dos fases, una de ellas formada por politetrafluoroetileno cristalino y otra región amorfa de viniléter.

También, se han realizado estudios estructurales para las membranas aniónicas heterogéneas Neosepta[™], de la compañía Tokuyama Soda., Ltd., Tokio Japón, para la cual se ha propuesto un modelo de tres fases como se indica en la Figura 7, donde los contra-iones pueden difundir a través de la fase intersticial [136-139]. En una membrana el modelo de tres fases está conformado por: poros superficiales y canales en la estructura (fase intersticial), material polimérico para el intercambio iónico que recubre las paredes de los canales o poros (fase funcionalizada) y un polímero de soporte (inerte) que da la forma a la membrana (fase polimérica) (Figura 7).

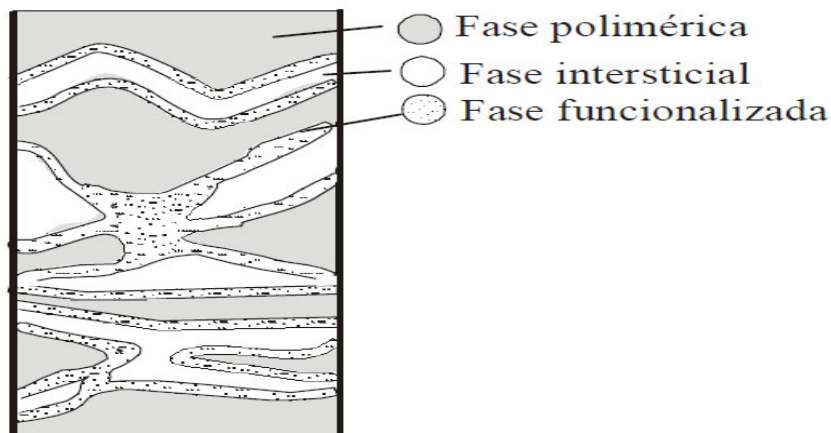


Figura 7. Modelo de tres fases para membranas aniónicas heterogéneas Neosepta™ [137].

1.5. Membranas de intercambio iónico basadas en redes interpoliméricas

De acuerdo a la IUPAC, una red interpolimérica se define “*como una estructura polimérica que comprende dos o más redes que están al menos parcialmente entrelazadas en una escala molecular, pero no unidos covalentemente entre sí y no se pueden separar a menos que se rompan los enlaces químicos. No es una red interpolimérica una mezcla de dos o más redes de polímeros preformados*” [6, 140-142].

De igual forma, la IUPAC ha definido a las redes semi-interpoliméricas de la siguiente manera “*una estructura polimérica que comprende dos o más redes reticuladas la cual esta penetrada a escala molecular por uno o varios polímeros lineales el cual no se retícula.*” Al igual que las redes interpoliméricas estos materiales presentan estabilidad dimensional debido a la miscibilidad forzada. El polímero lineal puede ser separado de la matriz reticulada sin la ruptura de enlaces químicos empleando un solvente adecuado [140, 143]. En la Figura 8 se ilustran las redes interpoliméricas y las semi-interpoliméricas.

Las principales características de las redes interpoliméricas y semi-interpoliméricas es que pueden combinar propiedades mecánicas y electroquímicas, llegando a ser muy similares a los materiales homogéneos y desarrollan una baja formación de micro-huecos en comparación con los materiales heterogéneos [144].

Generalmente, estos materiales están compuestos por una red de polímero hidrófobo con buenas propiedades térmicas, químicas y mecánicas y la segunda red de un polímero conductor para el caso del diseño de membranas de intercambio iónico [144, 145].

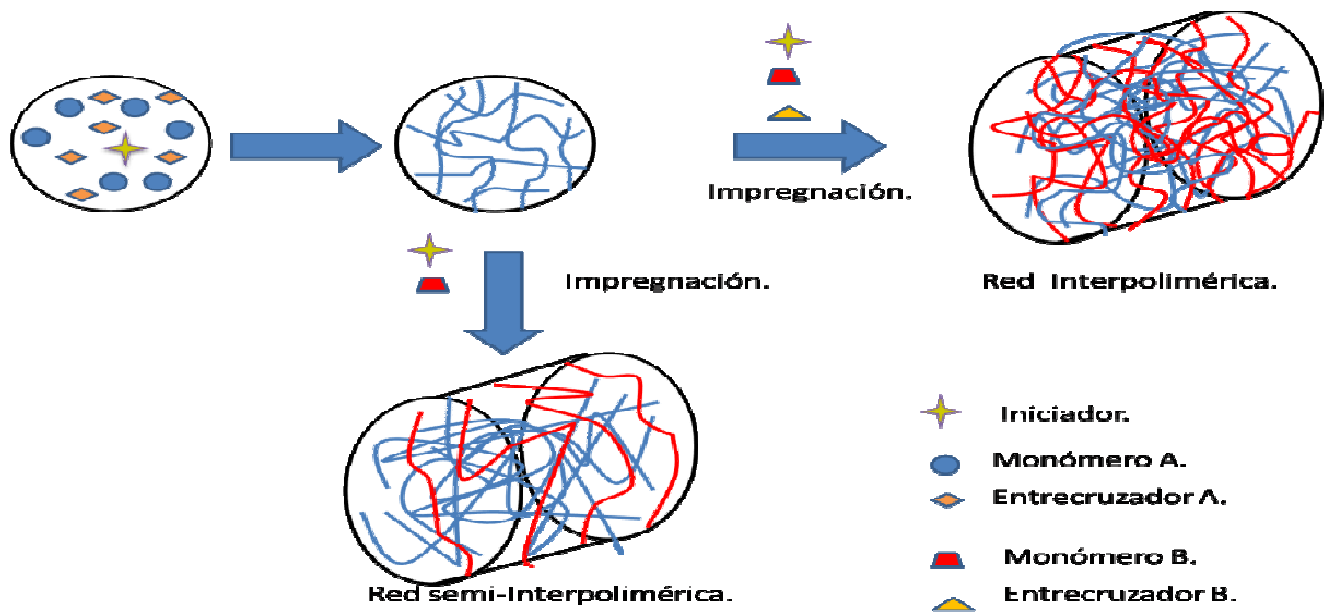


Figura 8. Representación esquemática de la red interpolimérica y de la semi-interpolimérica.

Las condiciones básicas para formar estos materiales son:

1. Las dos redes se sintetizan y/o se reticulan en presencia de ambas.
2. Los polímeros de las redes individuales presentan una cinética similar.
3. Las dos redes no pueden separarse fácilmente [141].

Las redes interpoliméricas se distinguen de mezclas de polímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto de acuerdo a las siguientes características: se pueden hinchar pero no disolver (cuando hay grupos funcionales iónicos que presentan solvatación se genera cambios dimensionales), y la fluencia de las redes está suprimida [141, 143-145].

Las dos vías de síntesis para preparar las redes interpoliméricas son [140]:

- A. Síntesis *in situ* en la cual los reactivos se mezclan antes de proceder a la polimerización o a reacciones de reticulación. La formación de las redes no necesariamente se inician al mismo tiempo. La Figura 9 A 1, muestra la formación de una red interpolimérica y la Figura 9 A 2, muestra la formación de una red semi-interpolimérica.
- B. Síntesis *secuencial*, se genera primero una red y luego esta se hincha o humecta con los precursores necesarios para la formación de la segunda red, la cual se forma al interior de la primera red. La morfología del material la controla la primera red. El rango de composición está limitado por la capacidad máxima de hinchamiento de la primera red. La Figura 9 B 3, muestra la formación de una red interpolimérica y la Figura 9 B 4, muestra la formación de una red semi-interpolimérica.

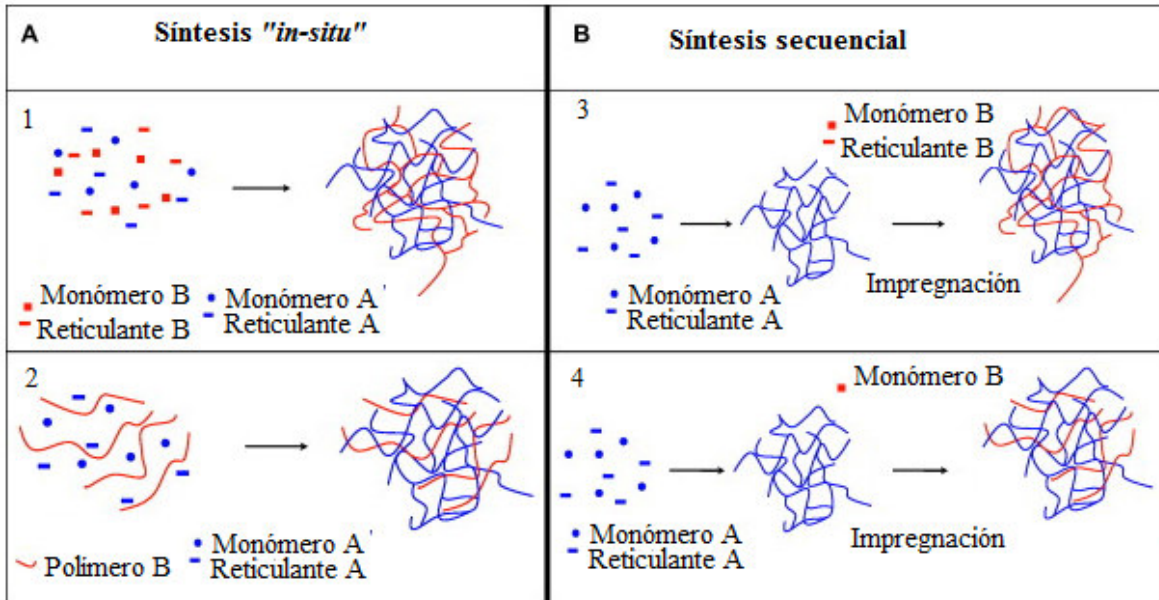


Figura 9. Representación esquemática de la síntesis *in situ* y la síntesis secuencial de las redes interpoliméricas y semi-interpoliméricas.

Las membranas de intercambio iónico comerciales con arquitectura de redes interpoliméricas RAI Research Corp., de USA y las membranas con marca comercial IPC e IPA desarrolladas por CSMCRI, Bhavnagar, India [144]. Algunas de las aplicaciones representativas de las membranas a base de redes interpoliméricas se describe a continuación.

Se han diseñado membranas de redes interpoliméricas para la pervaporación de disoluciones alcohol-agua a base de polivinil alcohol/poli(acrilonitrilo), usando glutaraldehído como reticulante, obteniendo un incremento en el factor de separación (α) y disminución en el flujo de permeado [146-148].

Para las celdas de combustibles se han diseñado membranas tales como: polivinil alcohol/poli(vinil alcohol-b-estireno ácido sulfónico), reticulada con glutaraldehído [149], poli(estireno ácido sulfónico)/polivinil alcohol que incrementa la conductividad de protones a temperatura ambiente y alta resistencia a la permeación de metanol [150], polivinil alcohol/poli(2-acrilamido-2-metil-1-propano ácido sulfónico) con alta conductividad protónica comparable a la membrana Nafion 117 [151, 152].

Además, para el mismo propósito se han probados membranas de polivinil alcohol/cloruro de poli(acrilamida-co-dialil dimetil amonio) con una baja permeabilidad de metanol y con buena estabilidad química [153], poli(ptalazinona éter sulfona cetona)/poli(ácido acrílico) y los resultados de conductividad de protones se comparan con la membrana Nafion [154].

De igual manera se han diseñado membranas de redes interpoliméricas tales como: por polivinil

alcohol/poli(4-vinilpiridina), probada en la retención de iones Hg(II) con buenos resultados y la membrana polivinil alcohol/poli(vinilimidazol) [155, 156].

Otros casos de estudios son, polivinil alcohol/poli(ácido acrílico) y polivinil alcohol/polietileneimina probadas en la retención de iones Cu(II), Cd(II), Pb(II) y Cr(III), con remoción eficiente a pH 5.0 [157-159]; y la membrana de polivinil alcohol/poli(alil amina), con potencial aplicación en la desalinización de agua salada [160].

Las membranas de poro lleno pueden ser consideradas como redes interpoliméricas o semi-interpoliméricas dependiendo si existe o no reticulación [140]. Las membranas de polipropileno microporoso con poro lleno han encontrado utilidad en la preparación de membranas de intercambio aniónico para la remoción de iones Cr(VI) (cloruro de poli(vinil bencilo), reticulado *in situ* con diamina 1,4-diazabicyclo [2.2. 2.] octano) [161]. En la preparación de membranas líquidas soportadas en los poros de membranas de polipropileno Celgard® 2500 para el transporte selectivo de Cr(VI) (Aliquat 336) [162].

Membranas de fibra hueca con poro lleno (poli(4-vinilpiridina)) para separar la mezcla MgCl₂, NaCl y Na₂SO₄ [163], remoción de iones borato a través de diálisis de Donnan empleando membranas macroporosas de polipropileno Celgard 2500 con injerto de cloruro de poli(3-acrilamidopropil)-trimetilamonio gel [164], o injerto de polietileneimina [165]. Y membranas de polipropileno microporosa modificadas por la formación de poli(4-vinilpiridina) gel en los poros para separar HCl/NaCl/MgCl₂, a través de la diálisis de difusión [166, 167].

Las membranas de poro lleno a base de polipropileno microporoso (Hoechst Celgard) han encontrado aplicación en la preparación de materiales sensibles a la temperatura y al pH, donde la red polimérica sensible a los cambios de temperatura y pH es un copolímero de poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico) [168].

1.6. Polipropileno

Las primeras investigaciones en el campo de los polímeros fueron realizadas con la finalidad de obtener materiales sintéticos no reactivos o inertes. Estos materiales fueron obtenidos por la polimerización de monómeros del tipo vinílicos (uno o más centros insaturados). Las características de los mismos están directamente relacionadas con las fuerzas interactuantes entre las macromoléculas con estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas. Si bien, en los últimos veinte años, ha continuado la producción de los plásticos con fines comerciales, en la actualidad ha crecido el interés por nuevos materiales con propiedades y aplicaciones que sean consecuencia de una estructura molecular definida [169].

Entre los polímeros sintéticos más estudiados se encuentra el polipropileno (PP), el cual fue descubierto a comienzos de la década de 1950 por Giulio Natta, quien logró la preparación de PP

usando los catalizadores que Ziegler había utilizado para la obtención del polietileno de alta densidad. Natta fue capaz de obtener y caracterizar a partir de estos mismos catalizadores PP isotáctico [170, 171]. El grado o índice de isotacticidad, está estrechamente relacionado con los métodos de síntesis de poliolefinas, las cuales permiten obtener materiales con diferentes esteroregularidad, conocido en el campo de los polímeros como tacticidad. Así, las cadenas de los polímeros formados por la sucesión regular de átomos de carbono con la misma configuración constituyen un polímero isotáctico (Figura 10 a), mientras que si existe alternabilidad en la configuración de los carbonos asimétricos, el polímero es sindiotáctico (Figura 10 b). Cuando no existe orden configuracional el polímero es atáctico (Figura 10 c) [171-173].

Uno de los inconvenientes del polipropileno isotáctico es su fragilidad a bajas temperaturas, lo que se manifiesta en una baja resistencia al impacto que pueden presentar ciertas piezas elaboradas con este material y en particular, cuando su uso involucra temperaturas alrededor de 0°C. La transición dúctil-frágil del PP suele ocurrir a temperaturas menores a la temperatura ambiente, debido a que su temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentran alrededor de 0°C, lo que puede producir serias limitaciones mecánicas en un amplio rango de aplicaciones [174].

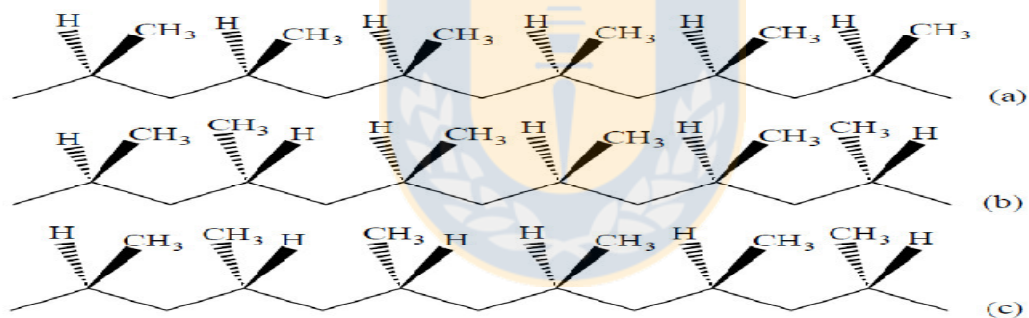


Figura 10. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno. a. isotáctico. b. sindiotáctico. c. atáctico.

El PP es uno de los polímeros más importantes ampliamente usado en varios campos industriales, y las membranas de PP son usadas en una variedad de aplicaciones industriales como por ejemplo: esterilización de bebidas y farmacéutica, tratamiento de aguas residuales, agua ultra pura en la industria de los semiconductores, desalinización de agua de mar, separación de electrodos en baterías secundarias, etc. Las membranas de PP son atractivas porque son baratas con estabilidad térmica, mecánica y química muy aceptable en aplicaciones comerciales [175].

Sin embargo, el PP como material base para membranas presenta ciertos inconvenientes y necesita ser sometido a procesos de modificación. La modificación de la superficie del PP incluye: (1) procesos de hidrofiliación con el propósito de mejorar la humectación por disoluciones acuosas;

(2) en las aplicaciones biológicas es necesario la formación de superficies biocompatibles; diseños de superficies no desnaturalizados para la inmovilización de las enzimas y receptores de células [176]; en el diseño de sensores para medir la humedad ambiental [177], sensores de temperatura empleando N-isopropil acrilamida [178] y como base para membranas de poro lleno con geles funcionales como el poli(2-acrilamido-2-metilpropano ácido sulfónico) [179] y en la preparación de membranas sensibles a estímulos generadoras de respuestas [180].

Algunos trabajos representativos basados en la modificación de membranas macroporosas de polipropileno son por ejemplo: la mejora de las propiedades *antifouling* en membranas de fibras huecas macroporosas de polipropileno, con tratamiento superficial con plasma de CO₂ y usadas en un bioreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales. El PP después del tratamiento con plasma CO₂ mostró mejores propiedades de limpieza en comparación a las membranas sin modificar [181]. También, se ha empleado plasma de NH₃, para mejorar las propiedades *antifouling* de las membranas de polipropileno [182].

De igual forma, se ha usado plasma para modificar membranas porosas Celgard 2400 y 2500, para injertar y polimerizar N,N-dimetilaminoetil metacrilato [183, 184] y como membranas capilares para procesos de destilación [185]. Se han diseñado membranas macroporosas a base de PP modificadas con polietilenglicol y la polimerización de poli(ácido acrílico) y se evaluó las propiedades *antifouling* [186]. De igual manera se han realizado estudios donde se emplea el ácido acrílico, el cual se injerta y se polimeriza en sustratos de polipropileno [187, 188].

También, se ha empleado un método plasma de baja temperatura para tratar membranas de polipropileno y luego humectadas con ácido acrílico y alilamina, para ser evaluadas en la absorción y eliminación de albúmina de suero bovino [189]. Se ha empleado, para la modificación de membranas porosas de polipropileno rayos γ , para inducir el injerto y polimerización de un monómero hidrófilo como el 2-hidroxietil metacrilato, evaluado en la absorción de albumina de suero bovino [190, 191].

La hidrofilia de la superficie de membranas de polipropileno microporoso se puede mejorar de forma significativa y duradera al tratar el sustrato con un plasma de barrera dieléctrica para luego generar una reticulación interfacial de polietileneimina. De esta manera se puede mejorar la filtración de proteínas y disminuir el *fouling* [192]. Se ha usado poli(N-vinil-2-pirrolidona) para modificar la superficie de membranas de polipropileno para microfiltración, empleando un método plasma para inmovilizar poli(N-vinil-2-pirrolidona) en la superficie. Estas membranas se emplean para la permeación de albúmina y suero bovino mostrando ser eficientes [193].

Soportes microporosos de polipropileno han servido como base para mejorar las propiedades antibacterianas, hidrofilia, alta tasa de *antifouling* y rechazo, al ser tratada con humectación e injerto

de la mezcla polivinil alcohol/4-vinil piridina [194], también con para llevar a cabo el mismo propósito anterior se ha injertado polisulfobetaina metacrilato [195]. Además se han probado membranas macroporosas de fibras huecas PP (Separation Products Division, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, NC, USA) en la separación de mezclas de agua cloroformo, determinando las propiedades de transferencia de masa [196].

Se han empleado membranas macroporosas de PP (Celgard® 2500) en la preparación de membranas líquidas soportadas (transportadores Aliquat 336, tri-n-butil fosfato,) en la extracción de iones Cr(VI). El principal inconveniente es la pobre estabilidad durante el tiempo (difusión del solvente y Aliquat 336 hacia las fases de alimentación y extracción) y no es posible aplicarla industrialmente [78, 162].

También, se han preparado membranas de intercambio aniónico con poro lleno para la separación de iones Cr(VI) a través de la diálisis de Donnan. Estas membranas fueron preparadas por la polimerización *in-situ* de cloruro de poli(vinil bencilo) y luego reticulado con diazabicyclo[2.2.2]octano. La permeabilidad del ion Cr(VI) de la membrana de poro lleno se compara con los valores obtenidos empleando membranas líquidas soportadas y de polímero de inclusión. La permeabilidad del Cr(VI) usando la membrana de poro lleno es igual al valor de la membrana líquida soportada y mayor a la de polímero de inclusión a pH 2.0, mientras que a pH 8.0, presenta el mayor valor [161].

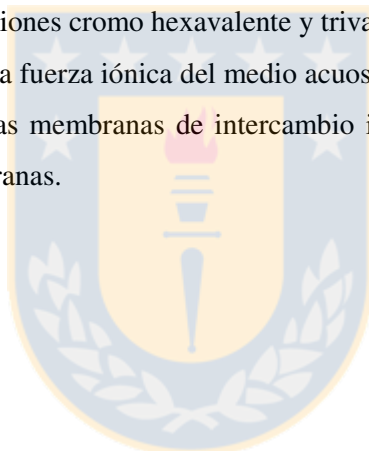
Los soportes de PP son atractivos porque proporcionan resistencia mecánica y contención a la red interpolimérica mitigando el impacto de las fuerzas osmóticas, sin embargo los soportes de PP son difíciles de modificar debido a su alta hidrofobicidad [197]. Como alternativa en esta tesis se plantea realizar un tratamiento al soporte de PP para disminuir la hidrofobicidad y luego proceder a la polimerización y el entrecruzamiento de diferentes monómeros funcionales (catiónico, aniónico, ácido débil y N-metil-D-glucamina) dentro del soporte de PP.

En esta tesis se realizaron estudios de transporte de los iones Cr(III) y Cr(VI) con diferentes membranas interpoliméricas de intercambio iónico con soporte de polipropileno isotáctico, con la finalidad de seleccionar las membranas que exhibieran las mejores características de remoción de los iones metálicos bajo el principio de la diálisis de Donnan.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

- ◆ La polimerización *in situ* de monómeros con grupos de intercambio iónico o grupos quelantes al interior de membranas de polipropileno isotáctico podría producir polielectrólitos o polímeros quelantes con bajo grado de ramificación y un material de membrana más homogéneo.
- ◆ La concentración del agente de entrecruzamiento y la cantidad de inyecciones son factores que podrían influir de manera directa en la incorporación, la estabilidad del polímero funcional en las redes interpoliméricas y en la hidrofilia de las membranas.
- ◆ Las membranas interpoliméricas de intercambio iónico con soporte de polipropileno podrían ser materiales resistentes a las condiciones fisicoquímicas de las disoluciones de cromo hexavalente y trivalente facilitando a la técnica de diálisis de Donnan realizar una eficiente remoción de los iones cromo hexavalente y trivalente.
- ◆ Los cambios de pH y de la fuerza iónica del medio acuoso en el proceso de Diálisis podrían generar sensibilidad de las membranas de intercambio iónico afectando la eficiencia y la selectividad de las membranas.



2.2. OBJETIVOS

2.2.1. General

Sintetizar y caracterizar membranas de redes interpoliméricas, con capacidad de intercambio catión y anión selectivas, probadas en un sistema de Diálisis de Donnan para la remoción de iones cromo hexavalente y cromo trivalente.

2.2.1.1. Específicos

- ❖ Generar hidrofilia en la superficie de las fibras de polipropileno isotáctico que componen las membranas.
- ❖ Analizar la modificación de las membranas de polipropileno por la polimerización *in situ* de: poli(ácido acrílico) P(AA), poli(estireno-sulfonato de sodio) P(SSNa), cloruro de poli[(ar-vinilo bencil) trimetil amonio] P(CIVBTA) y poli(glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina) P(GMA-NMG) al interior de los poros.
- ❖ Analizar el efecto del cambio en la concentración del reticulante N,N'-Metilen-Bis-Acrilamida (MBA) para realizar la polimerización *in situ* de los diferentes polielectrólitos y así obtener membranas de redes interpoliméricas.
- ❖ Analizar el comportamiento electrocinético por medio del cambio en el potencial Zeta.
- ❖ Comparar las propiedades físicas y micro-estructurales de las membranas modificadas y sin modificar empleando las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplada a reflectancia total (ATR/FT-IR) y microscopia electrónica de barrido acoplado con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS).
- ❖ Examinar el cambio de las propiedades térmicas de las membranas modificadas mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- ❖ Analizar el comportamiento y los porcentajes de remoción del cromo hexavalente y/o cromo trivalente en el sistema de diálisis de Donnan empleando las membranas de intercambio iónico que poseen los polímeros P(CIVBTA), P(GMA-NMG), P(AA) y P(SSNa).

3. Parte experimental

3.1. Materiales y reactivos

Para desarrollar esta tesis doctoral se han empleado los siguientes reactivos químicos: cloruro de [4-(vinil bencil) trimetil amonio] (CIVBTA, Aldrich), N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBA, Aldrich), [4-vinil benceno sulfonato] de sodio (SSNa, Aldrich), persulfato de amonio (PSA, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Merck), N-metil-D-glucamina (NMG- Aldrich), ácido 2-acrilamido glicólico monohidratado (AGA, Aldrich), ácido 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico (AMPS, Aldrich), ácido acrílico (AA, Aldrich), glicidil metacrilato (GMA, Aldrich), y cloruro de [2-(acriloiloxi)etil]trimetil amonio (CIAETA, Aldrich), empleados para la síntesis de las redes interpoliméricas.

Otros reactivos para la modificación de la superficie son: glutaraldehído (Ga, Aldrich), Polivinil alcohol (PVA, Merck) 15 kDa, Polietilenimina (PEI, Aldrich) 15 kDa, divinilsulfona (Aldrich), poli(4-estireno sulfonato) de sodio (poli(SSNa), Aldrich) 200 kDa, etanol (Merck) y agua desionizada tipo I de Thermo Fisher scientific modelo TKA, ácido clorhídrico (HCl, Merck), ácido nítrico (HNO_3 , Merck) hidróxido de sodio (NaOH, Merck), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Merck), cloruro de sodio (NaCl), nitrato de sodio (NaNO_3 , Merck), y nitrato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, Merck).

Se emplearon en esta investigación como soporte, membranas macroporosas de polipropileno (MPP) (tamaño de poro de $0.6 \mu\text{m}$) AN06 Merck Millipore. El parámetro de comparación de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas fueron las membranas comerciales: membrana tipo Gv de PVDF hidrófilo (MGv) (tamaño de poro $0.22\text{-}\mu\text{m}$, Millipore Durapore) y la membrana tipo HVLP de PVDF hidrófilo (MHVLP) (tamaño de poro $0.45\text{-}\mu\text{m}$, Millipore Durapore).

pH/mV metro Modelo UB-10 Denver Instrument, conductímetro modelo inolab 720 WTW GmbH. Sistema de agitación y de calentamiento térmoregulado marca IKA RCT basic y horno microondas THOMAS, modelo TH-20DM. Celda de ultrafiltración (Amicon 8050) para la inyección a presión de la disolución reactiva dentro de los poros de las membranas de polipropileno (Figura 11). Reactor de placas de aluminio (Figura 12) para la polimerización térmica de radicales libres y un horno (Memert Equilab) como fuente de calor, liofilizador marca Perkin Elmer, modelo Vir Tis benchtop K.



Figura 11. Celda de ultrafiltración Amicon® 8050.

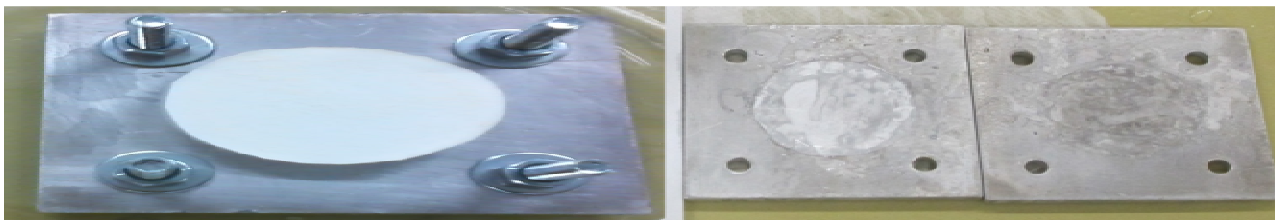


Figura 12. Reactor de placas de aluminio.

La concentración de los iones Cr(III) y Cr(VI) fue determinada por medio de un espectrofotómetro UV-visible Cary 300 scan Varian, de forma directa (Figura 13) [198, 199]. La concentración de los iones Cr(III) fue medida a 573 nm a pH 3.0 [198, 199]. A pH 3.0, la concentración de los iones Cr(VI) fue medida a una longitud de onda de 350 nm [198, 199] y a pH 9.0 fue determinada a 372 nm [198, 199]. El límite de detección para las especies Cr(VI) es 5µg/L empleando este método [198].

La concentración de los iones NO_3^- , fue determinada a una longitud de onda de 301 nm a pH 9.0 [198, 199]. La concentración de los iones permanganato MnO_4^- se determinó a una longitud de onda 525 nm a pH 3.0 y pH 9.0 [198, 199].

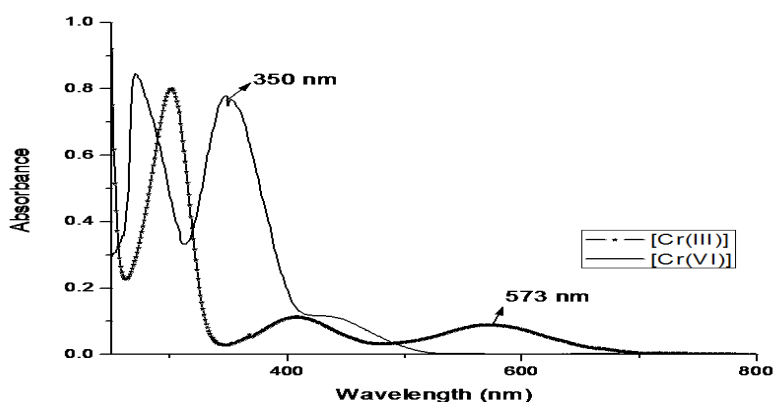


Figura 13. Longitud de onda de absorción características de los iones Cr(III) y Cr(VI).

Fue empleado el software Origin® Pro 8 como herramienta para realizar las gráficas de los perfiles de transporte. También, los iones Cr(VI) fueron determinados usando un equipo de absorción

atómica modelo Pin Aacle 900, marca Perkin Elmer. En el anexo 1, se indica la nomenclatura y la simbología.

Reactor plasma. Se ha empleado un reactor plasma (DBD) con descarga de barrera dieléctrica, variables ajustables: corriente, voltaje y la frecuencia. Este dispositivo fue construido por la empresa Dora Power systems, Polonia y usado para la activación superficial de soportes hidrofóbicos. En este trabajo se mantienen constante los siguientes parámetros: voltaje 20 kV, corrientes 5 mA, flujo de argón 60 L/h, pulso de tiempo 0.5 ms, ciclo de pulso 10 ms, tiempo de operación 1 min y la distancia entre los electrodos, 0.5 mm [165].

Preparación de las membranas. Las membranas macroporosas de polipropileno isotáctico se lavan con una disolución acuosa de etanol 50% peso-peso, eliminando trazas de contaminantes y humectando las fibras de la membrana.

Síntesis del monómero glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina (GMA-NMG). Este monómero fue obtenido siguiendo el método propuesto por Toledo y colaboradores [200]. Se prepara una disolución acuosa (0.83 mol/L) de N-metil-D-glucamina (NMG) en 60 mL de agua desionizada tipo I y se coloca en un balón de fondo redondo con tres cuellos (ver Figura 14). Luego, se adiciona lentamente 6.8 mL (50.0 mmol/L) de glicidil metacrilato (GMA) a la disolución de NMG y el sistema se agita vigorosamente. El proceso de reacción se realiza durante 5 horas a 70°C y se mantiene bajo reflujo de agua de refrigeración. Al final de la reacción solo una fase acuosa se observa. El proceso de purificación del monómero sintetizado es a través de lavados con dietiléter, donde en la fase acuosa esta el monómero GMA-NMG y en la fase orgánica el GMA que no reacciona.

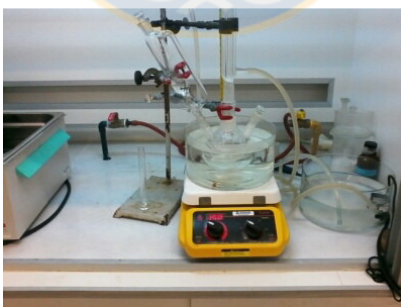


Figura 14. Síntesis del monómero glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina (GMA-NMG).

Polimerización. Las condiciones para realizar la polimerización *in situ* vía radicales libres dentro de los poros de las membranas de polipropileno son: 70°C y 24 horas de reacción. El agente iniciador de los radicales libres fue el persulfato de amonio (PSA) al 1 mol % de la concentración del monómero funcional [201].

3.2. Modificación de membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico

El proceso de modificación de las membranas de intercambio iónico con arquitectura de redes interpoliméricas se dividió en dos etapas.

3.2.1. Formación de las redes interpoliméricas a través de una inyección a presión

Se empleó una celda de filtración (Amicon®) con agitación y como medio de presión gas nitrógeno a 1 bar. Se preparó una disolución reactiva (monómero funcional (CIVBTA ó SSNa)), agente reticulante MBA y agente iniciador PSA) en 20 mL de agua, la cual se inyecta (10 mL) a través de la estructura de la membrana (método e inyección a presión). En la Tabla 2, se indica el diseño experimental para la formación de las redes funcionales en las membranas de polipropileno.

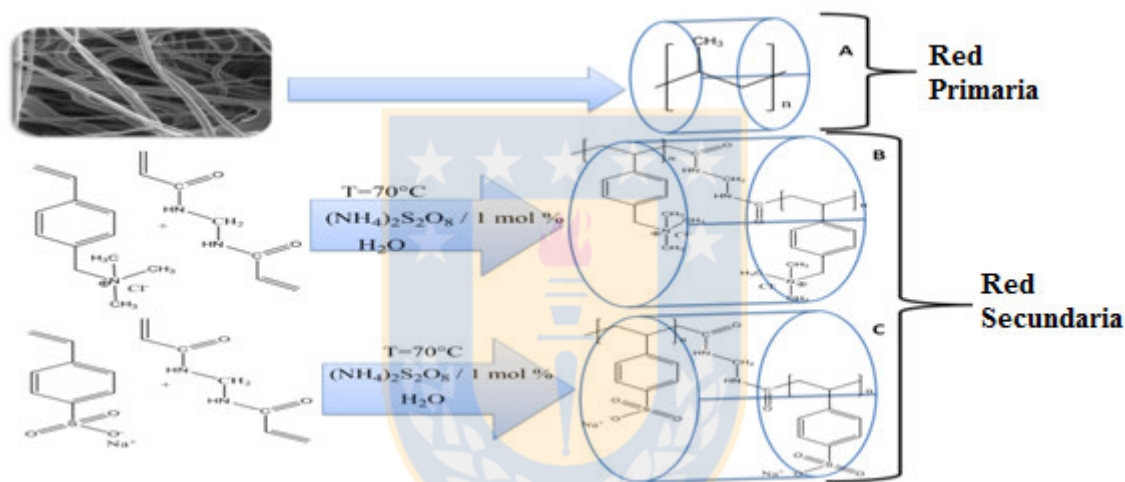


Figura 15. Esquema representativo de la formación de las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) al interior de las membranas de polipropileno isotáctico.

En la Figura 15, se muestra un esquema ilustrativo de la formación de las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) al interior de las membranas MPP. Fue diseñado un código de 6 caracteres para identificar las membranas modificadas con las redes.

Código de identificación. El primer carácter es la “M” que indica membrana; el segundo hace referencia a la concentración de los monómeros (CIVBTA o SSNa); el tercero es un número que se refiere a la cantidad de inyecciones de disolución reactiva; el cuarto indica el porcentaje de (MBA) usado para la membrana; el quinto carácter puede ser “P” indica la presencia de un polímero lineal (“P”, P(CIVBTA) o P(SSNa)), o “0” la ausencia del polímero lineal; y el sexto carácter indica el contra ion del grupo funcional en la membrana, el cual puede ser “Cl⁻ o Na⁺”.

Tabla 2. Diseño experimental para la síntesis de las redes de P(CIVBTA) y P(SSNa), con 1mol% de PSA.

Muestra	Monómero	[mol L ⁻¹] ×10 ⁻¹	Nº de inyecciones	MBA %	Activación plasma
M222%0Cl		2	2	2	---
M232%0Cl		2	3	2	---
M422%0Cl		4	2	2	---
M432%0Cl		4	3	2	---
M612%0Cl		6	1	2	---
M418%0Cl		4	1	8	---
M416%0Cl		4	1	6	---
M414%0Cl		4	1	4	---
M418%PCl		4	1	8	---
M416%PCl		4	1	6	---
M414%PCl		4	1	4	---
MplasmaCl		4	---	6	1
M412%0Na		4	1	2	---
M422%0Na		4	2	2	---
M432%0Na		4	3	2	---
M418%0Na		4	1	8	---
M416%0Na		4	1	6	---
M414%0Na		4	1	4	---
M418% PNa		4	1	8	---
M416% PNa		4	1	6	---
M414% PNa		4	1	4	---
MplasmaNa		4	---	6	1

3.2.2. Formación de las redes interpoliméricas asistida por un método de activación plasma de argón

La activación superficial en las fibras que componen las membranas se realizó empleando un reactor plasma con gas argón. El tratamiento se realizó por ambas caras de las membranas durante 1 minuto. Después, las membranas activadas se ponen en contacto con una disolución reactiva (CIVBTA o SSNa, MBA, y PSA) y por difusión se impregnan (Tabla 2). Se emplea un matraz Erlenmeyer para contener las membranas y la disolución reactiva bajo atmósfera inerte de gas argón. Las muestras que se producen con el proceso de activación plasma se identificaron como MplasmaCl y MplasmaNa.

Después del proceso de síntesis todas las muestras de membranas se lavan con agua para eliminar el material que no reaccionó, se congelan, se liofilizan durante 6 horas, se secan en un horno a 50°C y luego se almacenan en un desecador con sílica por 24 horas.

Proceso de formación de una capa superficial de polielectrolito reticulado. Las membranas con la red de P(CIVBTA): M432%0Cl, M612%0Cl, M416%0Cl, M416%PCl y MplasmaCl, fueron tratadas con una disolución acuosa 5% p/p de PEI 15 kDa. De la misma forma las membranas con la red de P(SSNa): M422%0Na y M414%PNa, fueron tratadas con una disolución acuosa 5% p/p de PVA 15 kDa. La humectación se lleva a cabo a temperatura ambiente por 12 horas. Las membranas humectadas con PEI luego se humectan con una disolución acuosa 5% p/p de glutaraldehído y las membranas humectadas con PVA se humectan con 1 mol/L de divinil sulfona y carbonato de sodio, a temperatura ambiente durante 12 horas. Luego, las membranas se lavan con abundante agua. Las muestras se secan en un horno a 50°C por 24 horas y luego se guardan en un desecador de sílica. Para identificar estas membranas al código antes descrito al final se adiciona PEI ó PVA.

3.2.3. Proceso de hidrofiliación a través de un injerto de polielectrolito en las fibras de polipropileno

Hidrofiliación. Se preparó una disolución acuosa a 1000 mg/L de PVA 15 kDa o PEI 15 kDa, y 1.5×10^{-1} mol/L de NaCl, para ser injertado en la superficie de las fibras PP. Esta disolución de polielectrolito junto con 1 mol % de PSA se inyecta en las membranas de polipropileno sin modificar y se hace pasar 10 mL. Las fibras de polipropileno que componen las membranas fueron recubiertas con una capa de polielectrolito hidrófilo (PVA o PEI) por procedimiento de injerto termoquímico [192, 202]. Las muestras son secadas en un horno a 60°C durante 12 horas luego, se lavan con abundante agua y se secan a 50°C en un horno por 6 horas. Se liofilizan por 6 horas, se secan en un desecador con sílica durante 24 horas [202, 203]. Estas membranas se identifican como MPVA y MPEI.

Formación de las redes interpoliméricas funcionales siguiendo un método de inyección a presión. En la Figura 16, se muestra el esquema de la formación de las membranas interpoliméricas funcionales. Se empleó una celda de filtración (Amicon®) con agitación y como medio de presión gas nitrógeno a 1 bar. En la Tabla 3, se indica el diseño experimental que se ha seguido para la formación de las redes interpoliméricas. Para este proceso solo se realiza una inyección a presión de la disolución reactiva.

Se hizo pasar a través de la membrana 10 mL de disolución reactiva (monómero funcional, agente reticulante MBA y agente iniciador de radicales PSA 1mol%) [201]. El código para identificar las muestras con las diferentes redes interpoliméricas consta de la letra M que hace referencia a membrana, P que se refiere a polímero y las siglas del monómero (CIVBTA, CIAETA, AA, SSNa, GA (ácido glicólico), MPS (metil-propil sulfonato), NMG (N-metil-D-glucamina).

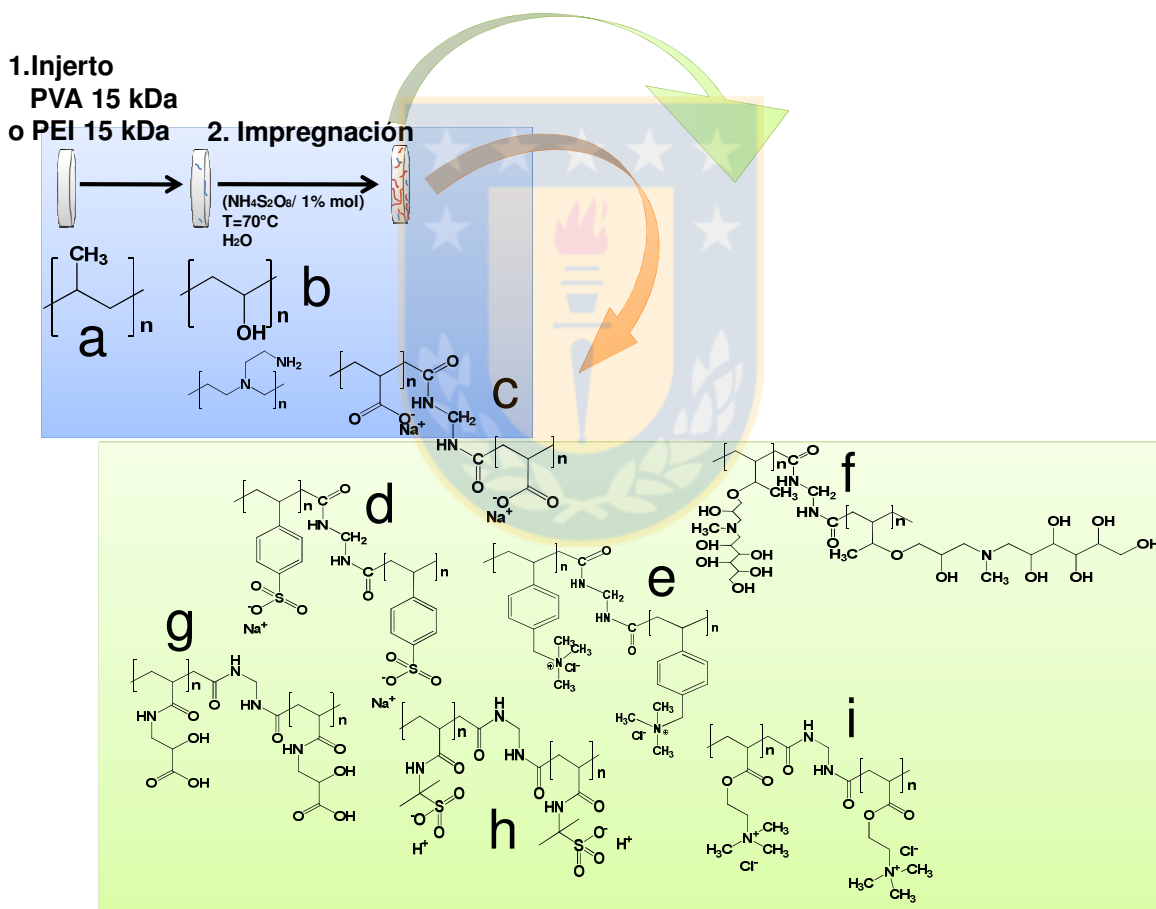


Figura 16. Esquema representativo del proceso de síntesis de las membranas con redes interpoliméricas funcionales. El primero paso es la hidrofiliización de las fibras de polipropileno por el injerto de PVA o PEI y el segundo paso es la impregnación de la membrana hidrófila a través de un proceso de inyección a presión. a. Polipropileno. b. PVA ó PEI. c. Red de P(AA). d. Red de P(SSNa). e. Red de P(CIVBTA). f. Red de P(GMA-NMG). g. Red de P(AGA). h. Red de P(AMPS). i. Red de P(CIAETA).

3.2.4. Preparación de las redes interpoliméricas copolímeros de N-metil-D-glucamina complejas

Las membranas de polipropileno se modifican inicialmente por el injerto termoquímico de PVA 15 kDa, a través de la inyección de una disolución de 1000 mg/L de PVA, 1.5×10^{-1} mol/L de NaCl y 1mol% de persulfato de amonio. Luego, del proceso de hidrofiliación las membranas son impregnadas con la disolución reactiva de los monómeros (N-metil-D-glucamina, monómero funcional, agente reticulante 8 mol% MBA y agente iniciador de radicales 1mol% PSA) por una inyección a 1 bar de presión una sola vez, en la Tabla 4, se indica el diseño experimental para las membranas copolímeros de N-metil-D-glucamina.



Tabla 3. Diseño experimental para la síntesis de las redes interpoliméricas funcionales dentro de los poros de las membranas de polipropileno soporte. La concentración de los monómeros funcionales fue 7×10^{-1} mol/L y 1 mol% de PSA.

Muestra	Mol [MBA] %	Clase
	6	
MPCIVBTA	10	
	15	Catiónica
	6	
MPCIAETA	10	
	15	
	6	
MPAA	10	
	15	Ácido débil
	6	
MPGA	10	
	15	
	6	
MPSSNa	10	
	15	Aniónica
	6	
MPMPS	10	
	15	
	6	
MPNMG	10	Quelante
	15	

Tabla 4. Diseño experimental para la preparación de las membranas con redes interpoliméricas de copolímeros de N-metil-D-glucamina, dentro de los poros de las membranas de polipropileno hidrófilas, usando 1 mol% de PSA y 8 mol% de MBA.

Muestra	[CIVBTA mol/L]	[AA mol/L]	[AMPS mol/L]	[GMA-NMG mol/L]	Clase
MP(CIVBTA-NMG)	0.5	---	---	0.20	Catiónico-quelante
MP(AA-NMG)	---	0.5	---	0.20	Ácido débil-quelante
MP(AMPS-NMG)	---	---	0.5	0.20	Aniónico-quelante
MP(NMG)8%	---	---	---	0.48	Quelante

3.3. Caracterización

3.3.1. Análisis de las propiedades fundamentales

Porcentaje del grado de modificación. Esta propiedad fue medida gravimétricamente. Se registra la masa (g) de las membranas de polipropileno sin modificar (membranas secas) y luego a estas membranas después del proceso de modificación por la formación de las redes interpoliméricas se registra la masa (g) nuevamente (membranas modificadas secas). El porcentaje del grado de modificación se determina por medio de la siguiente ecuación 21:

$$\%G_M = \left(\frac{P_f - P_0}{P_0} \right) \times 100\% \quad (21)$$

Donde, P_f y P_0 son las masas de las muestras después de la polimerización (membrana IPN seca) y de la membrana de polipropileno sin modificar respectivamente.

Capacidad de absorción de agua. Se registra la masa de las membranas modificadas (secas) y luego se humectan hasta el equilibrio de hinchamiento en agua destilada desionizada tipo I durante 24 horas, a temperatura ambiente. Luego, las muestras se toman del agua y se retira el exceso de agua con papel absorbente. Se registra la masa húmeda de las membranas modificadas tres veces (las membranas son materiales porosos). Las membranas se secan a 50°C por 2 horas y se elimina todo rastro de humedad con un desecador conectado al vacío durante 5 horas hasta obtener masa constante. El porcentaje de absorción de agua ($\%A_A$) se calcula por la ecuación 22:

$$\%A_A = \left(\frac{P_{hum} - P_{sec,f}}{P_{sec,0}} \right) \times 100\% \quad (22)$$

Donde P_{hum} , $P_{sec,f}$ y $P_{sec,0}$ son las masas de las muestras húmedas y secas después del proceso de

humectación, y secas en el tiempo cero de la prueba respectivamente. $\%A_A$ se ha calculado como gramos de agua por gramos de muestra (g/g).

Capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) y Cr(VI). Se determina la capacidad de los diferentes grupos funcionales para retener los iones Cr(III)/Cr(VI) usando un método batch. Las membranas son cortadas en piezas de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y se ponen en contacto con 10 mL de disolución iónica, durante 7 días. Las membranas modificadas con grupos funcionales aniónico (sulfonato, P(SSNa) y P(AMPS)) y ácido débil (ácido carboxílico, P(AA) y P(AGA)), se determina su afinidad hacia los iones Cr(III). Se emplea un disolución de $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ a pH 3.0, de nitrato de cromo (III). Las membranas modificadas con las redes con grupos funcionales catiónico (amonio cuaternario, P(CIVBTA) y P(CIAETA)) y N-metil-D-glucamina P(GMA-NMG), se determina su afinidad hacia los iones Cr(VI), empleando una disolución $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ a pH 3.0, de dicromato de potasio.

La concentración de los iones Cr(III) y Cr(VI) que quedaron en la disolución final se determinan a través de un método espectrofotométrico UV-visible y la capacidad de intercambio iónico se determina a través de la ecuación 23 [118, 204]:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_{eq,t})}{W_s} \times V \times 1000 \quad (23)$$

Donde C_0 [mmol/L] es la concentración de los iones cromo (Cr(III) o Cr(VI)) en el tiempo cero, $C_{eq,t}$ [mmol/L] es la concentración de los iones cromo (Cr(III) o Cr(VI)) en el equilibrio a tiempo infinito, V [L], es el volumen de la disolución y W_s , [g] es la masa de la muestra de membrana modificada.

Flujo volumétrico de agua a través de las membranas. La medición del tiempo requerido para que 50 mL de agua destilada desionizada pase a través de la estructura de las membranas modificadas, a presión de 1 bar manométrico constante en toda la prueba, celda de ultrafiltración (Amicon® Figura 17) y gas nitrógeno.

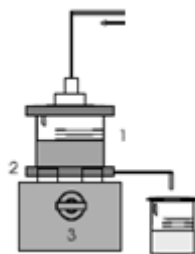


Figura 17. Sistema de ultrafiltración a presión de nitrógeno compuesto por: 1. Celda de ultrafiltración. 2. Membrana. 3. Agitador magnético.

3.3.2. Propiedades electrocinéticas

Cargas superficiales. Se determina el potencial zeta de las membranas modificadas a través de un

equipo Brookhaven ZetaPlus, con un sistema de electroforesis de partículas. Las muestras son cortadas en pedazos finos y sumergidos en una disolución 50 mmol/L de KCl, ajustadas a pH (3, 5, 7 y 9), en celdas cúbicas, el sistema es sonicado para homogenizar. Se emplea ácido clorhídrico e hidróxido de potasio para el ajuste de pH y agua desionizada tipo I. El potencial electrocinético (ζ) o cargas superficiales fue determinado en función de la movilidad iónica (μ_e), empleando la ecuación de Smoluchowski (ecuación 24):

$$\mu_e = \frac{\epsilon \times \zeta}{\eta} \quad (24)$$

donde μ_e , es la movilidad iónica electroforética [$(\mu \text{ s}^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm})$], ϵ es la permisividad del líquido [$\text{J V}^{-1}\text{m}^{-1}$], y ζ es el potencial zeta [mV] [205, 206]. El rango del potencial de trabajo del equipo para determinar el potencial zeta se encuentra desde 150 mV hasta -150 mV y frecuencia de referencia 250 Hz. La masa de las muestras analizadas no es reproducible ni se puede medir igual para todas las muestras.

Densidad de carga. Esta propiedad se calcula en función de los valores del potencial electrocinético (ζ). Se usa un equipo Brookhaven ZetaPlus, con un sistema de electroforesis de partículas. La densidad de carga (σ^*), se calcula a partir de la ecuación 25, para una geometría planar y una sal monovalente:

$$\sigma^* = (8 \times n_{\infty} \times \epsilon_0 \times \epsilon_w \times k \times T)^{1/2} \times \sinh\left(\frac{e \times \zeta}{2 \times k \times T}\right) \quad (25)$$

Para un solvente acuoso a 25°C se emplea la ecuación 26:

$$\sigma^* = \left[(7.331 \times 10^{-3} \times C)^{1/2} \times \sinh\left(\frac{\zeta}{51.39}\right)\right] \times \frac{1.0 \text{ \AA}^2}{(1.0 \times 10^{-10})^2} \quad (26)$$

donde C, es la concentración de la sal monovalente (NaCl) mol/L, ζ , es el potencial electrocinético y σ^* es la densidad de carga en [número de carga/ \AA^2], la ecuación 26 es la empleada en esta investigación [207] en el Anexo 4 se informan los valores determinados de la densidad de carga.

3.3.3. Caracterización micro-estructural y morfológica

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado a reflectancia total atenuada (ATR/FT-IR). Los espectros (ATR/IR) fueron obtenidos a través de un equipo IR-FT Nicolet, el cual está equipado con un detector de DTGS-KBr (Omic 5.2 Nicolet instrument Corp.). Las mediciones se han realizado en un rango de número de onda entre 400 cm^{-1} y 5000 cm^{-1} .

Microscopía Electrónica de Barrido acoplado con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS). Esta técnica se emplea para analizar los cambios en la morfología superficial, se emplea un microscopio JOEL modelo JSH 6380LV con energía de 20.000 KV. El instrumento para el EDS es Oxford-instruments modelo INCAx-sight.

3.3.4. Análisis de las propiedades térmicas

Análisis termo gravimétrico (TGA). Este se desarrolla empleando un equipo termobalanza TG209 modelo Iris F1®. Todos los experimentos se realizan bajo atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperatura entre 30°C y 550°C. Se emplea un flujo de 0.250 L/min de gas nitrógeno. Se emplean muestras de membrana de 5 a 10 mg y una cápsula de aluminio como referencia. Esta técnica se emplea para determinar la temperatura de descomposición de las membranas.

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC). Esta técnica fue desarrollada en un equipo Calorímetro de barrido diferencial DSC204 modelo Phoenix®. Todos los análisis se realizan bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en enfriamiento y en calentamiento, donde el rango de temperatura de trabajo se encuentra desde los 20°C hasta los 300°C. Se emplea un flujo de 0.250 L/min de gas nitrógeno. Se emplean muestras de membrana de 5 a 10 mg y una cápsula de aluminio como referencia. Esta técnica se emplea para determinar en las muestras la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y las entalpías.

3.3.5. Evaluación del transporte iónico

Diálisis de Donnan. En la Figura 18, se muestran las diferentes celdas de transporte que se han empleado para desarrollar este trabajo de investigación y evaluar las membranas modificadas bajo el principio del equilibrio de Donnan. El sistema está compuesto por dos celdas (fase de alimentación y fase de extracción), las cuales están separadas por la membrana modificada con las redes interpoliméricas. Cada celda tiene una capacidad de 100 mL y para realizar los ensayos se llenan con 50 mL.

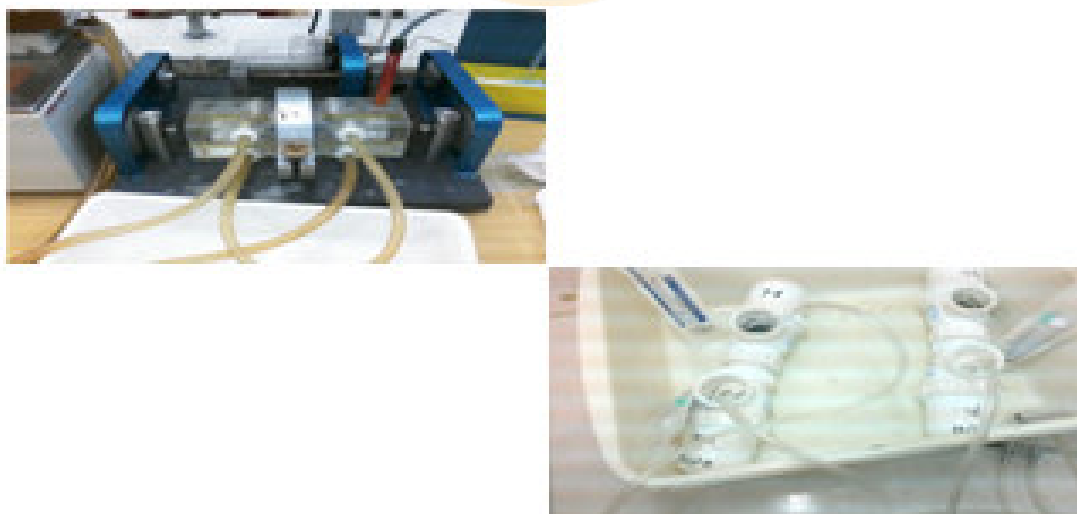


Figura 18. Celdas de difusión empleadas para realizar la diálisis de Donnan.

Evaluación de las membranas con redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) sintetizadas empleando una inyección a presión y asistida por un método de activación plasma de argón. Las membranas con la red de P(CIVBTA) y con la capa superficial de PEI reticulada se evalúan en su afinidad a los iones Cr(VI). En la Tabla 5 se indica las condiciones experimentales que se desarrolla en este paso. La celda de alimentación se llenó con una disolución de Cr(VI) a pH 3.0, o 9.0, mientras que en la cámara de extracción se llena con una disolución de 1 mol/L NaCl a pH 3.0, o 9.0. Cada 60 minutos se toma una muestra (3 mL) de la celda de extracción durante 18 a 24 horas (las muestras analizadas se devuelven a la celda de extracción). Un método de espectrofotometría UV-visible directo se usa para determinar la concentración de los iones Cr(VI) [198].

Las membranas con la red de P(SSNa) y la capa superficial de PVA reticulado se evalúan en su afinidad a los iones Cr(III). En la Tabla 5 se indica las condiciones experimentales. En la celda de alimentación se coloca una disolución ácida (diferentes pH ácidos) de iones Cr(III), y en la celda de extracción se coloca una disolución de HNO₃. Para otras condiciones experimentales, en la celda de extracción se coloca una disolución con una mezcla de 1 mol/L NaCl y 1×10⁻² mol/L HNO₃. Cada 60 minutos se toma una muestra (3 mL) de la celda de extracción durante 4 a 6 horas (las muestras analizadas se devuelven a la celda de extracción). Un método directo de espectrofotometría UV-visible fue usado para medir la concentración de los iones Cr(III) [198].

Evaluación de una mezcla binaria.

- A.** Una disolución binaria Cr(VI)/NO₃⁻ (1:1) volumen-volumen fue preparada al mezclar 5×10⁻⁴ mol/L de K₂Cr₂O₇, y 1×10⁻¹ mol/L NaNO₃ a pH 9.0. Se evalúa las membranas con la red de P(CIVBTA) y las membranas con la red P(CIVBTA) + capa de PEI superficial. El agente de extracción fue 1.0 mol/L NaCl a pH 9.0. De la fase de extracción se tomaron muestras (3 mL) cada 60 minutos durante 18 a 24 horas. La concentración de los iones Cr(VI) y NO₃⁻ se determina siguiendo un método espectrofotométrico UV-visible y las longitudes de absorción de estos iones no interfieren entre sí [198].
- B.** Se prepara dos disoluciones de Cr(VI)/MnO₄⁻ (17:5) a pH 3.0 y 9.0, (2.4×10⁻⁴ mol/L de K₂Cr₂O₇, y 1.3×10⁻⁴ mol/L KMnO₄) y Cr(VI)/MnO₄⁻ (5:3) a pH 3.0 y 9.0, (1.2×10⁻⁴ mol/L de K₂Cr₂O₇, y 1.3×10⁻⁴ mol/L KMnO₄). El agente de extracción fue 1.0 mol/L NaCl a pH 3.0 y 9.0. De la fase de extracción se tomaron muestras (3 mL) cada 60 minutos durante 8 horas. La concentración de los iones Cr(VI) y MnO₄⁻, se determine siguiendo un método espectrofotométrico UV-visible y las longitudes de absorción de estos iones no interfieren entre sí [198]. Se evalúan las membranas MPCIVBTA6%, 10% y 15%; MPNMG6%,10% y

15%; las membranas copolimero de N-metil-D-glucamina MP(AMPS-NMG), MP(AA-NMG), MP(CIVBTA-NMG) y MP(NMG)8%; MPVA y MPP.

Tabla 5. Condiciones experimentales para evaluar el transporte de los iones Cr(III) y Cr(VI) usando las membranas con redes de P(CIVBTA) y P(SSNa).

Experimento	[Cr(III)] mol L ⁻¹	[Cr(VI)] mol L ⁻¹	pH-fase de alimentación	pH-fase de extracción	Agente extracción mol L ⁻¹	de Muestras
P(CIVBTA)						
1	---	5×10 ⁻⁴	3.0	3.0	1	
2	---	5×10 ⁻⁴	9.0	9.0	1	M232%0Cl, M432%0Cl, M612%0Cl, M416%0Cl, M418%PCl, M416%.PCl, MplasmaCl
P(SSNa)						
3	1×10 ⁻²	---	2.0	2.0	1×10 ⁻²	---
4	4×10 ⁻²	---	2.0	1.0	1×10 ⁻¹	---
5	4×10 ⁻²	---	2.0	3.0	1×10 ⁻³	---
6	4×10 ⁻²	---	2.0	2.0	1×10 ⁻²	1

Sistema binario Cr(III)/Cr(VI). Se emplea una disolución binaria de Cr(III)/Cr(VI) que se coloca en la celda de alimentación, en la Tabla 6 se indican las condiciones y la concentración que se emplea en las pruebas. En la celda de extracción se coloca una disolución 1 mol/L de NaCl a pH 3.0. Antes de comenzar las pruebas de la diálisis de Donnan todas las membranas se llevan a la

forma Cl^- o Na^+ . Las muestras a analizar (3 mL) se toman de la celda de extracción cada 60 minutos durante 8 horas y después de ser analizadas se devuelven a la celda de extracción. La concentración de los iones se determina por un método directo espectrofotométrico UV-visible [198].

Evaluación del transporte. Los iones transportados (Cr(III) , Cr(VI) , NO_3^- , y MnO_4^-), son evaluados por medio del porcentaje de extracción de los grupos funcionales de la membrana (%E), el cual se determina a través de la ecuación 27:

$$\% E = 100 \times \left(\frac{V_e \times C_{i,t}^e}{V_f \times C_{i,0}^f} \right) \quad (27)$$

Donde, V_e y V_f [L], son correspondiente a los volúmenes de las celdas de extracción y de la celda de alimentación respectivamente, $C_{i,t}^e$, [mol/L] corresponde a la concentración del ion de interés en la celda de extracción en función del tiempo de análisis, y $C_{i,0}^f$, [mol/L] es la concentración del ion de interés en la celda de alimentación a tiempo cero (0). Las membranas comerciales MGv y MHVLP, se comparan en la hidrofilia y transporte con las membranas de redes interpoliméricas.

Tabla 6. Condiciones experimentales de las fases de alimentación y extracción a pH 3.0.

Sistema binario	Concentración inicial [mol/L]		
	Fase de alimentación	Fase de extracción	
	[Cr(III)]	[Cr(VI)]	[NaCl]
1	6.4×10^{-3}	1.0×10^{-4}	
2	8.0×10^{-3}	2.5×10^{-4}	1.0
3	8.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}	

3.3.6. Otras caracterizaciones

Isotermas de adsorción. Se realizaron isotermas de adsorción de CO_2 (gas) a 273.15 K, para determinar la distribución del tamaño de poro a través del método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), usando un analizador TriStar II Micromeritics surface Area and Porosity [208].

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono trece (^{13}C -NMR). Los espectros (^{13}C -NMR) fueron determinados usando un equipo Bruker Avance spectrometer para sólidos, a velocidad de spin 8 kHz, y una temperatura de 303 K.

Resistencia química. Las pruebas se realizaron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM-D543. El tamaño de las muestras analizadas es 5mm×5mm, y las pruebas se realizan a temperatura ambiental durante 15 días. Las muestras se ponen en contacto con disolventes como cloroformo, ácido acético, disolución acuosa a pH 3.0, disolución acuosa a pH 9.0, disolución de 2% p/v de dicromato de potasio, disolución 2% p/v de permanganato de potasio y disolución 0.04 mol/L de

nitrito de cromo (III). Las muestras se retiran de las disoluciones se secan con papel y se registra su peso, luego se lavan con agua desionizada tipo I, se secan en un horno a 60°C durante 5 horas.

Se determina la variación del peso húmedo de las muestras ($\% \Delta p_h$, ecuación 28), sumergidas en una disolución (diferentes solventes) y la variación del peso de la muestra seca ($\% \Delta p_s$, ecuación 29)

$$\% \Delta P_h = \left(\frac{P_{th} - P_{sec,0}}{P_{sec,0}} \right) \times 100\% \quad (28)$$

$$\% \Delta P_s = \left(\frac{P_{tfs} - P_{sec,0}}{P_{sec,0}} \right) \times 100\% \quad (29)$$

donde P_{th} , (g) hace referencia a la masa de la muestra húmeda con el disolvente experimental, $P_{sec,0}$, (g) corresponde a la masa de la muestra seca en el tiempo cero de la prueba y P_{tfs} , (g) corresponde a la masa de la muestra seca después del tratamiento con el disolvente de prueba [209]. Las muestras que presentan cambios en el porcentaje de masa seca, se analizan mediante (FT-IR) y su morfología (SEM).

Cambios de fase. Las fases de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y sin modificar (soporte de PP) fueron analizadas a través de la difracción de rayos X (DRX), usando un equipo difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor (Germany), con radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), con una velocidad de 0.4°/minuto y las condiciones de operación (40 kV y 20 mA).

Voltamperometría cíclica. Se emplea un potenciostato Versa stat3 modelo AMETEK, electrodos de platino (electrodos de trabajo y contra-electrodo) y electrodos de plata/cloruro de plata como referencia. Se obtiene el voltamperograma blanco usando una disolución de 0.1 mol/L KCl a pH 2.0 (ácido nítrico), potencial entre $E_a=0.5 \text{ V}$ (anódico) y $E_c=-0.5 \text{ V}$ (catódico) respecto del electrodo de referencia, variando la velocidad de barrido entre 400, 250, 100, 50 y 25 mV/segundo y 15 ciclos para cada velocidad de barrido (Figura 19). Se determina las corrientes de pico anódico y catódico con los potenciales de pico anódico y catódico. Las propiedades eléctricas de las membranas interpoliméricas se evalúan respecto a una disolución $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de dicromato de potasio a pH 2.0, en electrólito de soporte 0.1 mol/L KCl, dominio de potencial comprendido entre $E_a=0.5 \text{ V}$ y $E_c=-0.5 \text{ V}$, velocidad de barrido entre 400, 250, 100, 50 y 25 mV/segundo y 15 ciclos. Se determina el coeficiente de difusión del ion Cr(VI) calculado por la ecuación Randles-Sevcik (ecuación 30) [210, 211]

$$i_p = 0.4463 \times \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (30)$$

donde i_p es la intensidad de la corriente de pico en amperios, n , es el número de electrones transferidos, A , es el área superficial del electrodo (cm^2), D , es el coeficiente de difusión de la especie electro activa (cm^2/s), C , es la concentración de la especie electro activa (mol/cm^3), v , velocidad de barrido (V/s), F , es la constante de Faraday 96.480 ($\text{J}/\text{V} \times \text{mol}$) R , es la constante de

los gases $8.3145 \text{ (J/(mol}\times\text{K))}$ y T , es la temperatura de la disolución en K .



Figura 19. Materiales electroquímicos. a) Celdas de membrana (lado izquierdo), b) Sistema electroquímico compuesto por la celda de membrana y una celda de disolución de dicromato de potasio en pH 2.0, (lado derecho).

De igual manera se puede determinar el coeficiente electroosmótico (β), el cual se puede determinar a través de la ecuación 31:

$$\beta = \frac{100 \times \Delta V_{\text{celda trabajo}}}{3600 \times 1 \times i_{pc}} \quad (31)$$

$$\beta = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{A} \times \text{s}} \right] \quad (32)$$

Donde, $\Delta V_{\text{celda trabajo}}$, es la diferencia de potencial [mV] y i_{pc} , es la corriente del pico catódico [mA]. El coeficiente electroosmótico (β), indica la capacidad que tiene el material para permitir el flujo de iones hidratados a través de su estructura [212].

En el anexo 3, se informa los valores de las curvas de calibración usadas en la determinación de la concentración de iones Cr(III) , Cr(VI) , NO_3^- , y MnO_4^- , en función del pH. También se informa los resultados del trabajo preliminar.

4. Resultados y discusión

4.1. Propiedades fundamentales

Las membranas modificadas generan valores del flujo volumétrico de agua menores al valor obtenido para la muestra MPP.

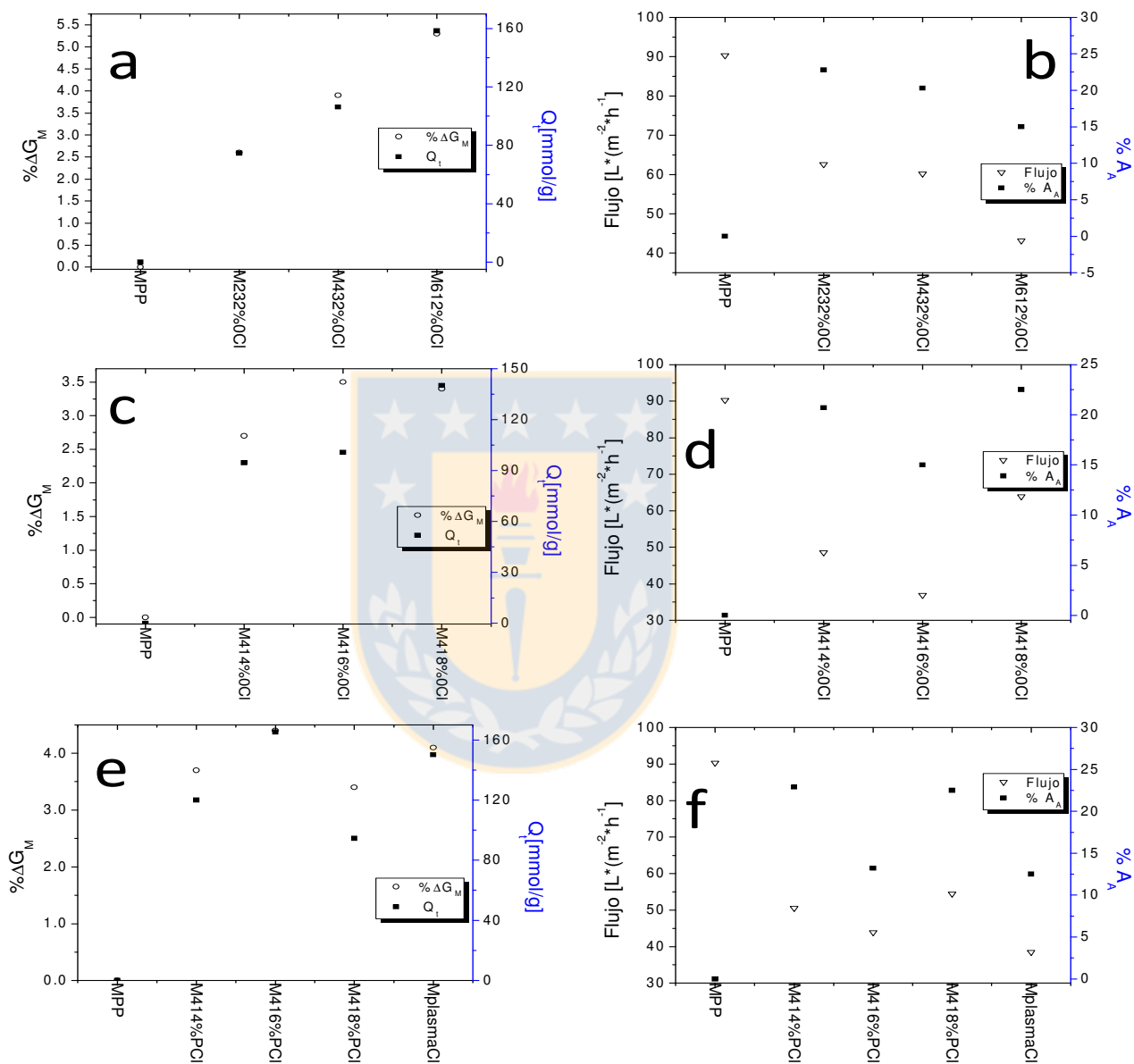


Figura 20. Caracterización de las membranas con la red P(CIVBTA). Efecto de la concentración del monómero (a. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto de la variación de la concentración de MBA (c. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto del P(CIVBTA) lineal atrapado en la red con variación de la

concentración de MBA (e. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$).

La funcionalización de las membranas de polipropileno por la formación de la red interpolimérica P(CIVBTA) fue evaluada en función de la concentración del monómero (CIVBTA), la variación del porcentaje de reticulante (MBA) y la presencia del polímero lineal P(CIVBTA).

En la Figura 20 a, se observa el efecto de la concentración del monómero y la tendencia del $\% \Delta G_M$, crece cuando se aumenta la concentración de CIVBTA. La concentración del reticulante MBA fue 2% y la cantidad de inyecciones 3 y 1. Por lo tanto se puede afirmar que el porcentaje del grado de modificación depende de la concentración de monómero inicial, y la cantidad de inyecciones que se realicen. La capacidad de intercambio hacia el ion Cr(VI) presenta la misma tendencia que el $\% \Delta G_M$, posiblemente se debe a la presencia de los grupos amonio cuaternario cerca de la superficie de las membranas. La distribución de la porosidad en las membranas PP sin modificar no es homogénea y existen zonas muy compactas las cuales dificultan la entrada de la disolución reactiva. En la Figura 20 b, se observa una disminución al flujo de agua respecto a la cantidad de red P(CIVBTA) formada, al igual que la capacidad de absorción de agua. Estos resultados son una vía indirecta para comprobar la formación de la red.

Se esperaba que a medida que aumentaba la cantidad de la red interpolimérica en la estructura sería grande la capacidad de absorción de agua, pero esto no ocurrió. Este resultado se debe al confinamiento que presenta la red P(CIVBTA) dentro de la membrana de PP, el cual limita el hinchamiento. Este resultado es una prueba indirecta de que la porosidad inicial del PP ha disminuido porque la mayor parte de los poros se llenaron con la red.

La membrana M612%0Cl, presenta un porcentaje del grado de modificación de 5.3%, el cual es el más alto, en las membranas P(CIVBTA). Para entender estos resultados se debe tener en cuenta la porosidad de la membrana PP (30%) y la alta hidrofobia del PP, las cuales influyen en el $\% \Delta G_M$, que no supera el 6% para todos los casos de membranas estudiados.

Las membrana M622%0Cl y M632%0Cl, bajo las condiciones de síntesis destruyen el soporte de polipropileno produciendo un material traslucido muy frágil al tacto, por esta razón se compara la membrana M612%0Cl. Como las membranas M622%0Cl y M632%0Cl, no resultaron exitosas, no se informan en esta investigación. Las membranas M222%0Cl y M422%0Cl, los resultados de la variación del $\% \Delta G_M$, Q_t , $\% A_A$ y el flujo volumétrico fueron muy similares al de una membrana PP sin modificar. Al parecer los lavados con agua para remover el material que no reacciono desprendió la red depositada en las fibras de PP.

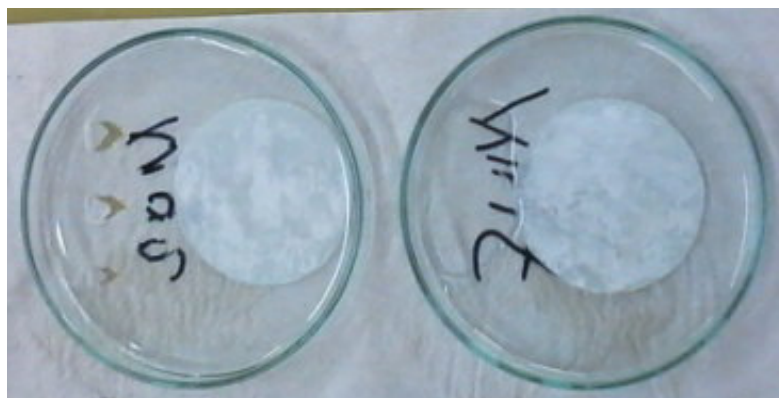


Figura 21. Evaluación de la capacidad de absorción de agua de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas P(CIVBTA).

En la Figura 21, se muestra un grupo de membranas con la red P(CIVBTA) humectadas con agua y se observan regiones blancas que al parecer están muy poco mojadas y otras zonas completamente mojadas.

Cuando se varía la concentración del reticulante MBA se obtienen las tendencias observadas en las Figura 20 c y Figura 20 d. De acuerdo a la Figura 20 c, una concentración de 4% ó 6% producen un $\% \Delta G_M$ muy similar, pero si aumenta a 8% se aumenta el valor de $\% \Delta G_M$. El anterior comportamiento describe la capacidad de intercambio hacia el ion Cr(VI). Es posible que los grupos amonio cuaternario cerca de la superficie sean los responsables del resultado de Q_t , de la misma forma que las membranas evaluada en el efecto de la variación del monómero.

En la Figura 20 d, se observa que la membrana M416%0Cl alcanza un valor mínimo del flujo volumétrico de agua y en $\% A_A$. Es posible que la M418%0Cl la red P(CIVBTA) haya perdido parte de la red cuando se realizó la prueba del flujo volumétrico y para la M414%0Cl los resultados van de acuerdo a lo esperado ya que presenta un valor de $\% \Delta G_M$ menor al de M416%0Cl.

Es necesario recordar que la alta hidrofobia del PP, la baja porosidad de las membranas iniciales y la compactación de las fibras son las responsables de limitar el hinchamiento y el impacto de las fuerzas osmóticas [166, 188].

La adición de P(CIVBTA) lineal junto con la variación de la concentración del reticulante MBA en la disolución reactiva produce un valor máximo en el valor de $\% \Delta G_M$ para M416%PCI como se observa en la Figura 20 e. Para M418%PCI se obtiene una disminución de $\% \Delta G_M$ comparada con M416%PCI. Una tendencia similar se alcanza para los valores de Q_t . Es posible que el P(CIVBTA) lineal y un 8 % MBA producen un efecto de separación, donde la mayor concentración de la red P(CIVBTA) se situará en la superficie, y parte de esta sea eliminada cuando se lavó la membrana.

También, la M416%PCI alcanzó un valor mínimo del flujo volumétrico y en él $\% A_A$, como se observa en la Figura 20 f. Se puede decir que los resultados obtenidos en el flujo volumétrico y él

$%A_A$ dependen de los valores del $%\Delta G_M$.

En la prueba del porcentaje de la capacidad de absorción de agua, las membranas se humectaban y el agua difunde al interior de la estructura, mientras que en la prueba del flujo volumétrico de agua, las membranas son humectadas a presión, estos resultados se comparan con el comportamiento de una MPP sin modificar. Se logra una mayor humectación con la prueba del flujo volumétrico porque puede alcanzar los dominios internos de la red que pueden estar aislado por la hidrofobia del PP o el entrecruzamiento de la red.

Los resultados de $%\Delta G_M$, Q_t , flujo volumétrico y $%A_A$ para la membrana MplasmaCl son muy similares a los encontrados para la membrana M416%PCI. Las diferencias entre estas membranas se estudian preferentemente bajo la morfología de la superficie y la estructura interna de las membranas a través de las imágenes SEM.



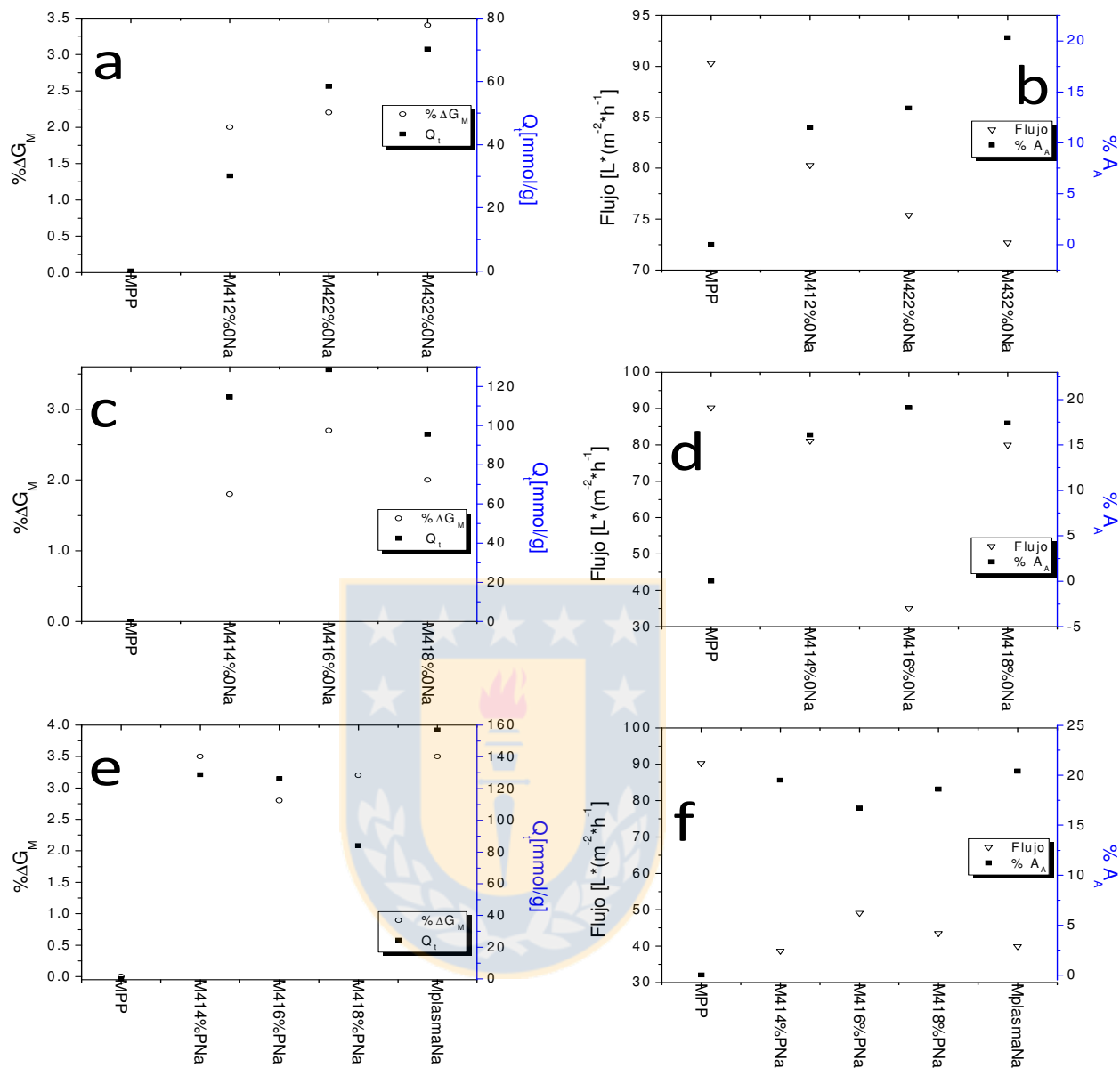


Figura 22. Caracterización de las membranas con la red P(SSNa). Efecto de la cantidad de inyecciones (a. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto de la variación de la concentración de MBA (c. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Efecto del P(SSNa) lineal atrapado en la red con variación de la concentración de MBA e. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$).

Para las membranas con red P(SSNa), el aumento en la cantidad de las inyecciones del material reactivo en las membranas PP presenta un efecto de aumento en los valores de $\% \Delta G_M$ y Q_I (Figura 22 a y b). Estos resultados se deben a la progresiva acumulación de la red en la estructura de la membrana. Además, el aumento en el $\% \Delta G_M$ genera una disminución de los valores del flujo

volumétrico porque al existe una mayor resistencia al paso de agua y se favorece el $%A_A$ posiblemente porque la red está cerca de la superficie de las membranas.

De igual forma, la variación en la concentración del reticulante MBA produce efectos de un valor máximo (M416%0Na) para el $%\Delta G_M$ y Q_t , junto con un valor mínimo (M416%0Na) en el valor del flujo volumétrico y $%A_A$. De los resultados descritos anteriormente, se puede afirmar que la M416%0Na tiene una mayor cantidad de la red P(SSNa), con alta capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) (posiblemente la red está muy cerca de la cara), y la red genera resistencia al paso del agua limitando la capacidad de absorción. Estos resultados se indican en la Figura 22 c y d.

Para la M414%0Na, la concentración de MBA, es el responsable del bajo valor de $%\Delta G_M$ y Q_t , comparado a los valores de M416%0Na, flujo volumétrico cercano al valor de MPP y $%A_A$, cercano al producido por la M416%0Na. Mientras que para la M418%0Na es posible que la concentración de MBA produjera separación de fase e inestabilidad de la red la cual se desprendió de la superficie de la membrana con los lavados después del proceso de formación. También puede ser que la estructura interna de la membrana sea muy compacta que al estar bajo las condiciones de presión de la disolución reactiva, estas se contraen mucho más impidiendo ser impregnadas.

Las membranas con el P(SSNa) lineal y variación de la concentración de MBA, presenta una tendencia diferente en los valores de $%\Delta G_M$ y Q_t , en comparación con los resultados mencionados anteriormente. La M416%PNa, presenta valores de $%\Delta G_M$ y Q_t menores comparada con las M414%PNa y M418%PNa como se indica en la Figura 22 e. De igual forma M416%PNa alcanza un valor mayor del flujo volumétrico de agua en comparación a las M414%PNa y M418%PNa. Es posible que la estructura interna del PP inicial de la M416%PNa, no favorece la estabilidad dimensional para la red P(SSNa) formada. Es posible que esta membrana pueda presentar una baja distribución de las fibras PP, las cuales están muy juntas dificultando la impregnación con la disolución reactiva inicial.

La M418%PNa presenta el menor valor de Q_t , comparada con M414%PNa y M416%PNa. Es posible que la red en M418%PNa este concentrada en el interior de la membrana y sea difícil la difusión del ion Cr(III) debido a la hidrofobia del PP. A pesar de la ubicación de la mayor parte de la red, el resultado de $%A_A$ para M418%PNa es aceptable, lo cual indica que se puede hidratar, como se indica en la Figura 22 f.

Las membranas con la red semi-interpolimérica, las cadenas lineales de P(CIVBTA) y P(SSNa) pueden moverse muy poco dentro de la estructura de la red.

Para las membranas que se sintetizan a través del proceso de activación plasma con la red (P(CIVBTA) o P(SSNa)), MplasmaCl y MplasmaNa, obtienen resultados muy similares a las membranas con la red semi-interpolimérica. El flujo volumétrico de agua en todas las membranas

modificadas fue menor en comparación al flujo de la muestra MPP, debido a que la red interpolimérica causa una disminución de la permeabilidad [213].

También, se evaluó el proceso de activación de las fibras de polipropileno que componen las membranas. La activación consiste en hacerlas más hidrófilas y mejorar la humectación. Se probaron métodos de tratamiento térmico (disolución sulfocrómica y permanganato ácido) y un sistema asistido por microondas. En el anexo 3, se muestran los resultados obtenidos para el proceso de hidrofiliación. La desventaja de este método es que genera contaminantes fuertes a ser tratados.

La activación de la superficie de las fibras de polipropileno que componen las membranas a través de un tratamiento de oxidación química (disoluciones sulfocrómica o permanganato ácido), no es conveniente para la formación de una membrana de intercambio iónico con propósitos medio ambientales. Este tratamiento es contaminante porque genera desechos líquidos tóxicos que requieren de un adecuado protocolo de manejo. Además, el someter las membranas a estas condiciones oxidativas produce ruptura de las fibras y depósitos de óxidos metálicos que no se pueden remover.

Se evaluaron las propiedades fundamentales en membranas de PP con injerto de PVA y luego impregnada con disolución reactiva de diferentes monómeros (aniónico, ácido débil, catiónico y quelante) variando la concentración del reticulante MBA.

Los valores del porcentaje del grado de modificación para las membranas modificadas con el injerto de PVA y la formación de la red interpolimérica incremento gradualmente de 0% a 5.2%. El porcentaje del grado de modificación depende del porcentaje del reticulante MBA para esta clase de membranas [214, 215].

Cuando se inyecta a presión el PVA o las diferentes disoluciones reactivas, los flujos buscan canales en la estructura de la membrana que ofrezcan la menor resistencia al paso y es en estas zonas donde se concentran los mayores dominios de las redes funcionales como se verá más adelante en la caracterización morfológica de las membranas.

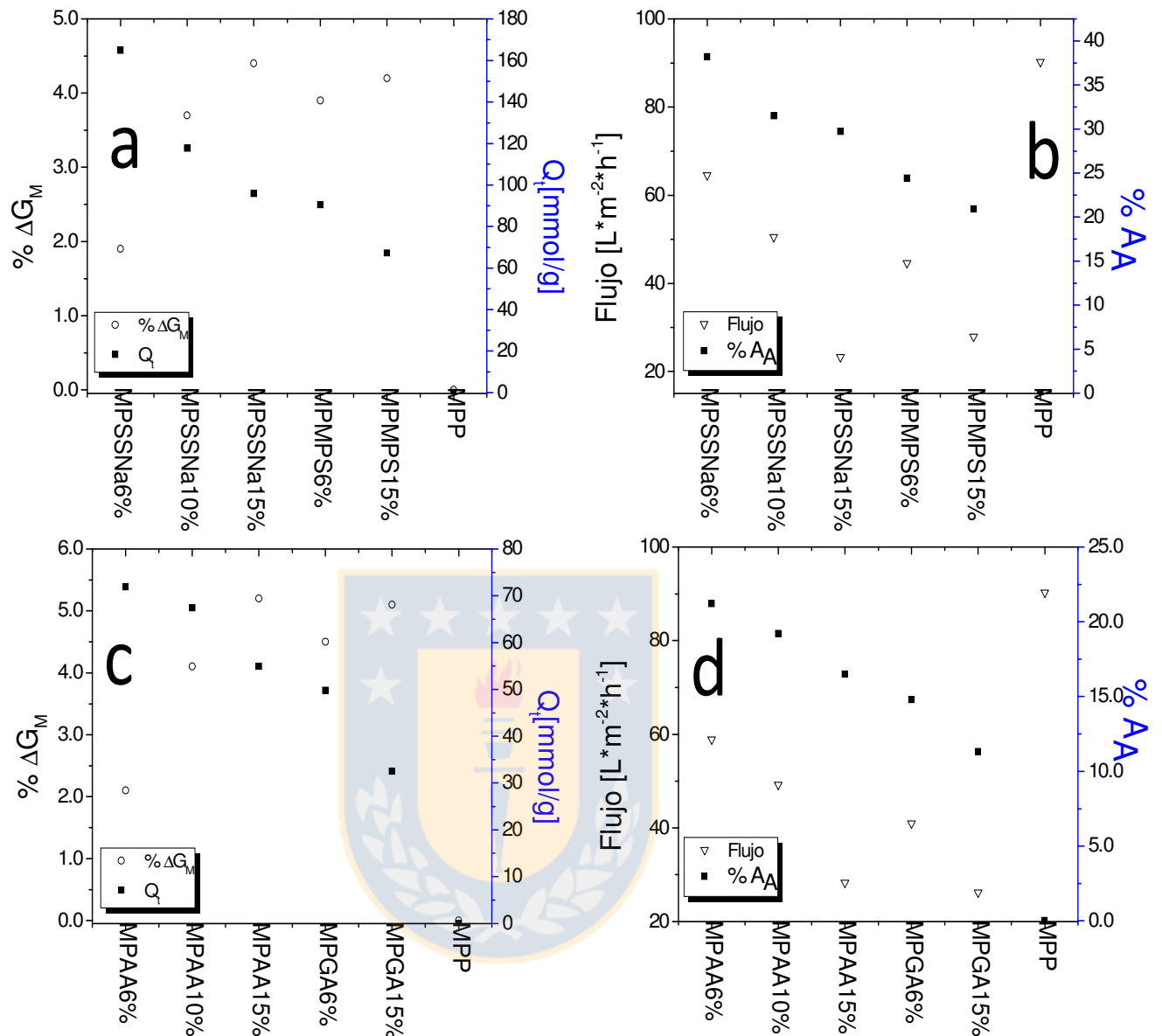


Figura 23. Caracterización de las membranas a base de injerto de PVA, monómeros funcionales y variación del MBA. Membranas con red P(SSNa) y P(AMPS) (a. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Membranas con red P(AA) y P(AGA) (c. porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(III). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Membranas con red P(CIVBTA) y P(CIAETA) (e. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). f. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Membranas con red P(GMA-NMG) (g. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). h. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$).

Las membranas con la red P(SSNa) y P(AMPS), si aumenta la concentración de MBA entonces aumentan los valores del $\% \Delta G_M$ mientras que los valores de Q_t disminuyen. Este comportamiento

se indica en la Figura 23 a. También, los valores del flujo volumétrico disminuyen cuando se incrementa la cantidad de la red si aumenta el MBA y al mismo tiempo la difusión de agua en la membrana decrece, como se muestra en la Figura 23 b. Por lo tanto se puede afirmar que a mayor concentración de MBA se generan redes compactas y se incrementa la hidrofobia de las membranas.

Resultados similares se producen en las membranas que fueron modificadas con la formación de las redes de P(AA) y P(AGA) como se indica en las Figura 23 c y Figura 23 d. La hidrofilia de las membranas disminuye porque las redes no pueden extenderse completamente. En altas concentraciones de MBA, las redes presentan estructuras rígidas y frágiles a la vez [216]. Por otro lado, un alto grado de reticulación es favorable porque otorga buena estabilidad química [217].

En la Figura 24, se muestra la fotografía de una membrana sin modificar (PP) (Figura 24 a), en la cual no se observan dominios y la fotografía de la membrana MPSSNa10% (Figura 24 b), la cual se hidrata y se observan los dominios hidrófilos e hidrófobos que componen la membrana.



Figura 24. Fotografía de las membranas durante la prueba del porcentaje de la capacidad de absorción de agua. a. Fotografía de una membrana de polipropileno sin modificar. b. Fotografía de la membrana MPSSNa10%.

El porcentaje del grado de modificación y el porcentaje de la capacidad de absorción de agua de las membranas modificadas dependen de la porosidad, la hidrofilia del PP y la compactación de las fibras que componen la membrana inicial.

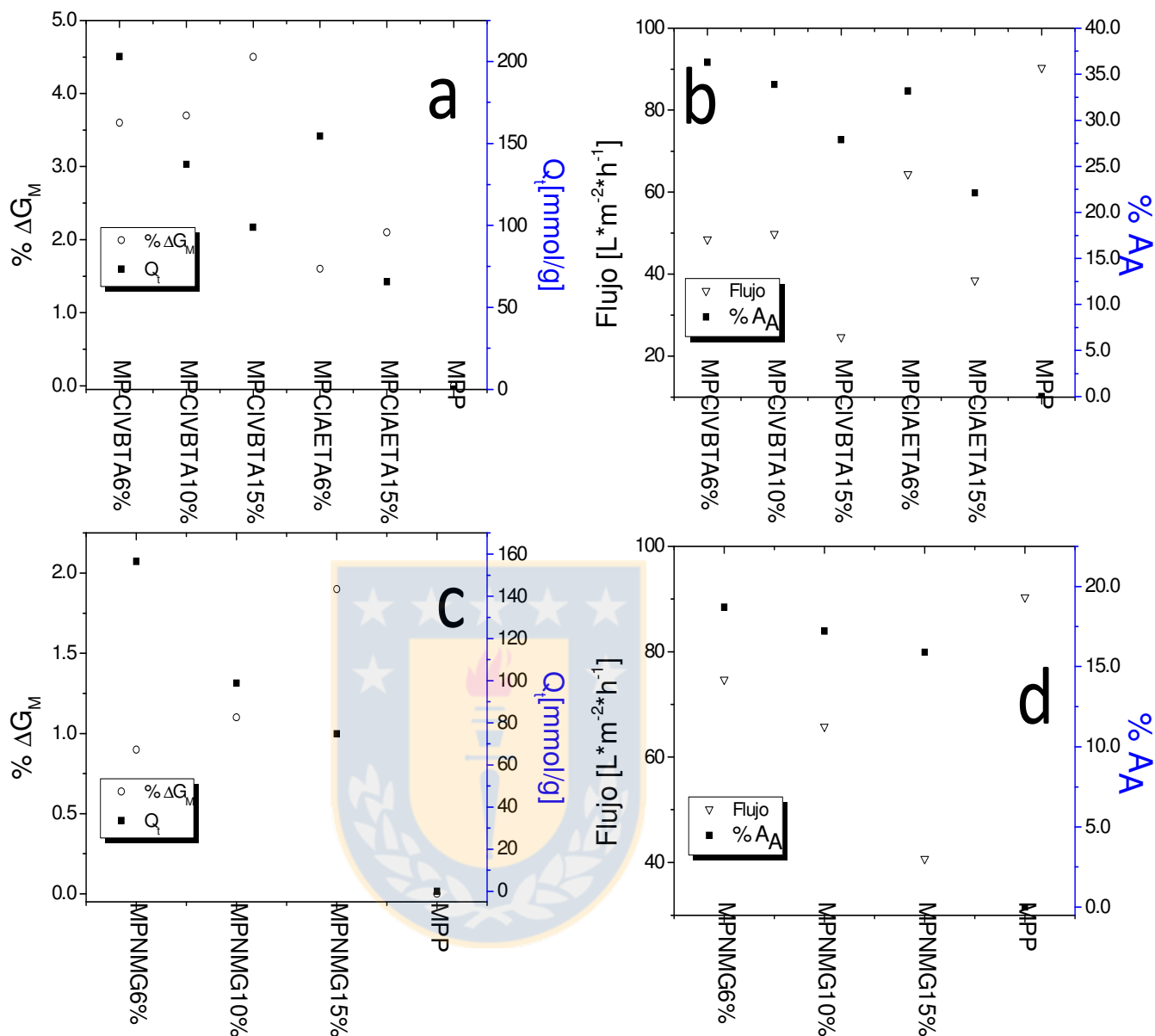


Figura 25. Caracterización de las membranas a base de injerto de PVA, monómeros funcionales y variación del MBA. Membranas con red P(CIVBTA) y P(CIAETA) (a. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). b. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$). Membranas con red P(GMA-NMG) (c. Porcentaje del grado de modificación $\% \Delta G_M$ y capacidad de intercambio iónico hacia el ión Cr(VI). d. Flujo volumétrico de agua y capacidad de absorción de agua $\% A_A$).

Las membranas con los grupos amonio cuaternario presentan resultados similares a los obtenidos en las membranas con grupos sulfonato y ácido carboxílico. A medida que aumenta la concentración de MBA, los valores del $\% \Delta G_M$ crecen y los de Q_t disminuyen para las membranas con redes P(CIVBTA) y P(CIAETA) como se muestra en la Figura 25 a.

De los resultados obtenidos se puede decir que los valores del flujo volumétrico de agua y la capacidad de intercambio son dependientes del porcentaje de MBA empleado, como se indica en la

Figura 25 b. En las membranas MPCIVBTA6% y MPCIVBTA10%, los valores del flujo volumétrico fueron muy similares, debido posiblemente a la distribución de la red al interior de las membranas o a la facilidad de formación de canales que puede presentar la membrana MPCIVBTA10% para el flujo de agua. Sin embargo el $\%A_A$ decreció a medida que aumento la cantidad de MBA lo que indica que no es fácil la difusión de agua en la estructura de la membrana. Estos resultados indican la resistencia al paso del agua al interior de la membrana debido a que los poros han disminuido en tamaño.

Los resultados de la capacidad de intercambio iónico son función de la capacidad de absorción de agua y el porcentaje del grado de modificación.

Las membranas modificadas con la red de P(GMA-NMG) producen resultados similares a las membranas que fueron modificadas con la formación de las redes de P(AA) y P(AGA) como se indica en las Figura 25 c y Figura 25 d.

Las redes interpoliméricas al estar formadas al interior de los poros tienen una limitada expansión cuando se hinchan, ocasionando que algunos de los grupos funcionales no estén disponibles para ser humectados [214, 218-220].

Los resultados de la caracterización de las membranas que inicialmente fueron injertadas con los polielectrólitos PVA y PEI, presentan los siguientes resultados: 4.5×10^{-1} % del porcentaje de modificación, 10.1% de la capacidad de absorción de agua, $88.4 \text{ L/m}^2 \times \text{h}$ del flujo volumétrico de agua y 15.5 mmol/g de la capacidad de intercambio hacia el ion Cr(III), para la MPVA; 3.2×10^{-1} % del porcentaje del grado de modificación, 12.5% de la capacidad de absorción de agua, $88.3 \text{ L/m}^2 \times \text{h}$ del flujo volumétrico de agua y 17.1 mmol/g de la capacidad de intercambio hacia el ion Cr(VI), para la membrana MPEI.

Los polielectrólitos PVA y PEI forman una capa hidrófila y mejoran la humectación del polipropileno, de igual forma son polímeros comerciales económicos y buenas propiedades químicas [221].

En la Figura 26, se muestran los resultados para las membranas de polipropileno que han sido modificadas con la formación de las redes interpoliméricas copolímeros de N-metil-D-glucamina. No fue posible evaluar los parámetros de copolimerización y reactividad del glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina con los monómeros con grupo ácido carboxílico, amonio cuaternario y sulfonato. Pero se espera que estos parámetros se reflejen en las propiedades fundamentales. Si la copolimerización no se lleva a cabo se formarían dominios de red que posiblemente se excluyan y la hidrofobia de la membrana se fortalezca porque se pueden eclipsar los grupos funcionales debido a la repulsión de las redes.

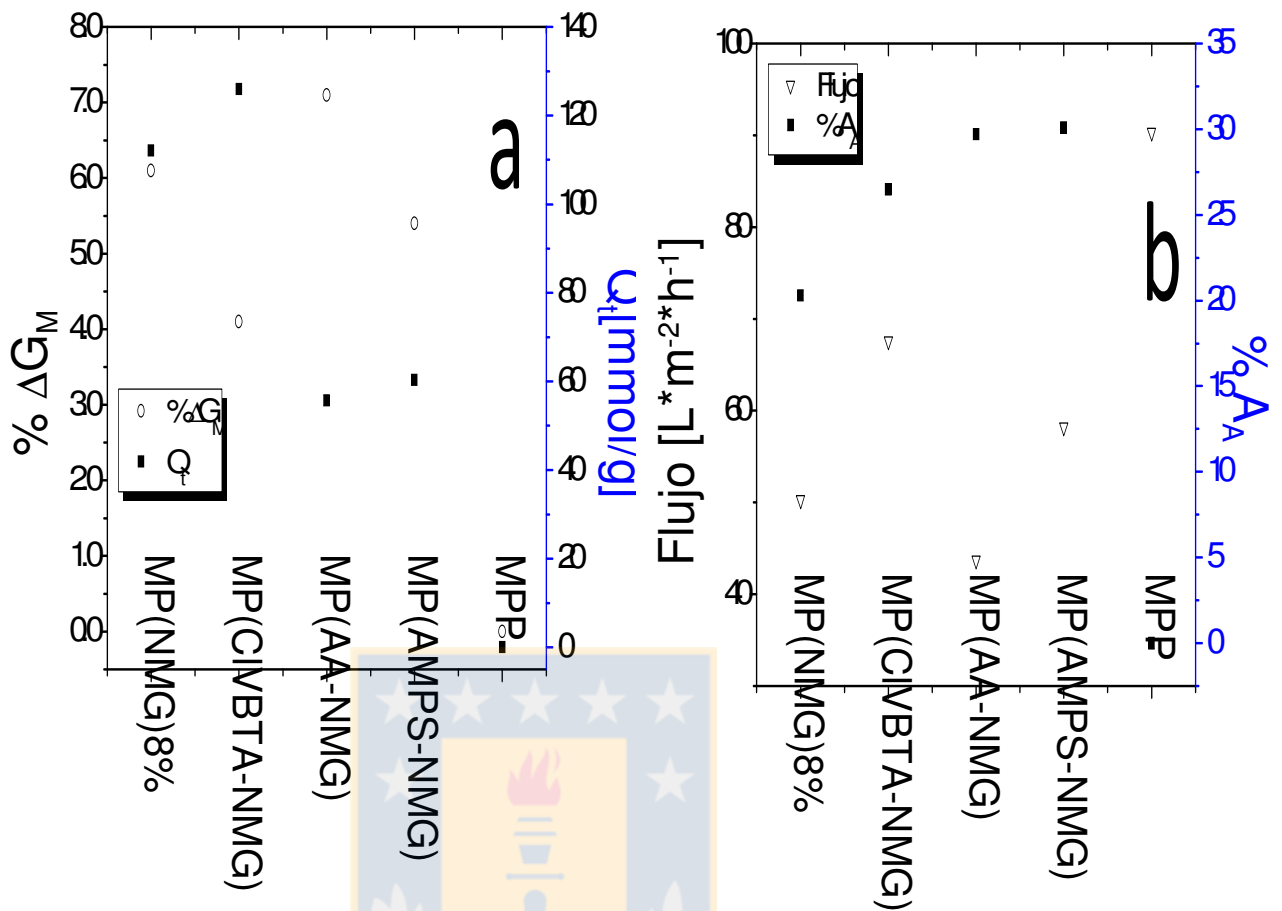


Figura 26. Perfil de las propiedades fundamentales de las membranas copolímero de N-metil-D-glucamina. a. Perfil del porcentaje del grado de modificación y de la capacidad de intercambio hacia el ion Cr(VI). b. Perfil del flujo volumétrico de agua y porcentaje de la capacidad de absorción de agua.

Si las fuerzas de repulsión entre las redes son altas puede llevarse a cabo una pérdida de masa de las membranas por desprendimiento.

Las MP(AMPS-NMG) y MP(AA-NMG) alcanzan valores del $\% \Delta G_M$ altos en comparación a MP(CIVBTA-NMG) y a las redes homopoliméricas respectivas al usar 8% de MBA (Figura 26 a). Es posible que en MP(AMPS-NMG) y MP(AA-NMG) se formaran redes interpoliméricas copolímeros, o que las redes de homopolímeros que se formaron sean compatibles y la separación de fase sea pequeña. No obstante no ocurre lo mismo en la MP(CIVBTA-NMG) bajo estas condiciones de síntesis.

Los valores de Q_t para estas membranas depende de $\% \Delta G_M$, porque este valor indica una aproximación de la masa de la red formada y de acuerdo a la morfología de la membrana los grupos funcionales estarán disponibles o no fácilmente. Los valores del flujo volumétrico depende de la cantidad de los valores $\% \Delta G_M$ ya que la masa de la red causa una resistencia al paso del agua al

igual que a la difusión del agua en $\%A_A$ como se muestra en Figura 26 b. En el anexo 3 se reportan los valores de las propiedades fundamentales para todo el conjunto de las membranas modificadas. No fue posible evaluar las propiedades mecánicas (esfuerzos tensil y de tracción, etc), porque el tamaño de las membranas es muy pequeño y no se pueden realizar las probetas de análisis.



4.2. Procesos Electrocinéticos

Las membranas de polipropileno modificadas por la formación de las redes interpoliméricas, no son simples filtros que clasifican el paso de las partículas de acuerdo a su tamaño, sino que tienen la capacidad de producir interacciones de carácter electrostático. Las interacciones electrostáticas forman la doble capa eléctrica y genera la aparición de un potencial de membrana.

El potencial electrocinético es la diferencia de potencial que se produce entre las cargas fijas de la red interpolimérica (grupos catiónico o aniónico) y las cargas iónicas móviles (iones Cl^- o Na^+) en las capas de absorción [222]. De igual forma, la estabilidad de la membrana, la capacidad de absorción de iones polivalentes y el tamaño de los poros pueden ser evaluados usando el potencial electrocinético [223, 224].

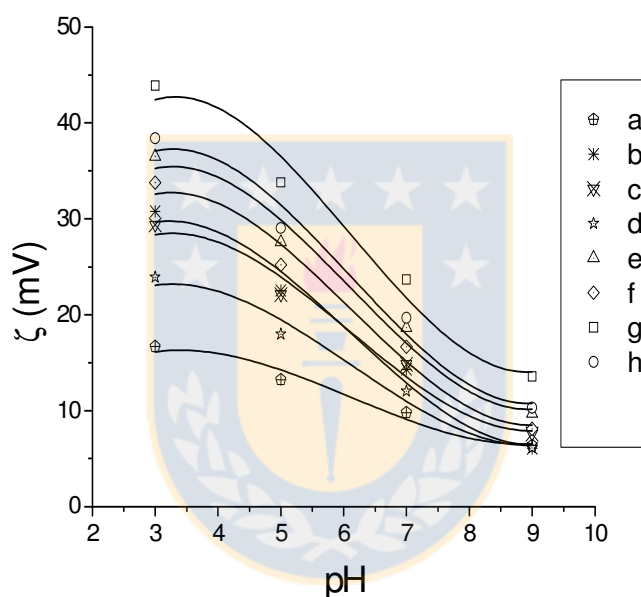


Figura 27. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con la red de P(CIVBTA). a. M416%0Cl. b. M416%0Cl.PEI. c. M416%PCl. d. M416%PCl.PEI. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl.PEI. g. M612%0Cl. h. M612%0Cl.PEI.

La membrana MPP es hidrófoba, no posee cargas iónicas y no produce una respuesta eléctrica. Los potenciales electrocinéticos fueron usados para analizar la distribución de las cargas superficiales. El grupo amonio cuaternario de P(CIVBTA) y el grupo sulfonato de P(SSNa) están eléctricamente cargados en todo el rango del pH [224, 225]. En la Figura 27 se muestran los resultados del cambio del potencial electrocinético ζ de las membranas con las redes P(CIVBTA).

Los valores de ζ presentan el siguiente orden: M612%0Cl > M612%0Cl.PEI > M416%0Cl.PEI > MplasmaCl > MplasmaCl.PEI, a pH ácido. Se observa un comportamiento decreciente de ζ con el aumento del pH. En la M612%0Cl una mayor concentración de la red P(CIVBTA), el valor de ζ es más positivo, no obstante la capacidad de absorber agua se disminuye y la hidrofobicidad se

incrementa. Este resultado es producto de una mayor cantidad de contra ion (Cl^-) dentro de los poros cerca de la superficie de la membrana. Cuando el pH se incrementa los valores de ζ se van acercando a cero, debido a que los iones OH^- neutralizan las cargas positivas de las membranas.

La red interpolimérica de P(CIVBTA) es sensible a los cambios de pH de la disolución, lo que produce una extensión de las cadenas a pH ácido (debido a la repulsión electrostática de los grupos amonio cuaternario entre si y repulsión con el exceso de iones H^+ del medio); mientras a pH básico se produce una contracción de las cadenas (se produce una apertura de los poros y los iones OH^- neutralizan las cargas positivas) [226]. Los iones Cl^- compiten con los iones OH^- , en la capa de difusión [188, 227]. La densidad de carga de las membranas depende de los valores del potencial electrocinético generados, a su vez este depende de la concentración de la red interpolimérica y del pH de la disolución [228, 229]. En la Tabla 30 del Anexo 4, se indican los valores obtenidos de las propiedades electrocinéticas.

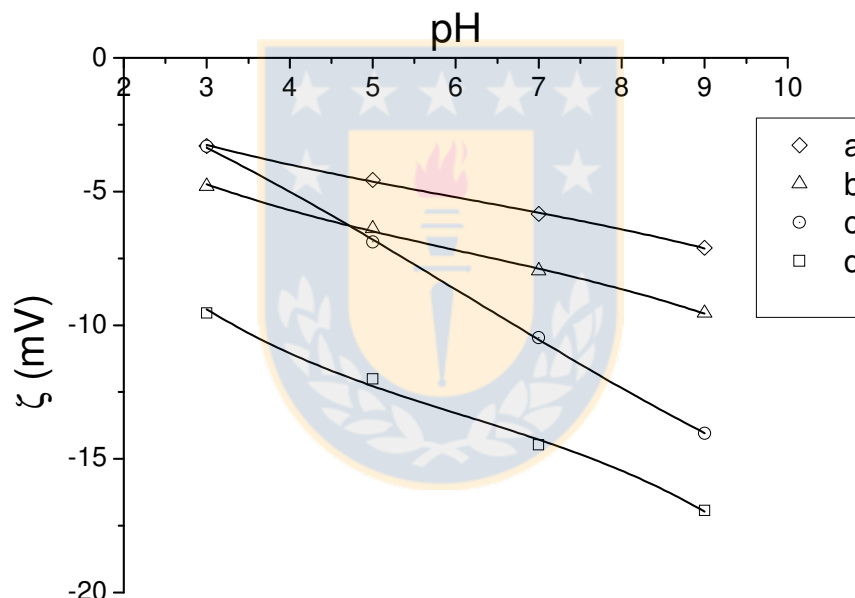


Figura 28. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con la red de P(SSNa). a. M416%0Na. b. M416% PNa. c. M432%0Na. d. MplasmaNa.

La Figura 28 muestra los resultados del perfil del ζ para las membranas que poseen las redes P(SSNa). Para todas las muestras los valores de ζ disminuyen llegando a ser muy negativos a medida que aumenta el pH. El orden de menor a mayor valor de ζ es: MplasmaNa < M432%0Na < M416% PNa < M416%0Na, a pH básico. Se puede notar que a valores básicos de pH, el grupo sulfonato está desprotonado, y ejerce una repulsión electrostática a los iones OH^- . En la Tabla 30 del Anexo 4, se muestran los valores obtenidos de las propiedades electrocinéticas de las membranas modificadas con la red P(SSNa). Los valores del potencial electrocinético dependen del cambio de pH porque la red puede extenderse o contraerse y así hacer disponibles o no los grupos

funcionales. Si la red se contrae en la red se desarrolla un efecto hidrófobo debido a que los grupos sulfonato se neutraliza. Para que la red se extienda es necesario que los grupos sulfonato se carguen negativamente y ejerzan repulsión electrostática entre sí, y este comportamiento se logra a través de la diferencia de pH. Una forma de medir este comportamiento es a través del potencial electrocinético como se aprecia en la Figura 28. La densidad de carga de las membranas depende de la concentración de la red interpolimérica, de la concentración del reticulante y del pH de la disolución [228].

La red interpolimérica P(SSNa) es sensible a los cambios de pH de la misma forma que la red P(CIVBTA). Cuando la red está en presencia de una disolución básica, las cadenas se extienden producto de la repulsión de las cargas del grupo sulfonato y por la repulsión con los iones OH^- del medio. Este comportamiento genera un cierre de los poros de la membrana. Si la membrana está en presencia de una disolución ácida, los grupos sulfonato se protonan y las cadenas de los polímeros que conforman la red se contraen, produciendo una apertura de los poros. Los iones Na^+ , en medio ácido compiten con los iones H^+ por el movimiento en la capa de difusión.

La membrana MplasmaNa presenta una concentración de la red P(SSNa) alta, y valores de ζ más negativos en comparación a las otras membranas analizadas como se observa en la Figura 29 d. Los grupos funcionales sulfonato son inmóviles dentro de la membrana, en la presencia del campo eléctrico los iones Na^+ se mueven a través de las capas de difusión.

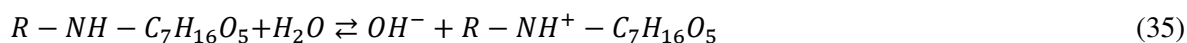
La capa superficial de PEI y de PVA al ser sensibles a los cambios de pH puede ejercer un efecto protector de la estructura de las membranas y de las redes interpoliméricas de los diferentes agentes que puedan dañar la membrana como son (agentes oxidantes fuertes, cambios de temperatura, sobrepresiones, etc.).

En la Figura 29 se muestra el perfil del potencial electrocinético de las membranas de polipropileno activadas por el injerto de un polielectrolito (PVA 15 kDa y PEI 15 kDa), y funcionalizadas con las redes interpoliméricas de intercambio. Se espera que a mayor valor de potencial electrocinético en las membranas modificadas a un valor de pH definido se puedan producir fenómenos de humectación, absorción y transporte iónico altos [223, 230, 231].

El perfil de concentración del potencial electrocinético mostrado en la Figura 29, se realiza en función de la concentración del agente de reticulación MBA [6%, 10% y 15%]. En el anexo 4, la Tabla 31, se muestran los valores de la densidad de carga (σ^* [eq/m^2]) de los grupos funcionales, el cual es función del potencial electrocinético y del pH de la disolución. A mayor potencial electrocinético se observa una mayor densidad de carga σ^* [eq/m^2].

La disociación de los grupos funcionales ácidos carboxílicos en las membranas con P(AA) (pK_a 4.8) y P(AGA) (pK_a 3.1) depende de los valores de pH al igual que para los grupos hidroxilo del PVA

(pK_a 10.67). También, la protonación del nitrógeno de la red P(GMA-NMG) (pK_a 6.19) depende de los valores de pH, junto con los grupos amino de la PEI (pK_a 10.6) [92, 200, 232]. En las ecuaciones 33 hasta 36 se indican las reacciones de disociación (P(AA) (33), P(AGA) (33) y PVA(34)) y de protonación (P(GMA-NMG)(35) y PEI(36)).



La membrana MPAA10% (ver Figura 29 B, h) desarrolla valores de potencial electrocinético mas alto en comparación con las membranas MPAA15% y MPAA6% a pH 9.0. La MPGA6% alcanza un potencial electrocinético alto (Figura 29 C, p) a pH 9.0 en comparación con la membrana MPGA15% . Mientras que, las membranas MPNMG10% y MPNMG6% alcanzan valores similares del potencial electrocinético a pH 3.0 (Figura 29 B, k y Figura 29 C, s).



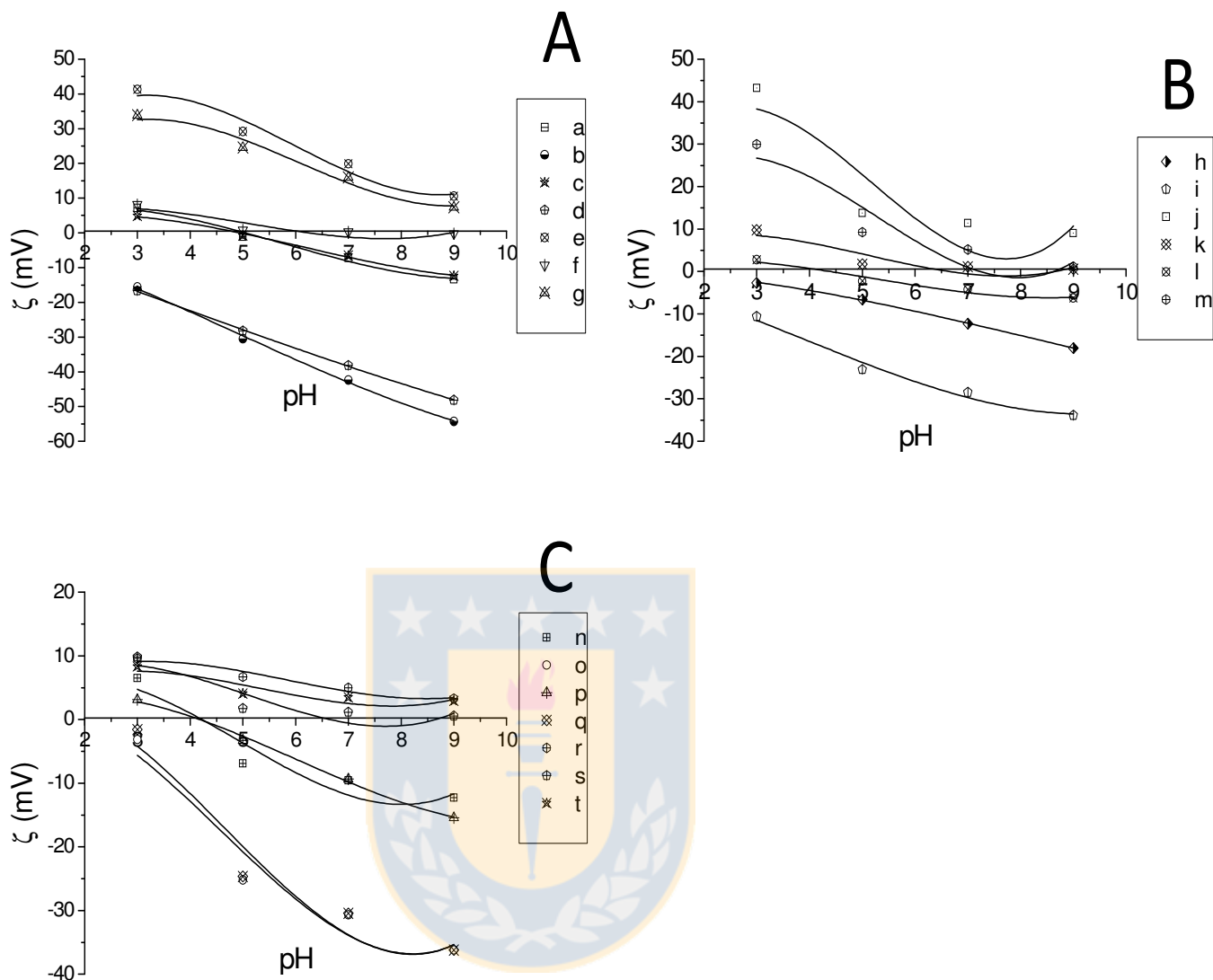
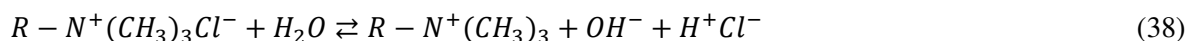
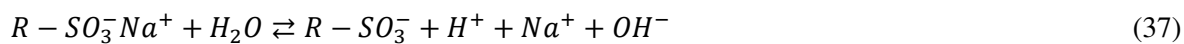


Figura 29. Perfil del potencial electrocinético de las membranas modificadas con redes interpoliméricas funcionales de intercambio iónico. A. (a.MPAA15%. b. MPSSNa15%. c. MPGA15%. d. MPMPS15%. e. MPCIVBTA15%. f. MPNMG15%. g. MPCIAETA15%). B. (h. MPAA10%. i. MPSSNa10%. j. MPCIVBTA10%. k. MPNMG10%. l. MPVA. m. MPEL.). C. (n. MPAA6%. o. MPSSNa6%. p. MPGA6%. q. MPMPS6%. r. MPCIVBTA6%. s. MPNMG6%. t. MPCIAETA6%).

De la misma forma las membranas con la red P(AMPS) y P(CIAETA) presentan el mismo comportamiento que las membranas con las redes P(SSNa) y P(CIVBTA). En las ecuaciones 37 y 38 se indican las reacciones de disociación de las redes de P(SSNa), P(AMPS), P(CIAETA) y P(CIVBTA) [224, 225].



Las membranas MPSSNa15% (Figura 29 A, b) y MPMPS15% (Figura 29 A, d) desarrollan los

valores más bajos del potencial electrocinético a pH 9.0. Estos resultados dependen del exceso de los iones OH^- y de la repulsión de los grupos sulfonato-sulfonato y sulfonato- OH^- , hinchando la red. El movimiento del contraión Na^+ en la capa de difusión se favorece por las repulsiones electrostáticas a pH 9.0. Cuando estas membranas se ponen en contacto con una disolución a pH 3.0, el potencial electrostático se hace menos negativo y se acerca a cero. Este comportamiento se debe al exceso de los iones H^+ en la disolución, los cuales compiten con los iones Na^+ , por la movilidad en la capa de difusión [233, 234].

Las membranas MPAA10% (Figura 29 B, a) y la MPGA6% (Figura 29 C, p) alcanzan los valores más bajos del potencial electrocinético a pH 9.0. Los grupos carboxílatos generan repulsión electrostática entre los grupos funcionales hace que las redes se extiendan y ocasionando un cierre de los poros. Estas membranas en contacto con una disolución a pH 3.0, los grupos funcionales están protonados, predominando las interacciones de los puentes de hidrogeno. La membrana MPVA desarrolla un comportamiento similar a las membranas P(AA) y P(AGA) [235].

De la misma forma las membranas MPCIVBTA15% (Figura 29 A, e) y MPCIAETA15% (Figura 29 A, g) desarrollan los valores más altos del potencial electrocinético a pH 3.0. Estos resultados dependen de las repulsiones electrostáticas producidas entre los grupos amonio cuaternario y amonio cuaternario- H^+ en exceso. Para estas membranas el movimiento del contraion Cl^- en la capa de difusión se favorece principalmente a pH 3.0. Cuando estas membranas entran en contacto con una disolución a pH 9.0, el exceso de iones OH^- compite por los sitios cargados y por la movilidad en la capa de difusión con los iones Cl^- [236].

Las membranas MPNMG10% y la MPNMG6% con la red de P(GMA-NMG) en contacto con disoluciones de pH ácido, el N del grupo amino se protona y se produce una carga positiva. Sin embargo, cuando estas membranas entran en contacto con una disolución básica, el N del grupo amino se desprotona neutralizándose. La membrana MPEI presenta el mismo comportamiento que las membranas con P(GMA-NMG) [235, 237]. Los polielectrólitos PVA y PEI no solo activan el polipropileno a ser más hidrófilo y mejorar la impregnación de la disolución reactiva, sino que protegen la estructura del polipropileno de los ataques de agentes oxidantes, etc.

El potencial electrocinético sirve como una prueba indirecta para verificar la modificación de la superficie de los poros por la formación de la red interpolimérica de intercambio iónico [238, 239]. En la Tabla 31 del anexo 4, se indican los valores del potencial electrocinético y de la densidad de carga que producen las membranas con los diferentes grupos funcionales.

En la Figura 30, se muestra el perfil del potencial electrocinético de las membranas funcionales con las redes interpoliméricas de intercambio iónico copolímeros del N-metil-D-glucamina, en función del pH. La membrana MP(CIVBTA-NMG) (Figura 30 a), presenta un valor positivo del potencial

electrocinético a pH 3.0. Este valor es producto de la carga del grupo amonio cuaternario y del grupo amino protonado del N-metil-D-glucamina.

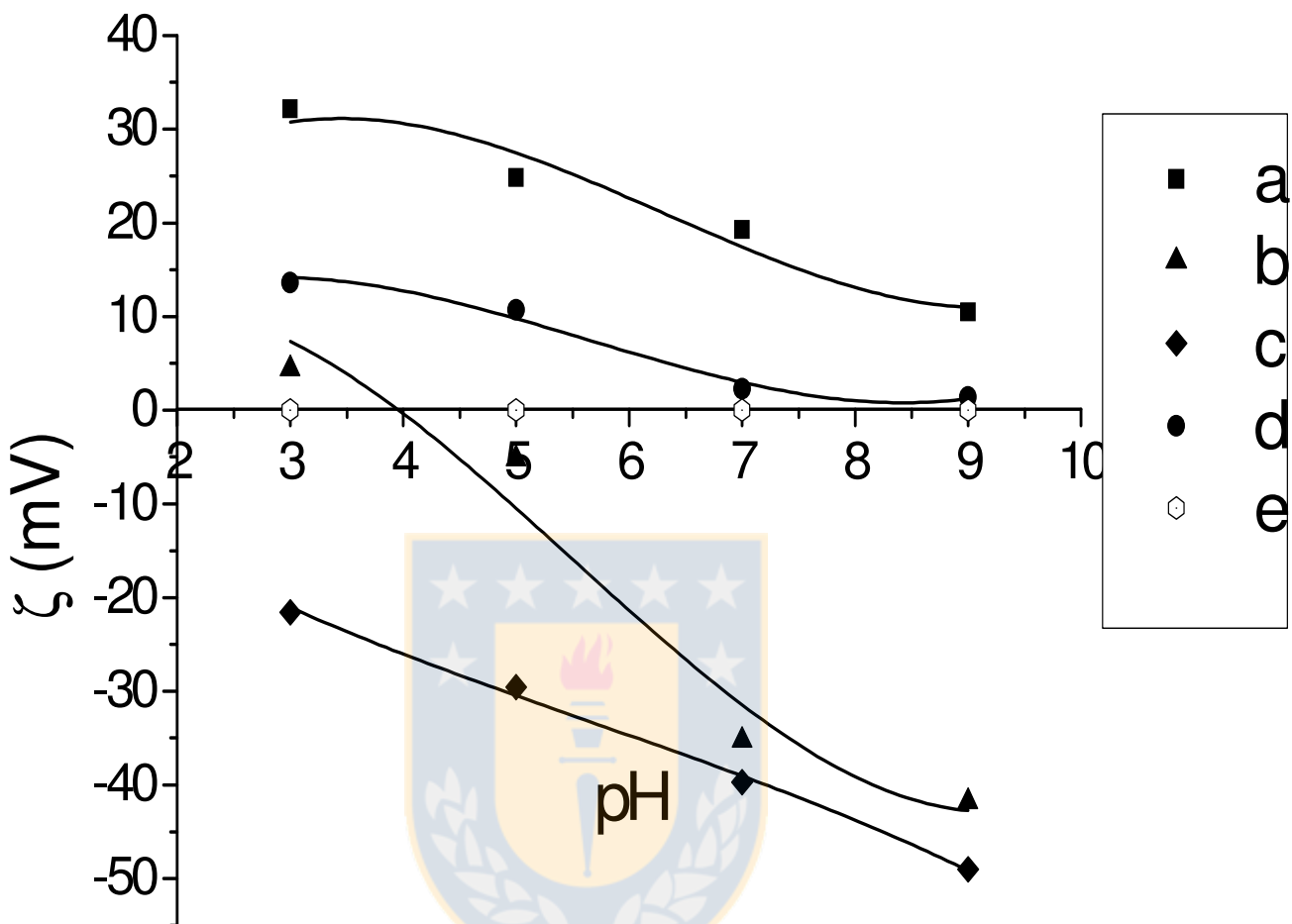


Figura 30. Perfil del potencial electrocinético de las membranas de copolímeros modificadas con la redes interpoliméricas. a. MP(CIVBTA-NMG). b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(NMG)8%. e. MPP).

En pH 9.0, la carga positiva solo es generada por el grupo amonio cuaternario debido a que el grupo amino del N-metil-D-glucamina se encuentra desprotonado.

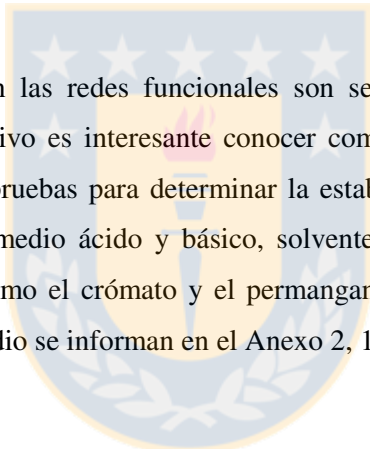
La membrana copolímero MP(AA-NMG) (Figura 30 b), presenta un valor del potencial electrocinético positivo a pH 3.0. Este resultado es producto de la protonación del grupo amino del N-metil-D-glucamina y el grupo carboxílico esta neutro. Si los valores de pH aumentan, el potencial electrocinético tiende a ser negativo. A pH 9.0, la carga del grupo carboxílico predomina completamente en la membrana. La membrana MP(AMPS-NMG), (Figura 30 c), en todo el rango de pH produce valores del potencial electrocinético negativos, y el más negativo se alcanza a pH 9.0. No se produce un efecto significativo de la carga positiva del grupo N-metil-D-glucamina en pH ácido.

La membrana MP(NMG)8% (Figura 30 d), se toma como patrón de comparación de las membranas de copolímeros. Se puede observar la sensibilidad del grupo N-metil-D-glucamina con el cambio de pH, protonándose a pH 3.0 y neutralizada a pH 9.0. Y la membrana MPP (Figura 30 e) sin modificar no muestra respuesta del potencial electrocinético en todo el rango del pH. Para todos los análisis no fue posible pulverizar las membranas o llevarlas a un tamaño de partícula reducido.

Las membranas se comportan como un plástico cuando se ponen en contacto con el molino, adhiriéndose a las aspas. Por este motivo la masa de las muestras empleadas en este análisis no fue la misma para todos los casos y esto genera problemas cuantitativos. Los resultados del potencial electrocinético son cualitativos. No fue posible llegar a la saturación eléctrica de las muestras debido al anterior comportamiento. La saturación eléctrica de las muestras indica el potencial de carga cero o potencial zeta.

Este estudio se complementa con las pruebas de las isothermas de adsorción de CO₂, para analizar el efecto de las redes interpoliméricas formadas al interior de las membranas de PP como se indica en el Anexo 2, 1 a.

Las membranas modificadas con las redes funcionales son sensibles a los cambios de pH en disoluciones acuosas por tal motivo es interesante conocer como es su comportamiento frente a otros disolventes. Se realizaron pruebas para determinar la estabilidad de las membranas frente a diferentes solventes tales como medio ácido y básico, solventes orgánico como ácido acético y cloroformo, agentes oxidantes como el crómato y el permanganato, y cromo trivalente en medio ácido. Los resultados de este estudio se informan en el Anexo 2, 1 c.



4.3. Caracterización micro-estructural y morfológica

4.3.1. Caracterización micro-estructural de las membranas funcionales

La caracterización de las membranas funcionales de intercambio iónico se realizó mediante espectroscopia infrarroja acoplada a la reflectancia total atenuada (ATR/FT-IR). Fueron determinadas las bandas de absorción de los grupos funcionales de las membranas modificadas y se comparan con las señales de MPP. Los estudios fueron hechos en el rango entre 400 - 4000 cm^{-1} . Solo se muestran las imágenes de los espectros ATR/FT-IR de las muestras más representativas.

En la Figura 31 a, se muestra el espectro de las bandas características del polipropileno isotáctico sin modificar MPP. Sobresalen las bandas de absorción entre los 2970-2800 cm^{-1} correspondientes a la tensión y al alargamiento asimétrico de los enlaces C-H (ν_{as}) en los grupos metilo CH_3 [184, 240]. Entre 1480-1380 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de las deformaciones asimétricas tipo tijera en el enlace C-H (δ_{as}) del CH_2 , y a las vibraciones de flexión simétricas de las interacciones de los enlaces C-H (δ_{s}) del metilo CH_3 [175, 186, 241].

Las bandas entre 1300-700 cm^{-1} , son características de los cambios a nivel micro-estructural del PP isotáctico. Las secuencias de cristalinidad en la configuración isotáctico se encuentran a 1200, 1116, 998, 841 y 800 cm^{-1} [242]. A 970 cm^{-1} es la banda de absorción de la estructura cabeza-cola de las unidades monómericas de la configuración isotáctica en el PP [243]. En la Tabla 7 se indican los valores de las bandas características para MPP.

En la Figura 31 b, se muestra el espectro de la membrana M416%PCI, en la Figura 32 c, el espectro de la membrana MPCIVBTA 10% y en la Figura 33 c, el espectro de la membrana MP(CIVBTA-NMG). Estas membranas presentan las bandas de absorción características de la red interpolimérica P(CIVBTA). Se destacan las señales de los carbonos del anillo aromático (1400-1600 cm^{-1}) y amonio cuaternario (1581 cm^{-1} señal para el enlace N-H, y la vibración de C-N).

Las vibraciones de flexión de las interacciones del grupo metilo CH_3 en el amonio cuaternario se puede apreciar a 1417 cm^{-1} [244, 245]. Las señales de los enlaces C-H y C-C, para las membranas modificadas es más intensa comparada con MPP. La membrana con la red interpolimérica de copolímero MP(CIVBTA-NMG) (Figura 33 c), muestra las señales vibracionales de absorción que aporta el grupo N-metil-D-glucamina, a 1077 cm^{-1} (ν (C-O)), 1035 cm^{-1} (ν (C-N)) y 1174 cm^{-1} (ν (CH-OH)), Tabla 7.

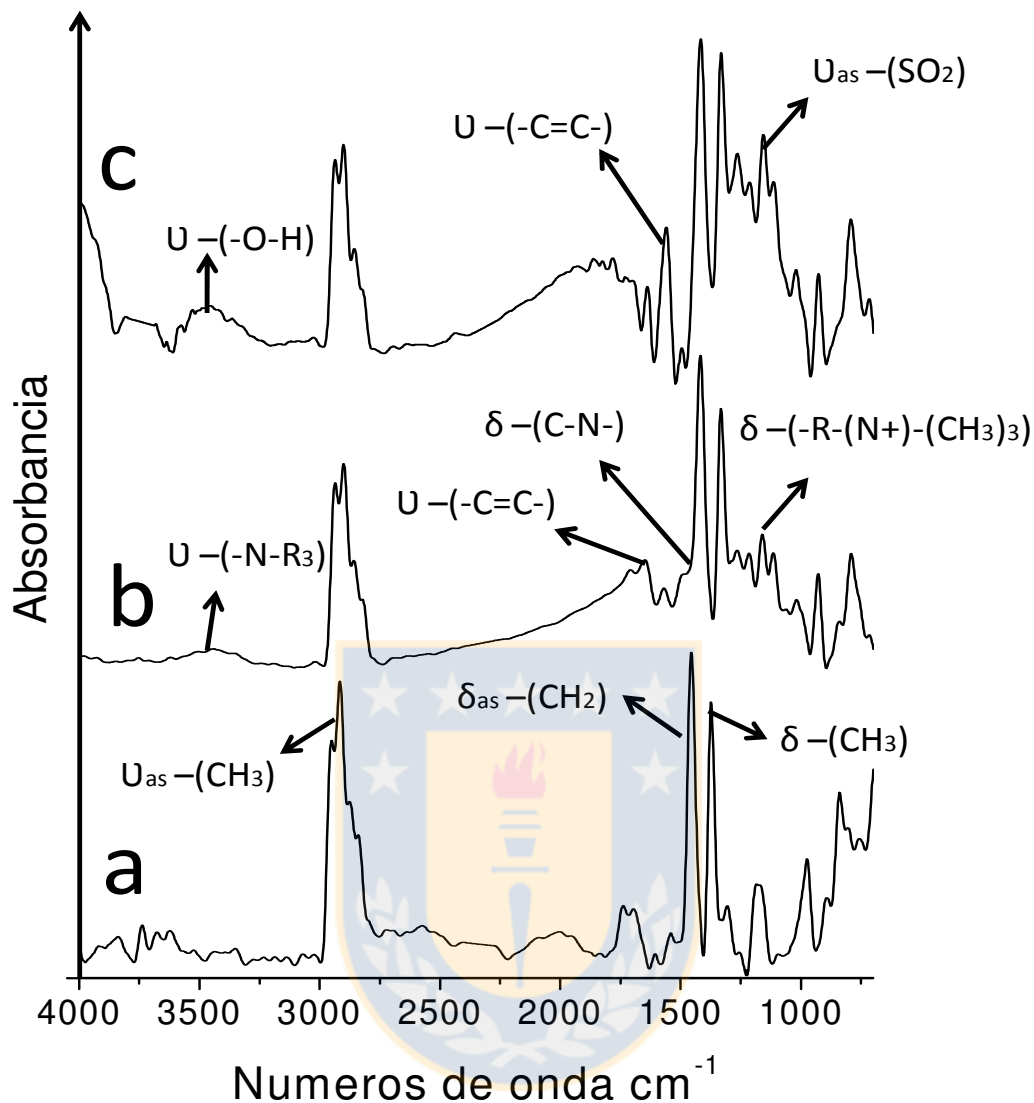


Figura 31. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa). a. Membrana MPP. b. Membrana M416%PCI. c. Membrana M414% PNa.

En la Figura 32 b se muestra el espectro de la membrana MPCIAETA15%. Se destaca las siguientes señales características de bandas de absorción (en cm^{-1}): a 1732 (ν C=O)), a 1482 cm^{-1} , corresponde a la banda de tensión del grupo amonio cuaternario ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) y a 1581 cm^{-1} señal para el enlace (δ N-H), y la vibración de (ν C-N) para la red P(CIAETA) [246, 247]. Las señales de los enlaces C-H y C-C, para las membranas modificadas es más intensa comparada con la muestra MPP.

Tabla 7. Señales de absorción característica (en cm^{-1}) de las muestras de las membranas de redes interpoliméricas con grupos amonio cuaternario, N-metil-D-glucamina, PEI y de PP.

Señal del grupo Funcional / Muestra	MPP	M416 %PCI	MPCIV BTA10 %	MPCIA ETA15 %	MPNMG 15%	MP(NMG)8%	MP(CIV BTA-NMG)	MPEI
$\nu(N-H)$ o $\nu(OH)$	---	3600-3200	3600-3200	3600-3200	---	---	3600-3200	3500-3366
$\nu_{as}(C-H)$	2970-2800	---	---	---	---	---	---	2915-2899
$\nu(C-H)$	---	3025-2928	3025-2928	3020	---	---	3025-2928	---
$\nu(C=O)$	---	---	---	1732	1719	1719	1719	---
$\nu(CH-OH)$	---	---	---	---	1174	1174	1174	---
$\nu(C-O)$	---	---	---	---	1077	1077	1077	---
$\nu(C=C)$ Anillo aromático	---	1641-1408	1641-1408	---	---	---	1641-1408	---
$\nu(C-N)$	---	---	---	---	1035	1035	1035	---
$\delta(N-H)$	---	1581	1581	1581	---	---	1581	1647-1617
$\delta(N-H)$ de $RN^+(CH_3)_3$	---	1417	1417	1483	---	---	1417	---
$\delta_{as}(C-H)$	1480-1380	---	---	---	---	---	---	1647-1617
$\delta_s(C-H)$	---	916-716	916-716	---	---	---	916-716	---
Cristalinidad	1300-700	---	---	---	---	---	---	---

En la Figura 32 d se muestra el espectro de la membrana MPNMG15% y en la Figura 33 b, el espectro de la membrana MP(NMG)8%. Los espectros mostraron las siguientes señales características de bandas vibracionales de absorción (en cm^{-1}): a 1077 cm^{-1} (ν (C-O)), a 1035 cm^{-1} (ν (C-N)), a 1174 cm^{-1} (ν (CH-OH)), a 1719 cm^{-1} (ν (C=O)), a 1563 cm^{-1} (ν (CO-O)) [248, 249].

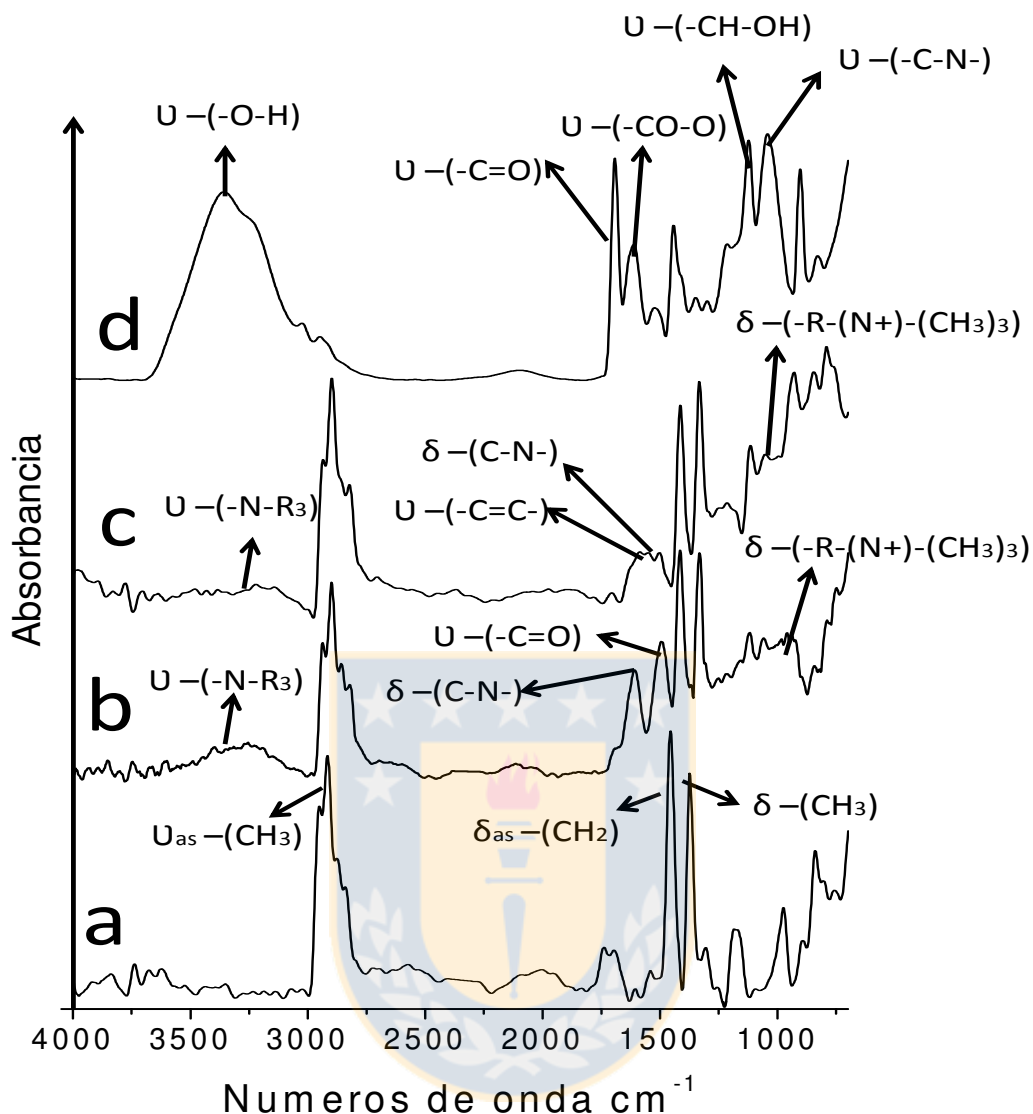


Figura 32. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA), P(CIAETA) y P(GMA-NMG). Antes de la modificación con las redes interpoliméricas las membranas de PP fueron hidrofílicas por el injerto de PVA 15kDa. a. Membrana MPP. b. Membrana MPCIAETA15%. c. Membrana MPCIVBTA15%. d. Membrana MPNMG15%.

No se aprecian las bandas de absorción del epóxido presente en el glicidil metacrilato a 1270 cm^{-1} y a 847 cm^{-1} , lo que indica que el N-metil-D-glucamina fue enlazado [200].

Las señales de los enlaces C-H y C-C, de las membranas modificadas es intensa comparada con la muestra de MPP. También, en la Tabla 7, se indican las señales de absorción características de una membrana modificada con el injerto de PEI. Sobresalen las señales a 3500 cm^{-1} , de la vibración asimétrica del enlace -N-H (ν_{as}), 3394 cm^{-1} , vibración simétrica del enlace -N-H (ν_s) y vibración II del enlace -N-H a 3366 cm^{-1} .

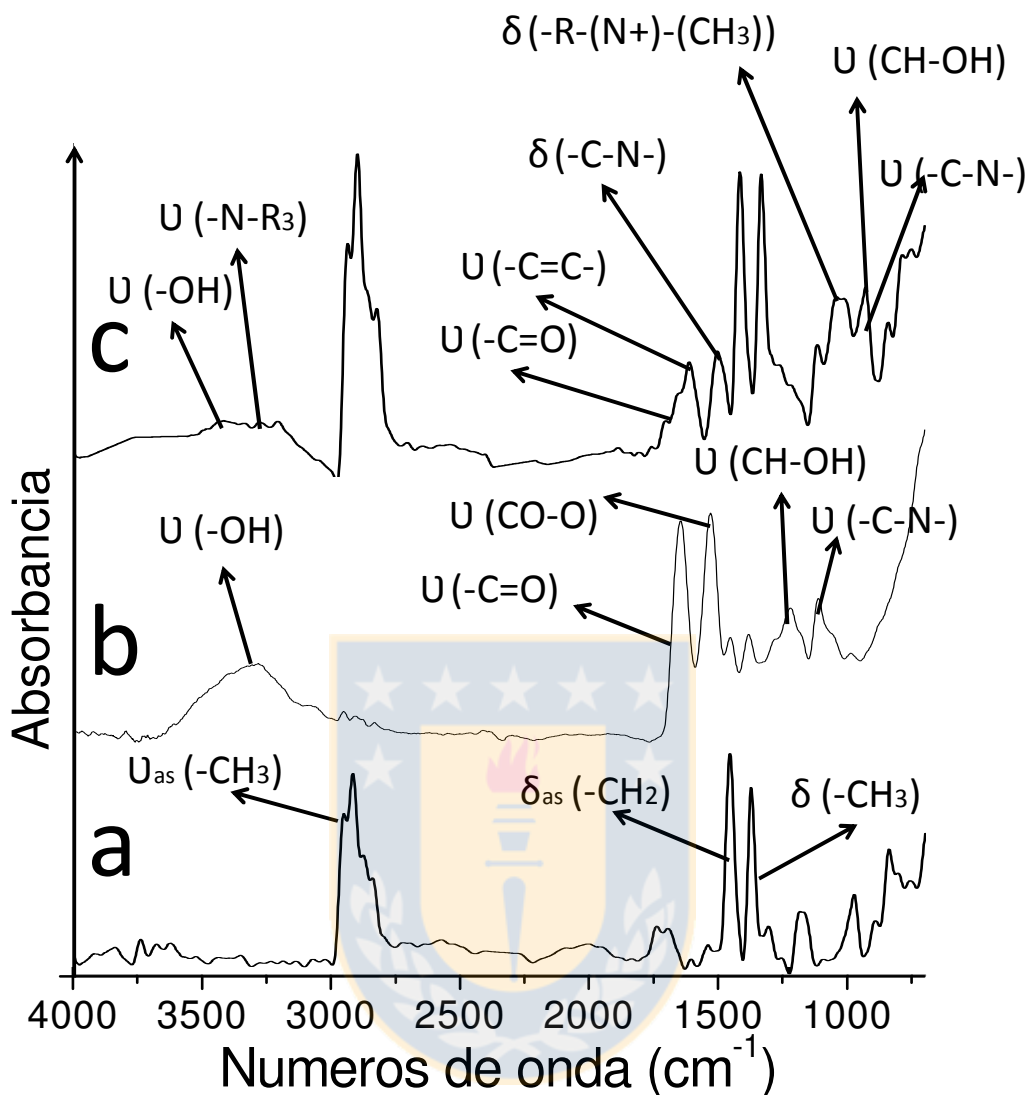


Figura 33. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA-NMG), y P(GMA-NMG), con patrón de referencia la membrana MPP. a. Membrana MPP. b. Membrana MP(NMG)8%. c. Membrana MP(CIVBTA-NMG).

Entre los $2970-2800\text{ cm}^{-1}$, la señal de la tensión y alargamiento asimétrico de los enlaces C-H (ν_{as}) en los grupos metilo CH_3 . A $1647-1617\text{ cm}^{-1}$, se observa la banda de absorción de la deformación del enlace $-\text{N}-\text{H}$, $1464-1513\text{ cm}^{-1}$, la señal de la deformación del enlace $-\text{C}-\text{H}$ y entre $1063-1446\text{ cm}^{-1}$, la señal para la vibración del enlace $-\text{C}-\text{N}$ [184, 192, 250]. El espectro se muestra en el Anexo 5, en la Figura 1 c.

En la Figura 31 c, se muestra el espectro de la membrana M414% PNa, y en la Figura 34 b, el espectro de la membrana MPSSNa6%. En el espectro de las membranas modificadas se identifican las señales del grupo sulfonato: 1042 cm^{-1} para $\text{S}=\text{O}$, 1175 cm^{-1} para SO_3^- y entre 1300 y 750 cm^{-1} para el anillo aromático [251, 252]. De igual manera, las señales de los enlaces C-H y C-C, para las

membranas modificadas son más intensas comparadas con la muestra MPP, estas señales se indican en la Tabla 8.

En la Figura 34 c se muestra el espectro de la membrana MPAA15%, y en la Figura 35 b para la membrana MP(AA-NMG). Se destaca las siguientes señales características de bandas de absorción (en cm^{-1}): a 3400 (ν (OH)), a 2900 (ν (COOH)), y a 1732 (ν (C=O)) [187, 188].

Tabla 8. Señales de absorción características (en cm^{-1}) de las muestras de las membranas de redes interpoliméricas con grupos sulfonato, carboxilato, N-metil-D-glucamina y polivinil alcohol.

Señal del grupo Funcional / Muestra	M414 % PNa	MPSS Na6%	MP MPS 6%	MPA A15%	MPGA 15%	MP(A MPS-NMG)	MP(AA-NMG)	MP VA
$\nu(N-H)$ o $\nu(OH)$	3600-3200	3600-3200	3600- - 3200	3600-3200	3600-3200	3600-3200	3600- - 3200	3400- - 3200
$\nu_{as}(C-H)$	3050-2900	3050-2900	3050- - 2900	3050-2900	3050-2900	3050-2900	3050- - 2900	2965- - 2850
$\nu(C-H)$	---	---	---	---	---	---	---	---
$\nu(C=O)$	---	---	1644	1725-1700	1725-1700	1719-1644	1719	1750
$\nu(CH-OH)$	---	---	---	---	---	1174	1174	---
$\nu(C-O)$	---	---	---	---	---	1077	1077	---
$\nu_{asym}(COO^-)$	---	---	---	1640	1640	---	1640	---
$\nu(C=C)$ Anillo aromático	1641-1408	1641-1408	---	---	---	---	---	---
$\nu(C-N)$	---	---	1453	---	1453	1453-1035	1035	---
$\nu_{asym}(SO_2)$	1256-1217	1256-1217	1115	---	---	1115	---	---
$\nu_{sym}(SO_2)$	1061-1020	1061-1020	1047	---	---	1047	---	---
$\delta C-H$	916-716	916-716	---	---	---	---	---	1480- - 1380
$\delta N-H$	---	---	---	---	1552	---	---	---

La membrana con la red interpolimérica del copolímero MP(AA-NMG) (Figura 35b) muestra las señales vibracionales de absorción que aporta el grupo N-metil-D-glucamina, a 1077 cm^{-1} (ν (C-O)), 1035 cm^{-1} (ν (C-N)) y 1174 cm^{-1} (ν (CH-OH)). Las señales de los enlaces C-H y C-C, para las membranas modificadas es más intensa comparada con la muestra de MPP, como se indican en la Tabla 8.

En la Figura 34 d se muestra el espectro de la membrana MPMPS6%, y en la Figura 35 c, el

espectro de la membrana MP(AMPS-NMG). En el espectro de las membranas modificadas se identifican las señales del grupo sulfonato: a 3400 cm^{-1} (ν (OH) y (NH)), a 1630 cm^{-1} (ν (NH-C=O)), a 1042 cm^{-1} para S=O, y 1175 cm^{-1} para SO_3^- [253, 254]. La membrana con la red interpolimérica de copolímero MP(AMPSA-NMG) (Figura 35 c) muestra las señales vibracionales de absorción que aporta el grupo N-metil-D-glucamina, a 1077 cm^{-1} (ν (C-O)), 1035 cm^{-1} (ν (C-N)) y 1174 cm^{-1} (ν (CH-OH)). De igual manera, las señales de los enlaces C-H y C-C, para las membranas modificadas es más intensa comparada con la muestra MPP.

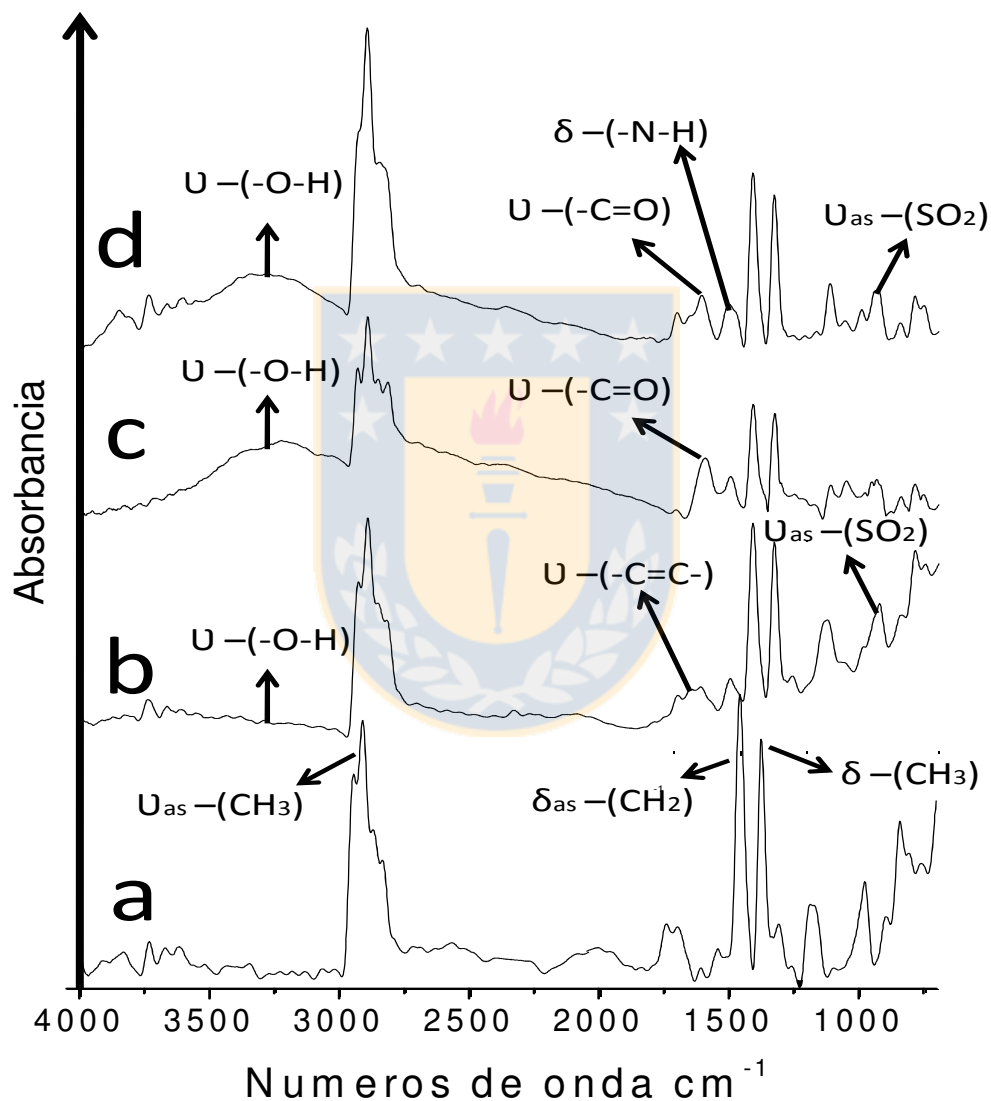


Figura 34. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(SSNa), P(AMPS) y P(AA), donde las muestras de PP fueron hidrofílicas con el injerto de PVA 15kDa. a. Membrana MPP. b. Membrana MPSSNa6%. c. Membrana MPAA15%. d. Membrana MPMPS6%.

En la Tabla 8 se indican las señales de absorción características para la membrana MPAA15%. Las bandas presentes entre 3650 y 3200 cm^{-1} , se debe a la tensión del grupo OH, y se superpone a la

señal de la banda de tensión de NH, entre 3500 y 3300 cm^{-1} . La banda del grupo carbonilo de la amida se encuentra entre 1740-1510 cm^{-1} , a 1800 y 1650 cm^{-1} , se identifica el grupo funcional ácido carboxílico [255, 256]. Y las señales de los enlaces C-H y C-C, para las membranas modificadas es más intensa comparada con la muestra de PP isotáctico.

En la Tabla 8 se indican las señales de absorción características para el PVA injertado en las membranas micro-porosas de PP. Las señales más representativas se encuentran entre 3400-3200 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del grupo -O-H de los alcoholes. Las bandas de absorción entre 2965-2850 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétricas de los -C-H y -CH₂, tanto del PP como del PVA.

También, existe un desdoblamiento de la señal de absorción a 1750 cm^{-1} de la tensión del grupo -C=O de los grupos acetales residuales y 1550 cm^{-1} , para la flexión en el plano del enlace C-OH y a los enlaces que se pueden formar entre cadenas de PVA entre sí como éteres [203, 257, 258]. Las bandas de absorción entre 1330-1327 cm^{-1} y 1300-1000 cm^{-1} , son representativas de las vibraciones de flexión del grupo -O-H y -C-O de los alcoholes. Las bandas localizadas entre 1429 cm^{-1} y 1370-1332 cm^{-1} corresponden a las flexiones de los grupos -CH₂ y -CH₃, respectivamente. En el Anexo 5, Figura 1 b se muestra las gráficas de los espectros de absorción de la membrana con el injerto de PVA.

Las membranas de redes interpoliméricas con P(CIVBTA), P(CIAETA), P(SSNa), P(AGA), P(AA) y P(AMPS), sintetizadas variando la concentración del agente de entrecruzamiento en el Anexo 5 se muestran las gráficas con las señales de los espectros de absorción características.

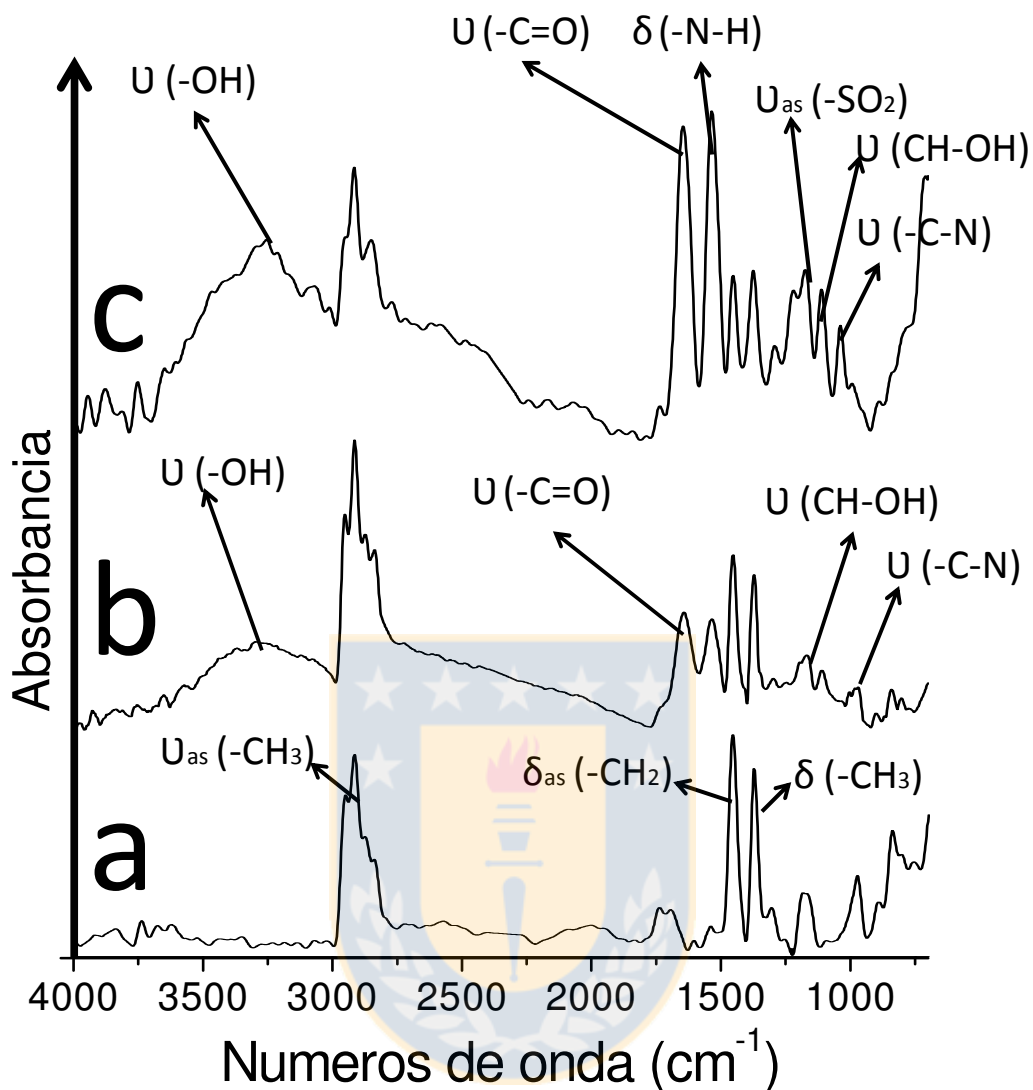


Figura 35. Espectro FT-IR/ATR de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(AA-NMG), y P(AMPS -NMG), con patrón de referencia la membrana MPP. a. Membrana MPP. b. Membrana MP(AA-NMG). c. Membrana MP(AMPS-NMG).

El análisis micro-estructural se complementó a través de la resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C RMN- ^{13}C , el cual da información sobre la estructura de las membranas modificadas en comparación a una membrana de PP son modificar. Los resultados se informan en el Anexo 2, 1 b.

4.3.2. Análisis morfológico de la estructura de las membranas

Las membranas de intercambio iónico con arquitectura de redes interpoliméricas presentan una morfología interesante debido a la sinergia que existe entre los grupos hidrófilos y el PP hidrófobo, para la permeación de agua y de iones hidratados.

Las imágenes SEM/EDS de la superficie y del corte transversal de las membranas modificadas indican los cambios a ser comparados con las imágenes de una muestra de membrana MPP.

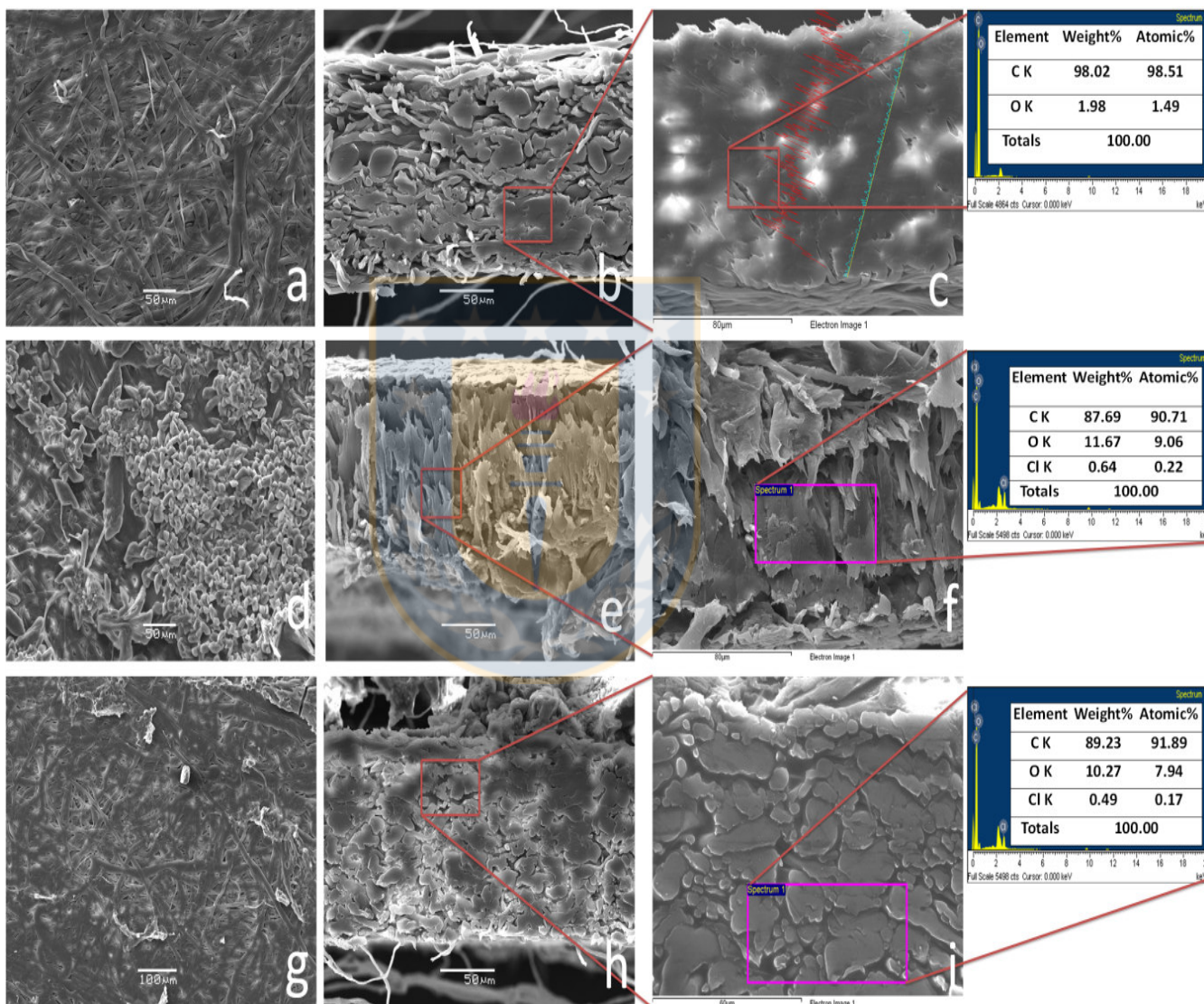


Figura 36. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas de P(CIVBTA) a 50 μm , y $\times 300$. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal. c. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$). M416%OCl (d. Superficie de la membrana. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$). M418%PCl (g. Superficie de la membrana a 100 μm , y $\times 100$. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 60 μm , y $\times 260$).

En la Figura 36 a y b se muestra la morfología de la superficie y el área transversal de una

membrana de PP sin modificar respectivamente. La membrana presenta una estructura de fibras entrelazadas al azar y no se observa una distribución uniforme de los poros. En la Figura 36 c se muestra la imagen de un corte transversal de la membrana junto con el análisis EDS, el cual exhibe una fuerte señal para el carbono (cadena carbonada del polipropileno) y una señal de 1.98% para el oxígeno. La señal del oxígeno puede deberse a una adsorción de aire en la estructura o a la presencia de zonas oxidadas [185, 259].

En la Figura 36 d y e se muestran las imágenes de la morfología de la membrana M416%OCl. Las fibras de PP están impregnadas por un material granular amorfo. La mayor concentración de P(CIVBTA) está en la superficie y a poca profundidad como se aprecia en las Figura 36 d y Figura 36 e . La baja concentración se debe a la naturaleza hidrófoba del PP, la no uniformidad en la distribución de los poros y su asimetría. Se observa un cambio respecto a MPP (Figura 36 a y b).

En la Figura 36 f se muestra el análisis EDS de un corte del área transversal, donde se indican las señales del carbono de la cadena del polipropileno y de la red de P(CIVBTA), junto con la señal del cloro. El análisis de cloro es una forma indirecta para saber la presencia del grupo amonio cuaternario. También, se observa una señal del oxígeno debida a la oxidación de las fibras de PP cuando se realiza el proceso de polimerización o por la adsorción de este desde el aire.

En la Figura 36 g se muestra la imagen de la morfología de la superficie de la membrana M418%PCl, en la Figura 36 h, la imagen del corte transversal y en la Figura 36 i, el análisis EDS del área transversal. Los resultados obtenidos para esta membrana son similares en forma a los obtenidos en la membrana M416%OCl. Este comportamiento indica que no hay un efecto significativo en la concentración del agente reticulante (MBA) y en la presencia o no del polímero lineal P(CIVBTA) 200 kDa. Dimerci y colaboradores, realizaron un injerto de resinas de P(CIVBTA) sobre la superficie de nanofibras de acetato de celulosa y al analizar las imágenes SEM, obtuvieron la formación de material amorfo depositado sobre la superficie de las nanofibras [260, 261].

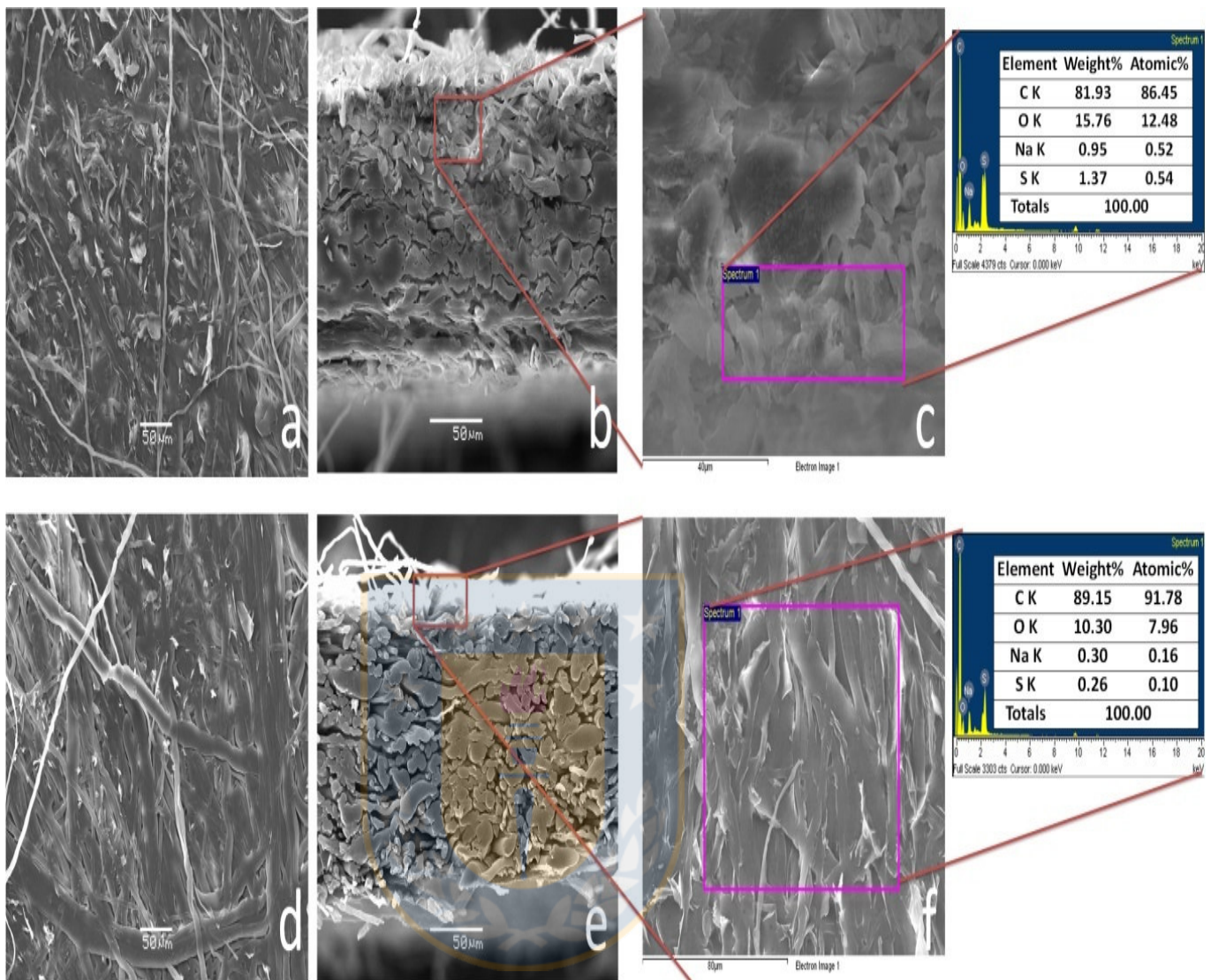


Figura 37. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas de P(SSNa) a 50 μm , y $\times 300$. M416%0Na (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal. c. Imagen EDS del área transversal a 40 μm , y $\times 517$). M416%PNa (d. Superficie de la membrana. e. Área transversal. f. Imagen EDS del área transversal a 80 μm , y $\times 180$).

En la Figura 37 a se muestra la morfología de la superficie de la membrana M416%0Na. En la superficie de la membrana se observa material polimérico de la red depositado sobre las fibras de PP. En la Figura 37 b y c, se muestra la estructura del corte transversal de la membrana. La red interpolimérica P(SSNa) penetró en la estructura de la membrana hasta cerca del centro, porque las fibras de PP son muy compactas en el centro de la membrana lo que limita la impregnación por la disolución reactiva para la formación de la red en esa zona. Este resultado se observa en las Figura 37 a y Figura 37b, por lo tanto se puede afirmar que la red P(SSNa) se concentra principalmente cerca de la superficie. El análisis EDS mostrado en la Figura 37 c, presenta señales para el carbono de la cadena del PP y de la red P(SSNa), el azufre, componente del grupo sulfonato, el ion Na^+ ,

contraion del grupo sulfonato y el oxígeno componente del grupo sulfonato y producido en la oxidación de las fibras de PP durante el proceso de polimerización.

En la Figura 37 d se presenta la morfología superficial de la membrana M416%PNa (con la red interpolimérica de P(SSNa), mezclada con P(SSNa) lineal de 200kDa). De igual forma que en la membrana M416%0Na, en la superficie de la M416%PNa, se observa material particulado depositado y distribuido sobre las fibras. En la Figura 37 e y f, se presenta la morfología del corte transversal de la M416%PNa, la cual es similar a la M416%0Na. El análisis EDS (Figura 37 f), indica señales del carbono, azufre, ion Na^+ , y del oxígeno. Se esperaba que en las membranas donde se inyectó el polímero lineal P(SSNa), este ayudara a promover la formación de los dominios de red en toda la estructura de interna de la membrana siendo estos similares a una capa de pintura. Pero de acuerdo a los resultados obtenidos, al parecer no hay un efecto significativo en la concentración del agente reticulante (MBA) y en la presencia o no del polímero lineal de P(SSNa) 200 kDa.

Chen y colaboradores, realizaron la modificación de membranas hidrofóbicas de fluoruro de poli(vinilideno) PVDF al incorporar en la estructura de la membrana un copolímero de poli(metil metacrilato-*co*-ácido estiren sulfónico) P(MMA-SSA) y en el análisis SEM, encontraron dominios de P(SSA) granulares depositados en la superficie de la membrana, similares a los que se han obtenido en este trabajo [262].

Las membranas con la red de P(SSNa) presentan una menor densidad de dominios del material granular en la superficie en comparación con las membranas de P(CIVBTA). La red de P(SSNa) cubre las fibras de polipropileno de forma similar a una capa de pintura. Los resultados del análisis SEM se pueden relacionar con la capacidad de absorción de agua de las propiedades fundamentales y el flujo volumétrico de agua a través de la estructura de las membranas. Las redes interpoliméricas con forma de material amorfo al hincharse produce mayor resistencia al paso del agua, estas se encuentran en las redes de P(CIVBTA) en comparación a las redes de P(SSNa) que no producen una alta resistencia al paso del agua debido a su morfología en forma de placas.

En la Figura 38 a y b, se muestra la morfología de la superficie y del área transversal de una membrana MPP, en la cual se observan fibras lisas compactas. En la Figura 38 c y d, se muestra la estructura morfológica de la superficie y de un corte transversal de la MplasmaCl.

En ambas imágenes se observa la distribución de dominios de la red interpolimérica en forma de material particulado amorfo que recubre la superficie de las fibras, a nivel de la superficie y en el interior de la membrana. En la Figura 38 e y f, se presenta la morfología de la superficie y de área transversal de MplasmaNa. El tamaño de los dominios P(SSNa) es más pequeño que los dominios de P(CIVBTA) y esta mejor distribuido en la superficie de las fibras.

La Figura 39 a y b, muestra la morfología de la superficie de la membrana M414%.PVA, en la cual

se deposita una capa de PVA 15 kDa, y en la Figura 39 c, se muestra el corte transversal de la membrana.

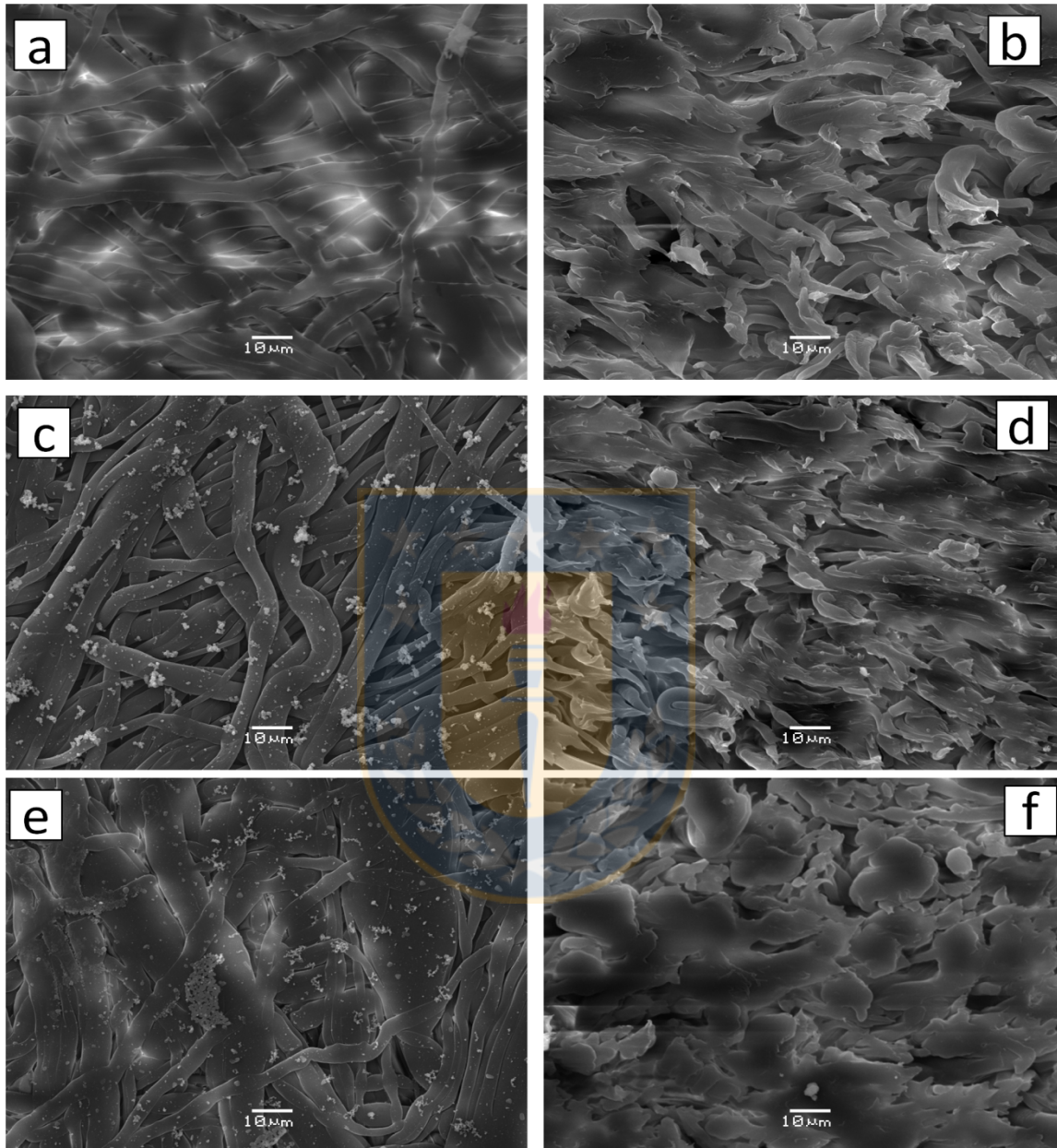


Figura 38. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas a 10 μm , y $\times 1000$. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Área transversal). MplasmaCl (c. Superficie de la membrana. d. Área transversal). MplasmaNa (e. Superficie de la membrana. f. Área transversal).

En la Figura 39 d y e, muestra la morfología de la superficie de la membrana M416%.PEI, en la cual se deposita una capa de PEI 15 kDa, y en la Figura 39 f, se muestra el corte transversal de la membrana. En ambos casos observa la formación de una capa fina que recubre las fibras de PP y el material de las redes interpoliméricas. La capa de PVA (Figura 39 b) produce una mayor rugosidad

superficial en comparación con la capa de PEI (Figura 39 e).

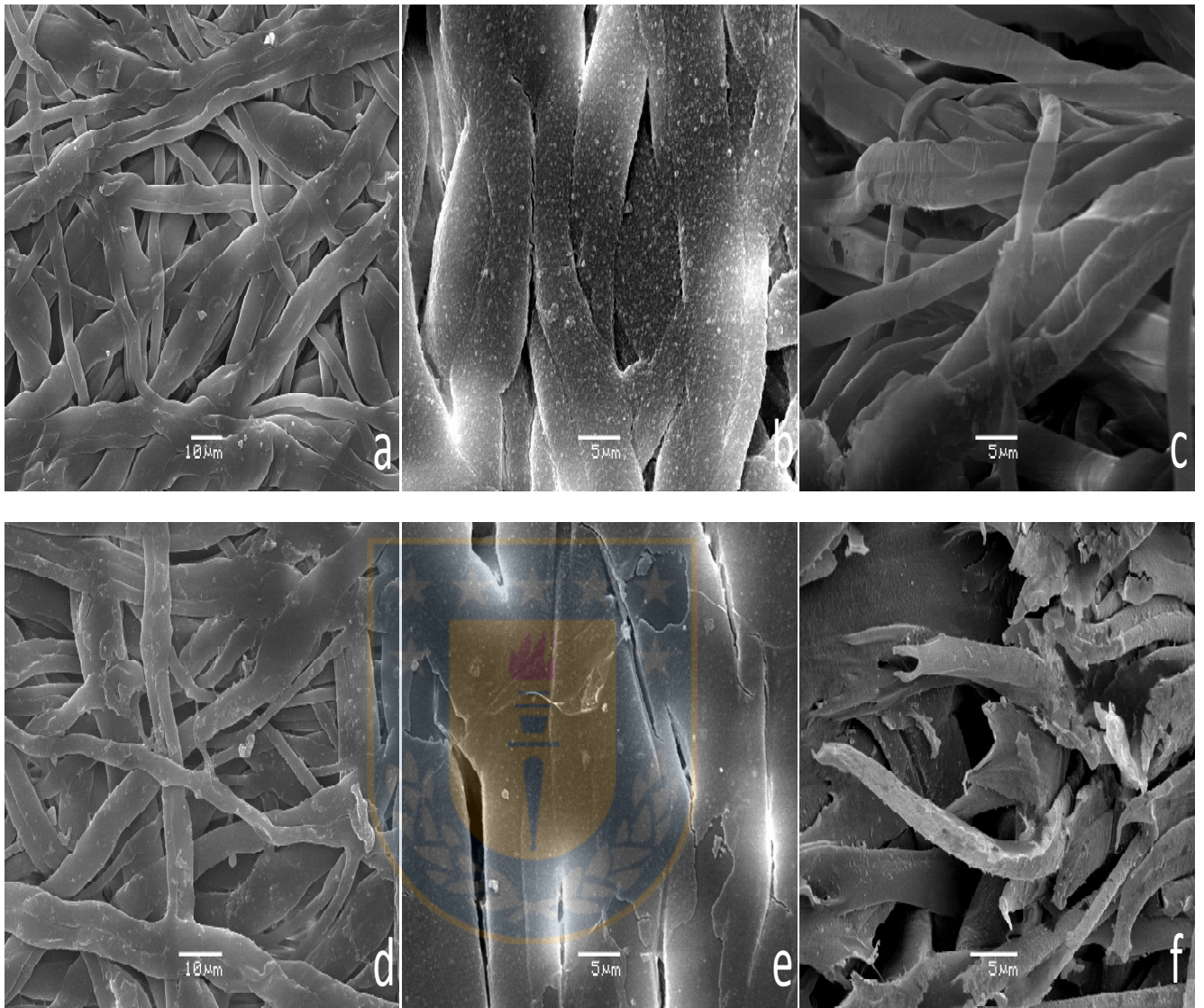


Figura 39. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas de P(SSNa) y P(CIVBTA), recubiertas con una capa de polielectrolito hidrófilo. M414%PNa.PVA, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 5 μm , y $\times 3000$). M416%OCl.PEI, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 5 μm , y $\times 3000$).

La morfología de la membrana MPVA (Figura 40 a, b y c) y de la membrana MPEI (Figura 40 e, f y g) presentan una capa fina de polielectrolito depositado sobre las fibras de polipropileno.

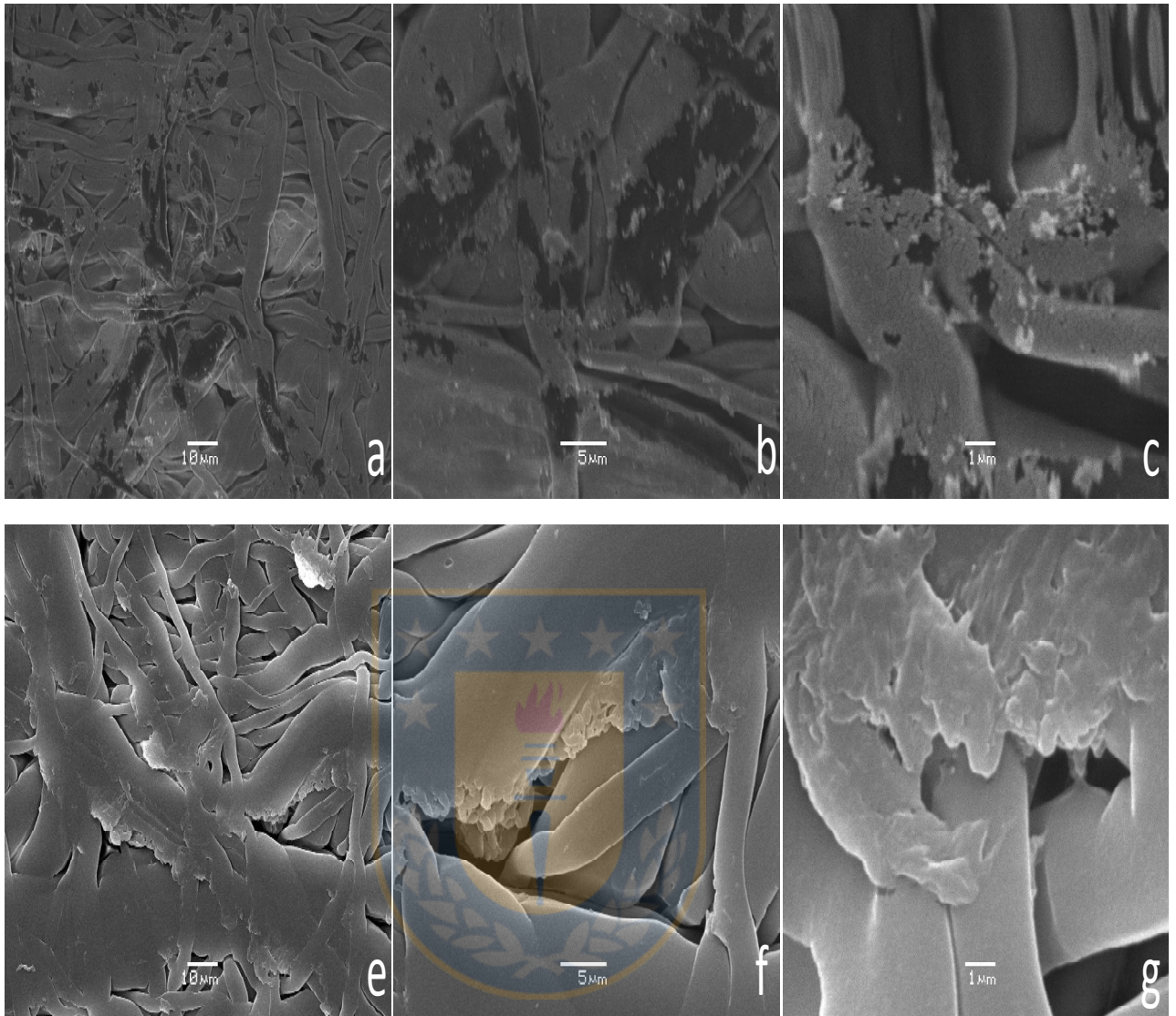


Figura 40. Imágenes SEM de las membranas con el injerto químico de los polielectrolitos hidrofílicos. MPVA, imagen de la superficie (a. 10 μm , y $\times 1000$. b. 5 μm , y $\times 3000$. c. Corte del área transversal a 1 μm , y $\times 10.000$). MPEI, imagen de la superficie (e. 10 μm , y $\times 1000$. f. 5 μm , y $\times 3000$. g. Corte del área transversal a 1 μm , y $\times 10.000$).

La PEI tiende a formar dominios, mientras que el PVA recubre la superficie más homogéneamente. Este procedimiento de injerto aumentó el grado de hidrofilia de las membranas, resultando en una mejor absorción de las mezclas reactivas para la formación de las redes interpoliméricas.

Büyüktuncel y colaboradores [203] publicaron resultados del análisis SEM parecidos a los informados en esta tesis. Ellos modifican la superficie de fibras huecas de PP a través de la adsorción y el injerto de PVA, obteniendo superficies rugosas y porosas que cubren toda la superficie de las fibras. Yang y colaboradores [192] publicaron resultados similares a los obtenidos en esta tesis. Ellos modifican la superficie y la pared de los poros de membranas macroporosas de polipropileno, al injertar PEI a través de un método plasma de barrera de descarga. Cuando se

analizan las muestras a través de SEM, ellos muestran las imágenes de la superficie de la membrana cubierta con una capa homogénea de PEI, la cual fue aumentando gradualmente de acuerdo a las condiciones experimentales. La capa de PEI que Yang y colaboradores publican es muy similar en la forma de la capa de los polielectrolitos que se injertan en este trabajo de investigación [192].

La Figura 41 a y b muestran la morfología de MPP, junto con el análisis EDS. Luego de la hidrofiliación del PP por el injerto de PVA, en los poros se forman redes interpoliméricas funcionales.

En la Figura 41 c se muestra la morfología superficial de la membrana MPAA15%. Los dominios en forma de placas que recubren las fibras superficiales, disminuyen la porosidad. En la Figura 41 d la red P(AA) se introdujo en la estructura de la membrana formando pequeños dominios que cubren las fibras. Del análisis EDS se informan la señal del oxígeno elemental del grupo carboxílico y del carbono elemento de las cadenas del polipropileno y de la red.

La morfología de la superficie en la membrana MPMPS15% presenta dominios granulares que recubren las fibras de PP y en algunas zonas se aglomeran (Figura 41 e). El análisis EDS se realizó en el área transversal de la membrana, y se obtienen señales para el azufre, oxígeno y carbono (Figura 41 f). El material de la red se introdujo en el espesor de la membrana pero no se aglomeró en la superficie.

En la Figura 41 g se muestra la morfología superficial de la membrana MPSSNa15%, la cual está cubierta en su totalidad por dominios de la red en forma de partículas de diferentes tamaños. En la Figura 41 h se muestra la imagen de un corte transversal y se nota que la red P(SSNa) penetró la estructura recubriendo las fibras de polipropileno sin formar dominios grandes. El análisis EDS indica las señales del carbono, oxígeno y azufre de los componentes de la red P(SSNa) y de la membrana soporte de polipropileno.

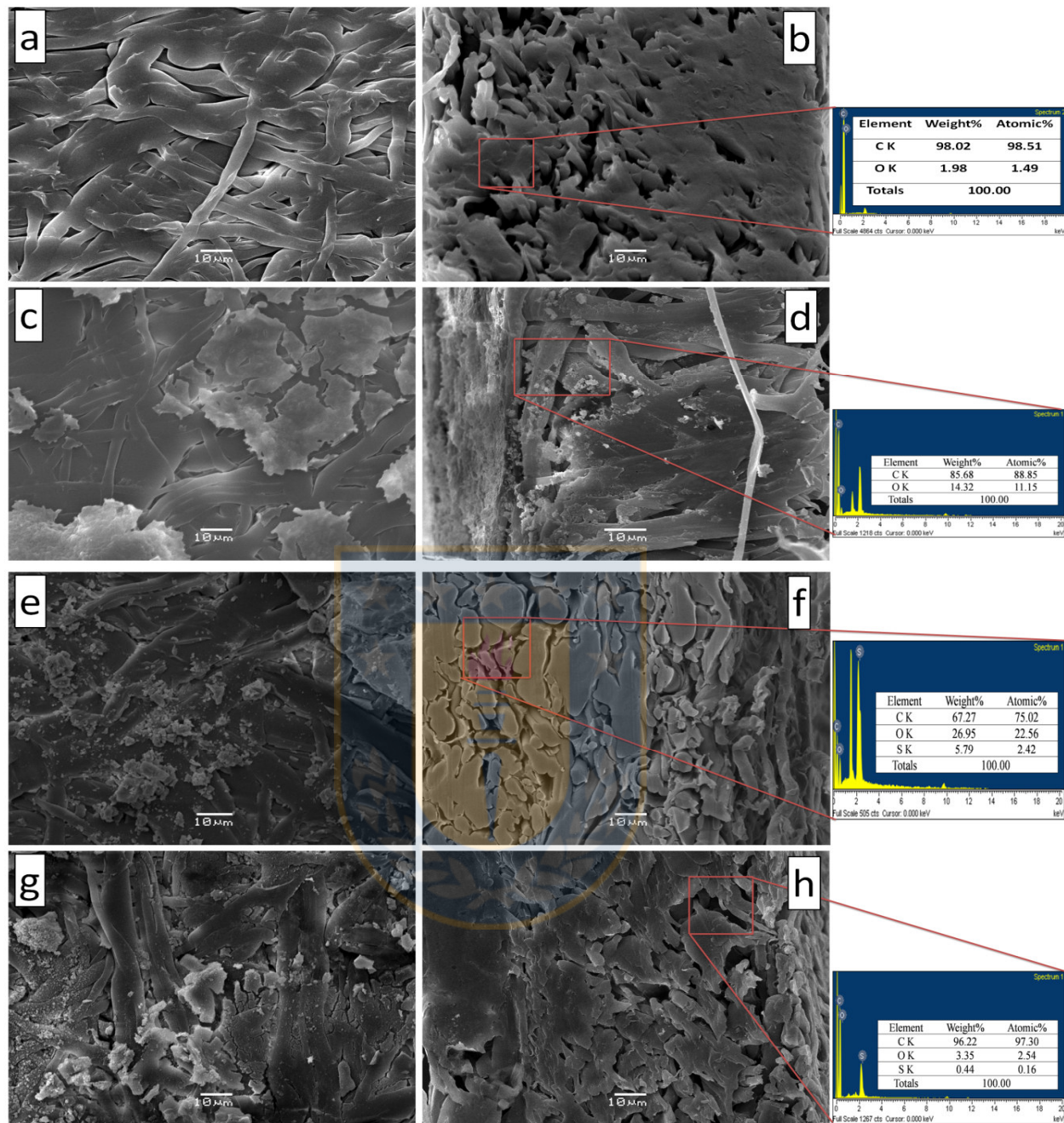


Figura 41. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas con grupos aniónico y carboxílico a 10 μm, y ×1000. MPP (a. Superficie de la membrana. b. Imagen EDS del área transversal). MPAA15% (c. Superficie de la membrana. d. Imagen EDS del área transversal). MPMPS15% (e. Superficie de la membrana. f. Imagen EDS del área transversal). MPSSNa15% (g. Superficie de la membrana. h. Imagen EDS del área transversal).

Las membranas con las redes interpoliméricas presentan cambios morfológicos comparadas con MPP. La fijación de la red interpolimérica es la que otorga a la membrana una buena capacidad de absorber agua en la estructura.

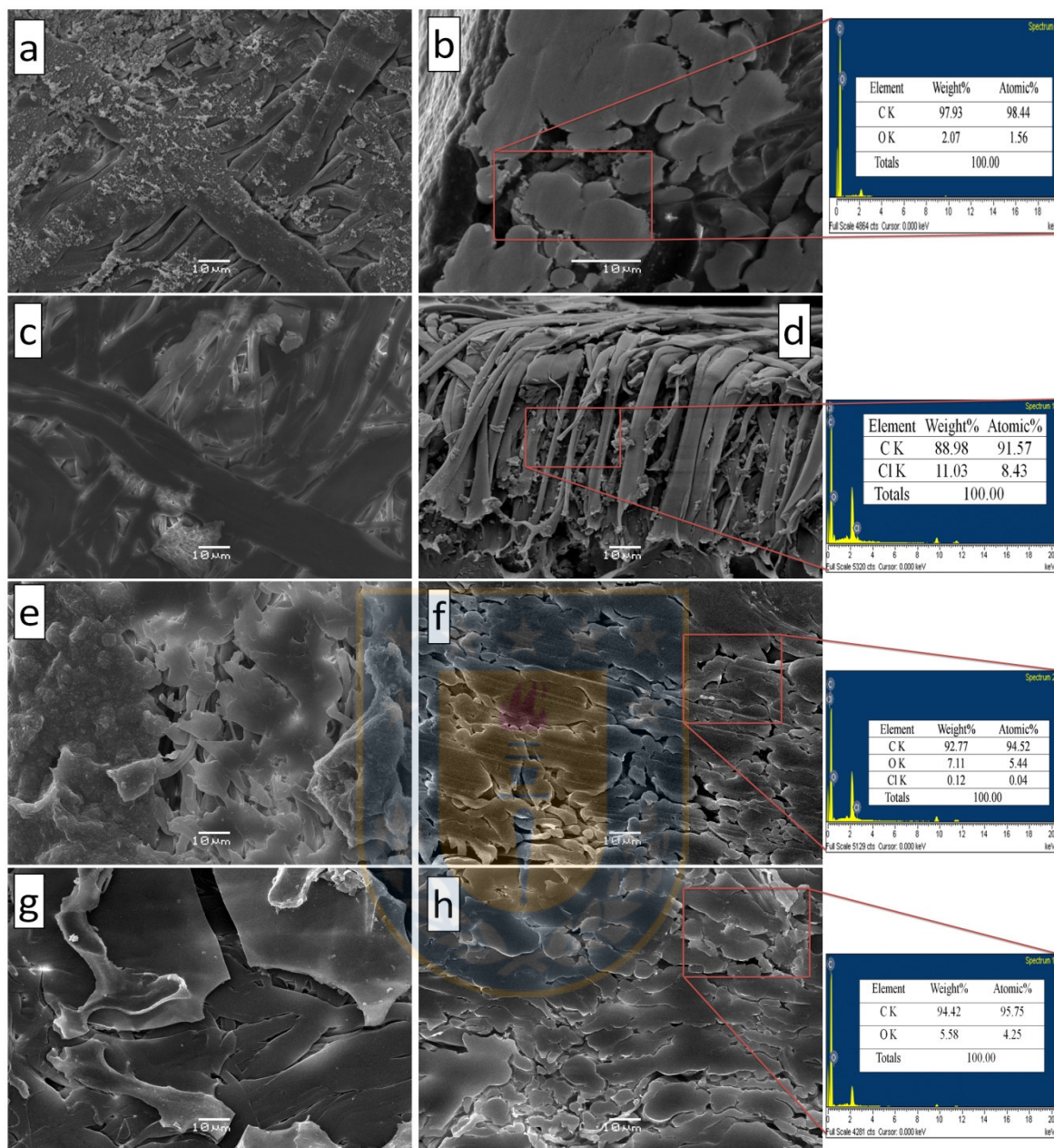


Figura 42. Imágenes SEM/EDS de las membranas de redes interpoliméricas con grupos carboxílico, catiónico y N-metil-D-glucamina a 10 μm , y $\times 1000$. MPGA15% (a. Superficie de la membrana. b. Imagen EDS del área transversal). MPCIVBTA15% (c. Superficie de la membrana. d. Imagen EDS del área transversal). MPCIAETA15% (e. Superficie de la membrana. f. Imagen EDS del área transversal). MPNMG15% (g. Superficie de la membrana. h. Imagen EDS del área transversal).

La morfología de la superficie de la membrana MPGA15%, se muestra en la Figura 42 a. Se puede observar la formación de dominios pequeños que recubren las fibras superficiales, el espesor de la capa es muy pequeño y se distribuyen de una forma casi homogénea en comparación a las membranas con la red P(AA) (Figura 41 c), P(AMPS) (Figura 41 e) y P(SSNa) (Figura 41 g). En la

Figura 42 b, se muestra la imagen del corte transversal de MPGA15% y se observan entre las fibras el depósito de la red P(AGA) y del análisis EDS se indican las señales del carbono y del oxígeno.

La membrana MPCIVBTA15% en la superficie no presenta una gran formación de dominios granulares de la red P(CIVBTA) en comparación con las membranas MPGA15%, MPSSNa15%, MPMPS1% y MPAA15% (Figura 42 c). El corte transversal de la membrana (Figura 42 d) muestra presencia de los dominios de P(CIVBTA) en forma de partículas amorfas depositadas entre el espacio de las fibras y del análisis EDS se indican las señales del carbono, cloro y oxígeno. Similares resultados presenta la membrana MPCIAETA15%. En la superficie se observan dominios adheridos a las fibras de polipropileno (Figura 42 e), pero la imagen del corte transversal (Figura 42 f), no muestra dominios que separen las fibras. Es posible que la red se encuentre en forma de placas. Del análisis EDS se indican las señales del carbono, oxígeno y cloro.

En la Figura 42 g se muestra la morfología superficial de la membrana MPNMG15%, y se observa la formación de dominios de la red en forma de placas particuladas que cubren la superficie de las fibras. En la Figura 42 h se muestra el corte transversal y se puede notar que las placas de la red P(GMA-NMG) están en los espacios entre las fibras de PP. Del análisis EDS se obtienen las señales del carbono de las cadenas de las redes de PP y P(GMA-NMG), junto con el oxígeno del grupo N-metil-D-glucamina.

Los poros de membranas de polipropileno han sido modificados por la formación de diferentes geles funcionales como por ejemplo Poli(2-hidroxiethyl metacrilato) [191], poli(sulfobetaina metacrilato) [195], poli(N,N-dimetilaminoethyl metacrilato) reticulado con dicloro *p*-xileno [184], poli(N-vinil-2-pirrolidona) injertada a través de un proceso plasma [241, 263], poli(ácido acrílico-*co*-D-gluconamidoethyl metacrilato) gel [264], poli(2-acrilamido-2-metilpropano ácido sulfónico) [265], los cuales producen cambios en la densidad de la estructura y cambian la porosidad superficial, resultados verificados a través del análisis SEM.

En la Figura 43 a, b y c se muestra la morfología de la estructura de MPP, parámetro de comparación junto con la MP(NMG)8% (Figura 44 d, e y f), para las membranas copolímeros. La MP(AA-NMG) desarrolla una morfología en forma de capa con dominios que recubren la superficie de la membrana de polipropileno (Figura 43 d y e). Al interior de la membrana MP(AA-NMG) la formación de la red interpolimérica del copolímero P(AA-NMG) es baja debido a la alta aglomeración de los dominios en la superficie en forma de capa (Figura 43 f).

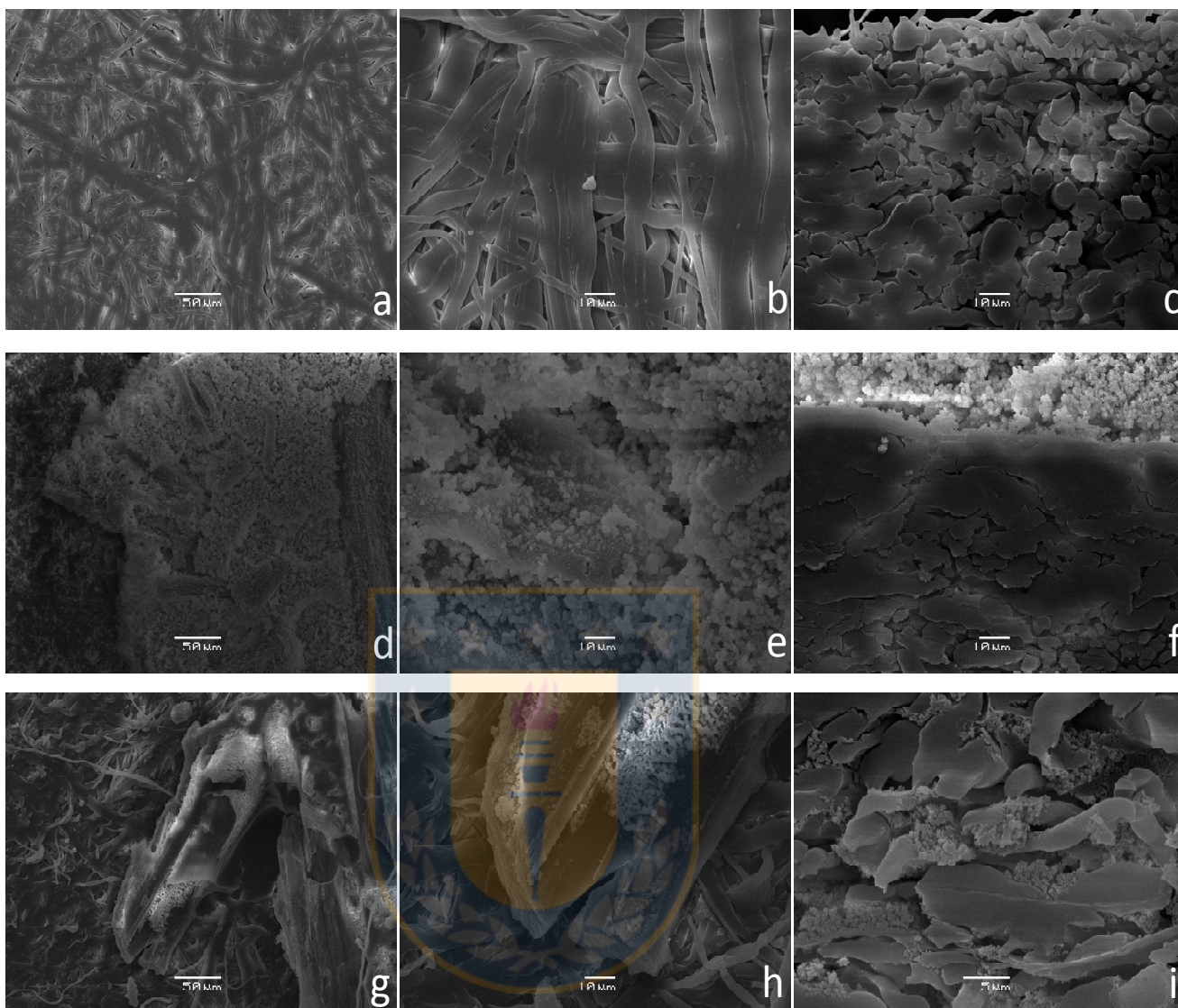


Figura 43. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas copolímeros de N-metil-D-glucamina. MPP (a. Superficie de la membrana a 50μm y ×300. b. Imagen superficial a 10 μm, y ×1000. c. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm, y ×1000). MP(AA-NMG) (d. Superficie de la membrana a 50μm y ×300. e. Imagen superficial a 10 μm, y ×1000. f. Imagen de un corte del área transversal a 10 μm, y ×1000). MP(AMPS-NMG) (g. Superficie de la membrana a 50μm y ×300. h. Imagen superficial a 10 μm, y ×1000. i. Imagen de un corte del área transversal a 5 μm, y ×3000).

De forma similar a la MP(AA-NMG), la MP(AMPS-NMG) forma dominios aglomerados de forma irregular en la superficie de la membrana (Figura 43 g y h). El tamaño de partícula del copolímero P(AMPS-NMG), es más pequeño en comparación a P(AA-NMG) y no se aglomera en gran cantidad en la superficie de la membrana. La Figura 43 i muestra la imagen del corte transversal de la MP(AMPS-NMG) y se puede notar una alta concentración de la red P(AMPS-NMG) en la estructura de la membrana. Las membranas MP(AMPS-NMG) y MP(AA-NMG) cambian la morfología de la superficie en las fibras de polipropileno que componen las membranas Estas

membranas comparadas con la MP(NMG)8% (Figura 44 d, e y f), producen menor tamaño de dominio de la red interpolimérica.

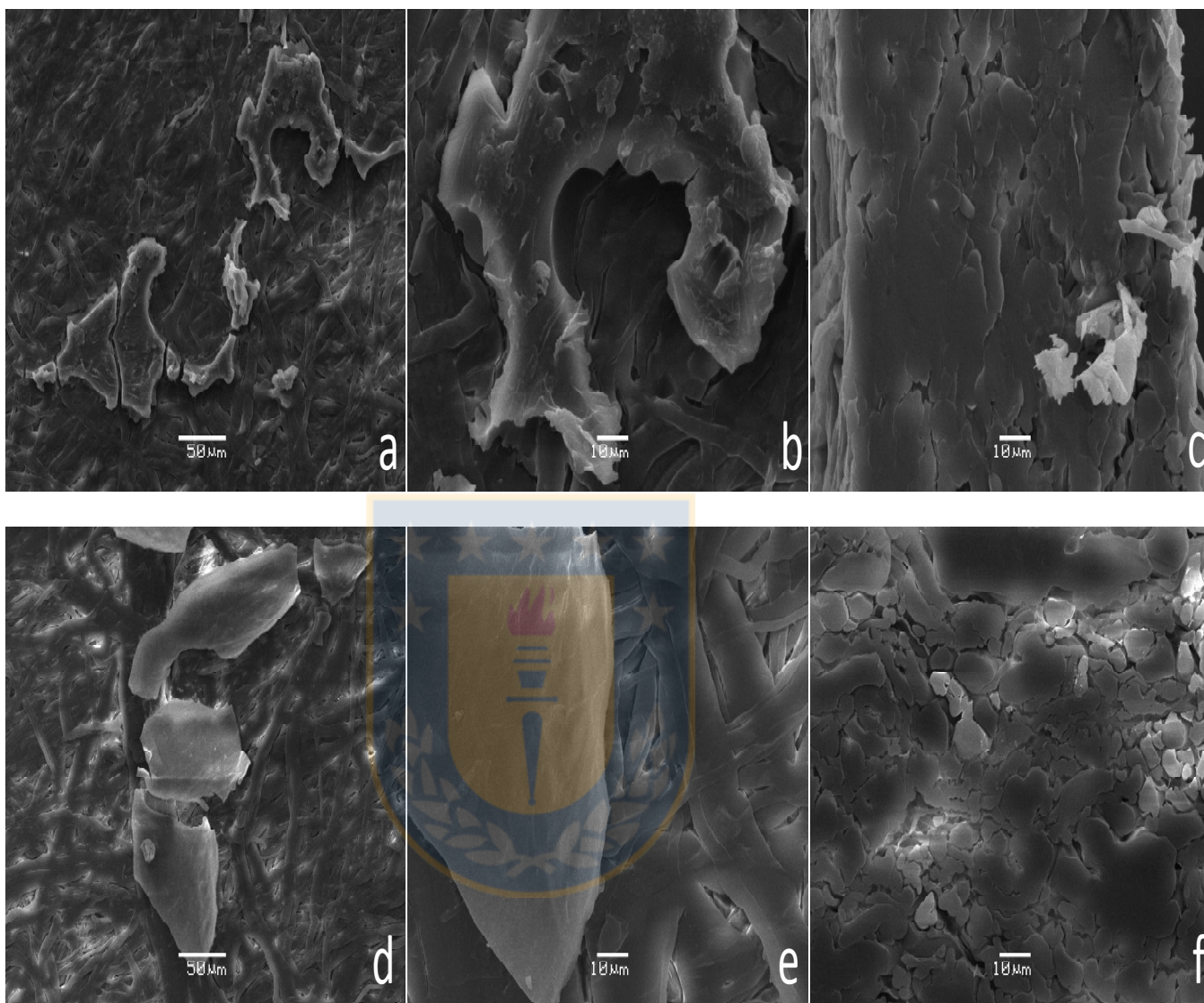


Figura 44. Imágenes SEM de las membranas con redes interpoliméricas copolimeras de N-metil-D-glucamina. MP(CIVBTA-NMG) (a. Superficie de la membrana a 50 μ m y \times 300. b. Imagen superficial a 10 μ m, y \times 1000. c. Imagen de un corte del área transversal a 10 μ m, y \times 1000.) MP(NMG)8% (d. Superficie de la membrana a 50 μ m y \times 300. e. Imagen superficial a 10 μ m, y \times 1000. f. Imagen de un corte del área transversal a 10 μ m, y \times 1000).

El análisis morfológico en la superficie de la membrana copolímero MP(CIVBTA-NMG) se muestra en la Figura 44 a y b, donde se observa la formación de dominios irregulares y abultados. En la Figura 44 c se muestra la imagen del corte transversal de la membrana y se puede notar que la red del copolímero penetró al interior de la estructura. En la Figura 44 d y e se muestra la morfología superficial de MP(NMG)8%, en la cual se observa la formación de dominios amorfos que se han adherido a las fibras de PP. En la Figura 44 f se muestra el corte transversal de la

MP(NMG)8% y se observa que la red penetró la estructura de la membrana de PP.

Al comparar las imágenes SEM de MP(CIVBTA-NMG) (Figura 44 a, b y c), y MP(NMG)8% (ver Figura 44 d, e y f), se observa una modificación significativa de la morfología en comparación a la muestra MPP (Figura 44 a, b y c).

Kolhe y colaboradores [245] modificaron la superficie de fibras de nylon-6, injertando P(CIVBTA). A través del análisis SEM ellos reportan un cambio significativo de la morfología de las fibras produciendo rugosidad en la superficie y en algunas zonas dominios amorfos de P(CIVBTA). Liang y colaboradores [266] modificaron membranas de polipropileno al injertar y polimerizar N-isopropilacrilamida en las paredes de los poros. El análisis SEM reveló la formación de dominios de PNIPA sobre la pared de los poros. De igual forma Hu y colaboradores modificaron membranas hidrofobias con fluoruro de polivinilideno, al formar P(AA) gel sensible a los cambios de pH dentro de los poros. A través del análisis SEM pudieron confirmar el cambio en la estructura del poro, el cual disminuyó de tamaño [267], y Nasef y colaboradores injertaron P(SSNa) en los poros y en la superficie de membrana de polivinilideno y la eficiencia del polímero injertado la comprobaron con el análisis SEM [268]. Similares resultados obtuvieron Seo y colaboradores cuando modificaron membranas macroporosas de polietileno por la síntesis *in-situ* de poli(4-vinil bencil cloruro), seguido de aminación [214]. También Maddanimath y colaboradores modificaron membrana de polipropileno y de polietileno para ser usadas como sensores para medir la humedad, en la modificación injertan P(SSNa) en la estructura de las membranas y el análisis SEM mostró la formación de dominios granulares de P(SSNa) [269].

Las membranas de PP se han modificado con polímeros básicos como poli(4-vinil piridina) como en el trabajo de Wang y colaboradores, ellos a través del análisis SEM verificaron que el poli(4-vinil piridina) se injerto sobre las fibras de la membrana, formando dominios y en algunos casos bloqueando los poros [194]. Yang y colaboradores realizaron la modificación de membranas de PP injertando poli(N,N-dimetilaminoetil metacrilato) P(DMAEMA) en la superficie y en los poros de las membranas. El análisis SEM mostró que el injerto de P(DMAEMA) fue en forma de capas homogéneas y no cambió la porosidad de la membrana soporte [184]. Yang y colaboradores modificaron con el injerto de un glicopolímero, la superficie de membranas de PP donde el análisis SEM mostró un recubrimiento de P(GAMA) que disminuyó la porosidad [270, 271]. Yu y colaboradores modificaron fibras huecas de polipropileno injertando P(AA), el cual cubrió la estructura fibrosa del material y los cambios fueron verificados a través del análisis SEM [188].

4.4. Propiedades térmicas

4.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)

En la Figura 45 a y Figura 46 a se muestra el diagrama termogravimétrico de MPP, obteniéndose una descomposición simple. La estabilidad térmica de MPP produce una temperatura de descomposición máxima ($T_{m\acute{a}x}$) de 451 °C y 1.92 % del porcentaje de la masa residual (Tabla 9) [272, 273]. La descomposición térmica de MPP comienza entre 150-220°C [175, 274]. El análisis se realizo en un rango de temperatura comprendido entre 25-600°C, para todas las muestras. La temperatura final de descomposición (T_{df}), se encuentra entre 548.3-548.6°C. Para todas las muestras analizadas se informa la temperatura inicial de descomposición (T_0) y la temperatura de descomposición para el 50% (T_{50}).

En la Figura 45 se muestran los diagramas termogravimétricos de las membranas interpoliméricas (P(SSNa) y PVA) y en la Tabla 9 se indican los valores de los diagramas respectivamente. Para todas las muestras se observa una descomposición simple similar a la obtenida para MPP (Figura 45 a).

Los diagramas termogravimétricos de las membranas interpoliméricas con grupos catiónicos (P(CIVBTA) y PEI) se muestran en la Figura 46 y en la Tabla 9 se indican los valores de temperatura. Para estas membranas se obtiene una descomposición simple.

Para todas las muestras modificadas con las redes interpoliméricas P(CIVBTA) y P(SSNa), presentan valores del porcentaje de masa residual mayores al valor del porcentaje de masa residual de MPP como se indica en la Tabla 9.

La $T_{m\acute{a}x}$, para el conjunto de las membranas con la red P(CIVBTA) y P(SSNa), junto con las membranas que poseen el injerto de PVA y PEI es menor que la $T_{m\acute{a}x}$, que se obtiene para la membrana MPP. Este resultado indica que la presencia de las redes interpoliméricas y el injerto de los polielectrólitos disminuye la estabilidad térmica del PP base [272]. Es posible que en ciertas zonas del PP donde la cristalinidad es débil las redes interpoliméricas se injerten químicamente y disminuyan la estabilidad química de la membrana resultante en comparación a las membranas de PP.

Tabla 9. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas (P(CIVBTA), y P(SSNa)).

Muestra	T ₀ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{máx} [°C]	% Masa residual	T _f [°C]
M432%0Cl	308.9	403.8	422.4	2.9	548.3
M612%0Cl	309.9	399.9	424.2	2.6	548.3
M416%0Cl	377.9	448.9	450.9	2.1	548.6
M416%0Cl.PEI	345.6	443.3	437.5	2.4	548.6
MplasmaCl	348.6	421.6	435.1	2.8	548.6
MplasmaCl.PEI	375.5	443.5	450.6	2.0	548.5
M432%0Na	305.9	410.9	428.0	2.0	548.3
M416%0Na	338.0	424.0	436.9	2.1	548.3
MplasmaNa	344.4	432.4	443.4	2.1	548.6
MPP	378.4	444.4	451	1.92	548.5

Para el caso de las membranas con las redes P(SSNa) la T_{máx}, se ordena: M432%0Na (428°C) < M416%0Na (436.9°C) < MplasmaNa (443.4°C) < MPP (451°C) (Tabla 9). El método de síntesis de la membrana MplasmaNa influye en los resultados, porque la modificación se realiza principalmente en la superficie de la membrana. Las membranas de impregnación la modificación está presente en el interior. La descomposición térmica se produce en el rango entre 220-340°C, en el cual se produce la descomposición del grupo sulfonato y del anillo aromático [150, 275]. Se ha obtenido el siguiente orden para T₀: MPP (378.4°C) > MplasmaNa (344.4°C) > M416%0Na (338°C) > M432%0Na (305.9°C). Para la T₅₀: MPP (444.4°C) > MplasmaNa (432.4°C) > M416%0Na (424%) > M432%0Na (410.9°C).

Las membranas con las redes P(CIVBTA) los valores de T_{máx}, presentan el siguiente orden: M432%0Cl (422.4°C) < M612%0Cl (424.2°C) < MplasmaCl (435.1°C) < M416%0Cl.PEI (437.5°C) < MplasmaCl.PEI (450.6%) < M416%0Cl (450.9°C) < MPP (451°C) (Tabla 9). Las membranas MplasmaCl.PEI y M416%0Cl presentan valores de la T_{máx}, muy similares a MPP posiblemente porque los dominios de la red están muy cerca de la superficie. Para este conjunto de membranas la descomposición térmica se produjo en el rango 310-380°C, en el cual se produce la descomposición del grupo amonio cuaternario y del anillo aromático [276, 277]. Para los cuatro valores de T₀, más altos se obtiene el siguiente orden: MPP (378.4°C) > M416%0Cl (377.9°C) > MplasmaCl.PEI (375.5°C) > MplasmaCl (348.6°C). Para la T₅₀: M416%0Cl (448.9°C) > MPP (444.4°C) > MplasmaCl.PEI (443.5°C) > M416%0Cl.PEI (443.3°C).

Las membranas que presentan el injerto de polielectrólitos MPVA y MPEI (Figura 45 b y la Figura 46 b) presentan valores de la T_{máx}, muy similares al valor de la muestra MPP, debido a que la concentración del polielectrólito injertado es baja y esta se centra principalmente en la superficie de la membrana. Por tal motivo no es muy sensible la detección de la descomposición de los polielectrólitos. De igual forma que las membranas modificadas con las redes interpoliméricas, las

muestras con el injerto de polielectrólitos presentan un porcentaje de masa residual mayor que la de MPP (Tabla 10).

En la Figura 47 se muestra el perfil de los termogramas de descomposición de las membranas que fueron activadas por el injerto de PVA y luego impregnadas por las redes interpoliméricas aniónicas (PSSNa y PAA) (Tabla 10). Se obtiene una descomposición simple en los termogramas. El siguiente orden es de los cuatro valores más altos de la T_0 : MPNMG6% (380.2°C) > MPP (378.4°C) > MPNMG10% (377.7%) > MPSSNa10% (376.9°C). Para la T_{50} , se tiene: MPCIVBTA10% (456.3°C) > MPAA15% (449.9°C)=MPNMG15% (449.9°C) > MPCIVBTA6% (449.5°C). Para la $T_{máx}$, se tiene el orden: MPCIVBTA10% (461.4°C) > MPAA15% (457.5°C) > MPAA10% (457.2%) > MPCIVBTA6% (456.6°C).

Para la muestra MPAA6% se muestra el perfil de descomposición térmica en la Figura 47 b, en la cual se observa un aumento en la masa desde los 250-375°C, posiblemente se debe a la alta hidrofilia de la muestra la cual ha absorbido gran cantidad de agua.

Se han realizado análisis TGA/DTG en resinas de intercambio iónico con grupo sulfonato y resinas modificadas con arcillas, y se ha encontrado que entre 300-390°C, se obtiene una pérdida de peso considerable [278, 279]. Los resultados obtenidos de la T_0 para la red P(SSNa) que se indican en la Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11, coinciden con el rango de temperatura de 300-390°C mencionado anteriormente. De igual forma los resultados del análisis TGA/DTG en resinas de intercambio iónico con grupo amonio cuaternario y resinas de amonio cuaternario modificadas con silica presenta una descomposición que comienza a los 300°C, temperatura que coincide con la T_0 , de las membranas con redes P(CIVBTA) y P(CIAETA) [280-283]. De igual forma se han realizado estudios de TGA para el P(AA) y se ha encontrado que este se descompone principalmente en el rango de temperatura entre 310-390°C, valores que coinciden con los encontrados en esta investigación para las membranas MPAA [284].

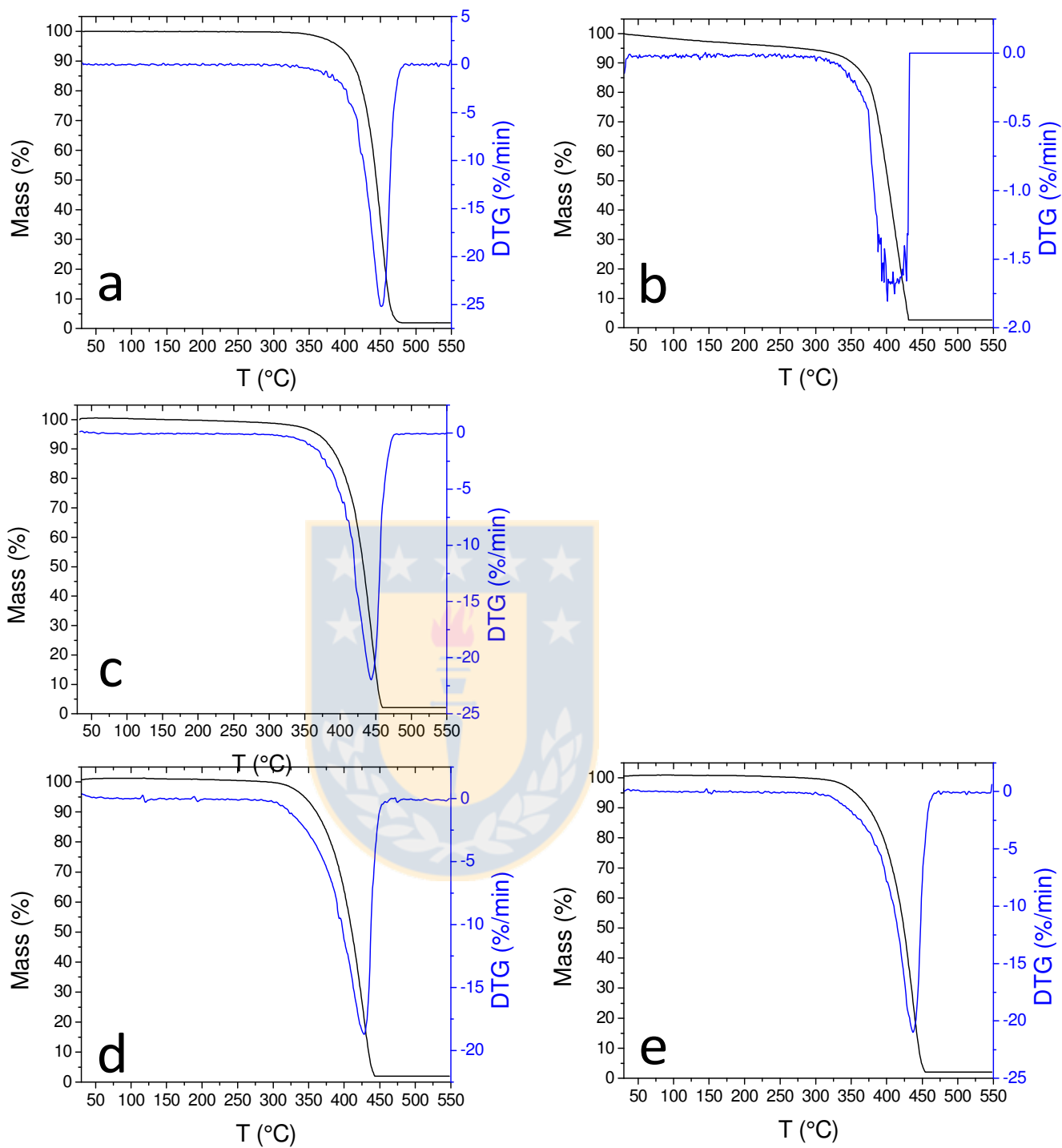


Figura 45. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas de P(SSNa). a. MPP. b. MPVA. c. MplasmaNa. d. M432%0Na. e. M416%0Na.

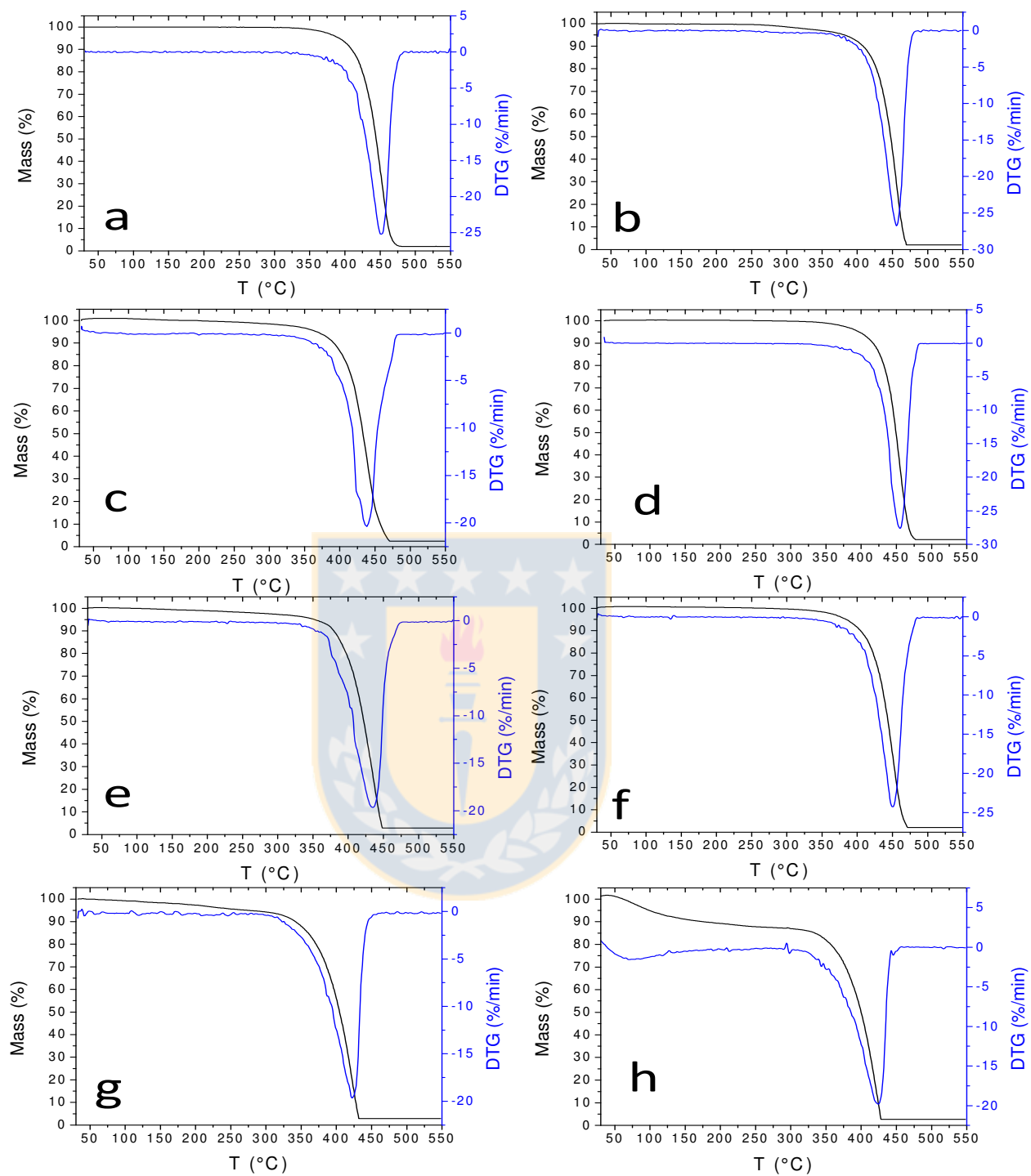


Figura 46. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M416%0Cl.PEI. d. M416%0Cl. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl.PEI. g. M432%0Cl. h. M612%0Cl.

Tabla 10. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y el injerto de polielectrólitos (PVA y PEI).

Muestra	T₀ [°C]	T₅₀ [°C]	T_{máx} [°C]	% masa residual	T_f [°C]
MPAA6%	303.8	424.8	425.2	2.57	548.5
MPAA10%	376.7	448.7	457.2	2.24	548.5
MPAA15%	372.9	449.9	457.5	2.44	548.5
MPSSNa6%	343.8	423.8	437.6	2.52	548.5
MPSSNa10%	376.9	441.9	450.5	2.41	548.5
MPSSNa15%	345.5	441.9	442.9	2.03	548.5
MPCIVBTA6%	373.5	449.5	456.6	3.39	548.5
MPCIVBTA10%	372.3	456.3	461.4	2.42	547.2
MPCIVBTA15%	375.8	444.8	453.6	2.07	548.5
MPNMG6%	380.2	447.2	453.6	2.28	548.5
MPNMG10%	377.7	445.7	454.7	2.17	548.5
MPNMG15%	373.9	449.9	456.0	2.15	548.5
MPVA	309.9	400.9	449.7	2.66	548.5
MPEI	376.7	446.7	455.8	2.06	548.5
MPP	378.4	444.4	451	1.92	548.5

El porcentaje de la masa residual de las membranas con las redes interpoliméricas aniónica y ácido débil es mayor que el valor obtenido para MPP y es independiente de la concentración de MBA. Este mismo resultado se observa para las membranas con las redes interpoliméricas catiónica y N-metil-D-glucamina.

Los valores de T_{máx}, para las membranas con la red P(SSNa) se encuentra entre 437.6-450.5°C, (Tabla 10) en las cuales la desulfonación comienza a 275.5°C y puede producirse hasta los 466.3°C [285, 286]. Es posible que en estas membranas la capa injertada de PVA al PP proporcione estabilidad química a la estructura de la membrana.

De igual forma los valores de T_{máx}, de las membranas con la red de P(AA), están muy cerca al valor de MPP, los cuales se encuentran entre 425.2-457.5°C, (Tabla 10), donde la descomposición incluye la deshidratación, la descarboxilación (comienza cerca de 270°C) y la despolimerización [287, 288]. Posiblemente la resistencia térmica de las membranas se deba a los grupos hidroxilos del PVA y carboxílicos de la red P(AA).

Los termogramas de la descomposición de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(GMA-NMG) se muestran en la Figura 48, en las cuales se aprecia un proceso de descomposición simple igual al de la muestra MPP (Figura 47 a). En la Tabla 10, se indican los valores térmicos respectivos de las muestras analizadas.

Los valores de T_{máx}, para las membranas con las redes P(CIVBTA) están cerca del valor obtenido para MPP y se encuentran entre 453.6-461.4°C (Tabla 10), valores que corresponden a la descomposición térmica P(CIVBTA) (la descomposición ocurre entre 450-630°C) [280, 289].

De igual forma los valores de la T_{máx}, de las membranas con la red de P(GMA-NMG) están cerca al valor obtenido de MPP, ubicándose entre 453.6-456.0°C (Tabla 10), valores muy similares a los

obtenidos para la membrana MPEI. Es posible que el grupo amino y los grupos hidroxilo proporcionen un efecto de resistencia térmica a los sustratos de polipropileno [290].

En todas las muestras analizadas se observa la aparición de la temperatura inicial de descomposición T_0 , sobre los 300°C, predomina la estabilidad térmica del polipropileno y se han obtenido curvas claras y limpias sin presencia de ruido. Para todas las muestras analizadas bajo atmosfera de nitrógeno se obtienen curvas de descomposición simples [291].

En la Figura 49, se muestran los perfiles de los termogramas de la descomposición de las membranas de redes copolímeros de N-metil-D-glucamina (Tabla 11). Al igual que en las anteriores caracterizaciones TGA/DTG de las membranas interpoliméricas, aquí se obtiene un descomposición simple de los materiales. Se ha obtenido el siguiente orden para la T_0 : MPP(378.4°C) > MP(CIVBTA-NMG) (375.9°C) > MP(AA-NMG) (345.9°C) > MP(AMPS-NMG) (328.3°C) > MP(NMG)8% (278.2°). La presencia de la red interpolimérica copolímero refuerza la estabilidad térmica del PP isotáctico. Para la T_{50} , se obtiene el siguiente orden: MP(AMPS-NMG) (446.3°C) > MP(NMG)8% (445.2°C) > MPP (444.4°C) > MP(CIVBTA-NMG) (443.9°C) > MP(AA-NMG) (418.8°C). De igual forma para la $T_{máx}$, se obtiene: MP(CIVBTA-NMG) (462.1°C) > MP(NMG)8% (457.8°C) > MP(AMPS-NMG) (457.7°C) > MPP (451°C) > MP(AA-NMG) (425.3°C).

De los resultados anteriores se puede observar que el injerto de la red interpolimérica en las zonas del PP con una baja cristalinidad se mejora la estabilidad térmica. Además, de los resultados obtenidos en el análisis SEM/EDS se observó que las redes MP(AA-NMG), MP(CIVBTA-NMG), MP(AMPS-NMG) y MP(NMG)8% forman una capa gruesa en la superficie de las membranas de PP. Es posible que esta capa de red interpolimérica proteja las fibras de PP y le proporcione estabilidad térmica.

Se puede afirmar que el porcentaje de la masa residual y la temperatura máxima de descomposición $T_{máx}$, se relaciona con el porcentaje del grado de modificación de las propiedades fundamentales. Esta relación consiste en que a mayor cantidad de monómero o de reticulante MBA se esperaba obtener mayor valor del porcentaje de la masa residual y de $T_{máx}$.

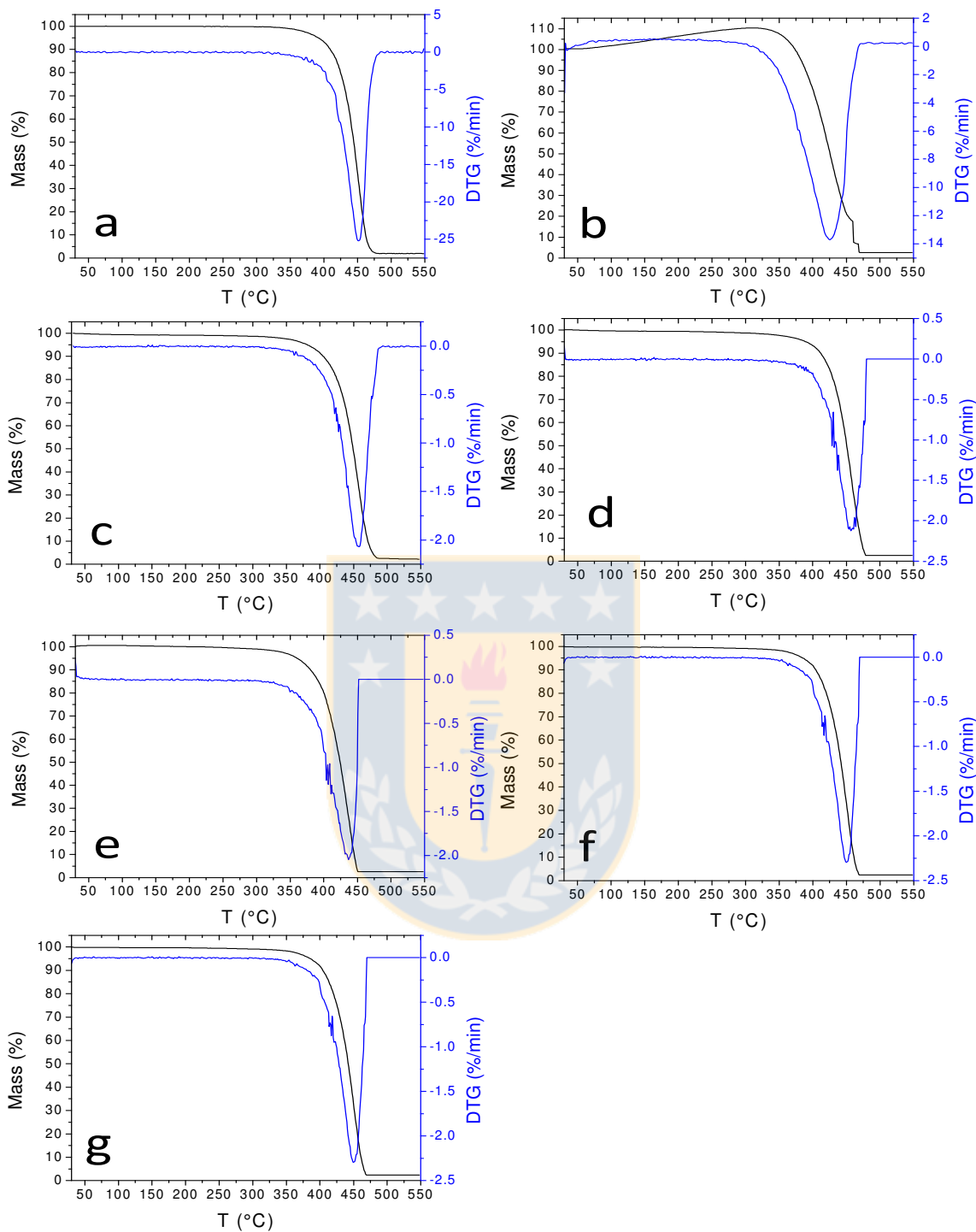


Figura 47. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas aniónica y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.

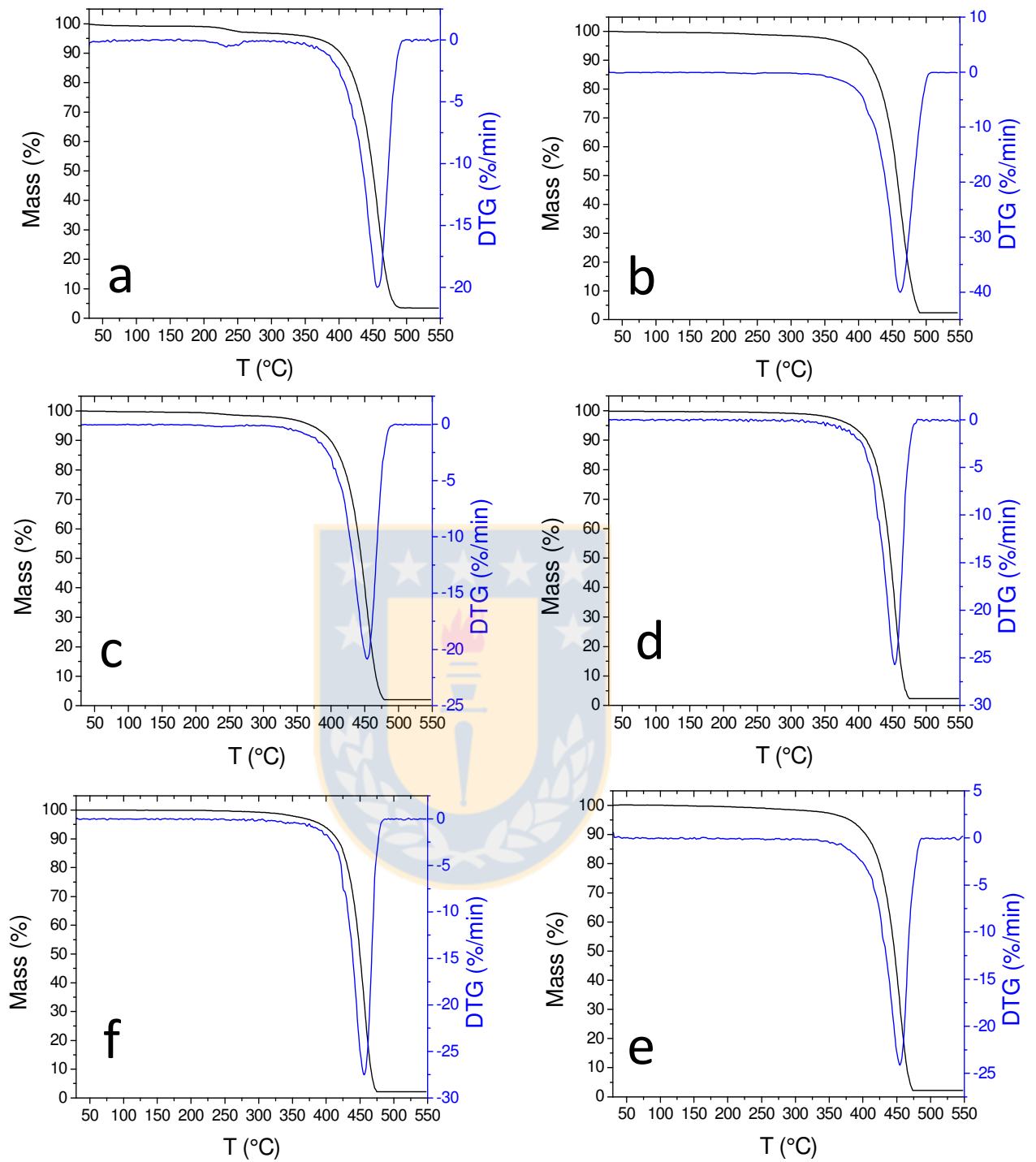


Figura 48. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas catiónica y N-metil-D-glucamina. a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA10%. c. MPCIVBTA15%. d. MPNMG6%. e. MPNMG10%. f. MPNMG15%.

Tabla 11. Análisis termogravimétrico (TGA) para las membranas modificadas con las redes interpoliméricas copoliméricas de N-metil-D-glucamina.

Muestra	T₀ [°C]	T₅₀ [°C]	T_{máx} [°C]	% masa residual	T_f [°C]
MP(CIVBTA-NMG)	375.9	443.9	462.1; 472.3	5.74	548.5
MP(AA-NMG)	345.9	418.8	425.3	11.81	548.5
MP(AMPS-NMG)	328.3	446.3	457.7	2.77	548.5
MP(NMG)8%	278.2	445.2	457.8	12.54	548.5
MPP	378.4	444.4	451	1.92	548.5

Los valores del porcentaje de la masa residual de las membranas copolímeros en comparación con el resto del conjunto de membranas modificadas son mucho más elevados. Este resultado se debe a la masa de la red interpolimérica que se ha depositado sobre entre las fibras que componen las membranas (Tabla 11). Los valores de la $T_{máx}$, de MP(CIVBTA-NMG), MP(AMPS-NMG) y MP(NMG)8% está por encima del valor obtenido para MPP, inclusive la MP(CIVBTA-NMG) desarrolla dos valores de $T_{máx}$, considerables. Los termogramas característicos de estas membranas se muestran en la Figura 49. Este resultado se debe a la descomposición de la amina del N-metil-D-glucamina y al amino cuaternario de la parte catiónica de la red. Sin embargo, para MP(AA-NMG) el valor de $T_{máx}$, es menor que el de MPP. Este resultado puede ser producto a la formación de ésteres entre los grupos carboxílicos e hidroxilos del N-metil-D-glucamina.

A través de los valores de $T_{máx}$, obtenido en las membranas copolímeros de N-metil-D-glucamina se puede determinar una aproximación de la composición de la red copolímero. La composición se determina porque los valores de DTG se desplazan a la derecha o a la izquierda respecto al valor de P(GMA-NMG) y también se desplaza el porcentaje en masa de descomposición. Se realiza una relación matemática tomando como punto base el valor de $T_{máx}$ de la membrana con la red homopolímera P(GMA-NMG) [292].

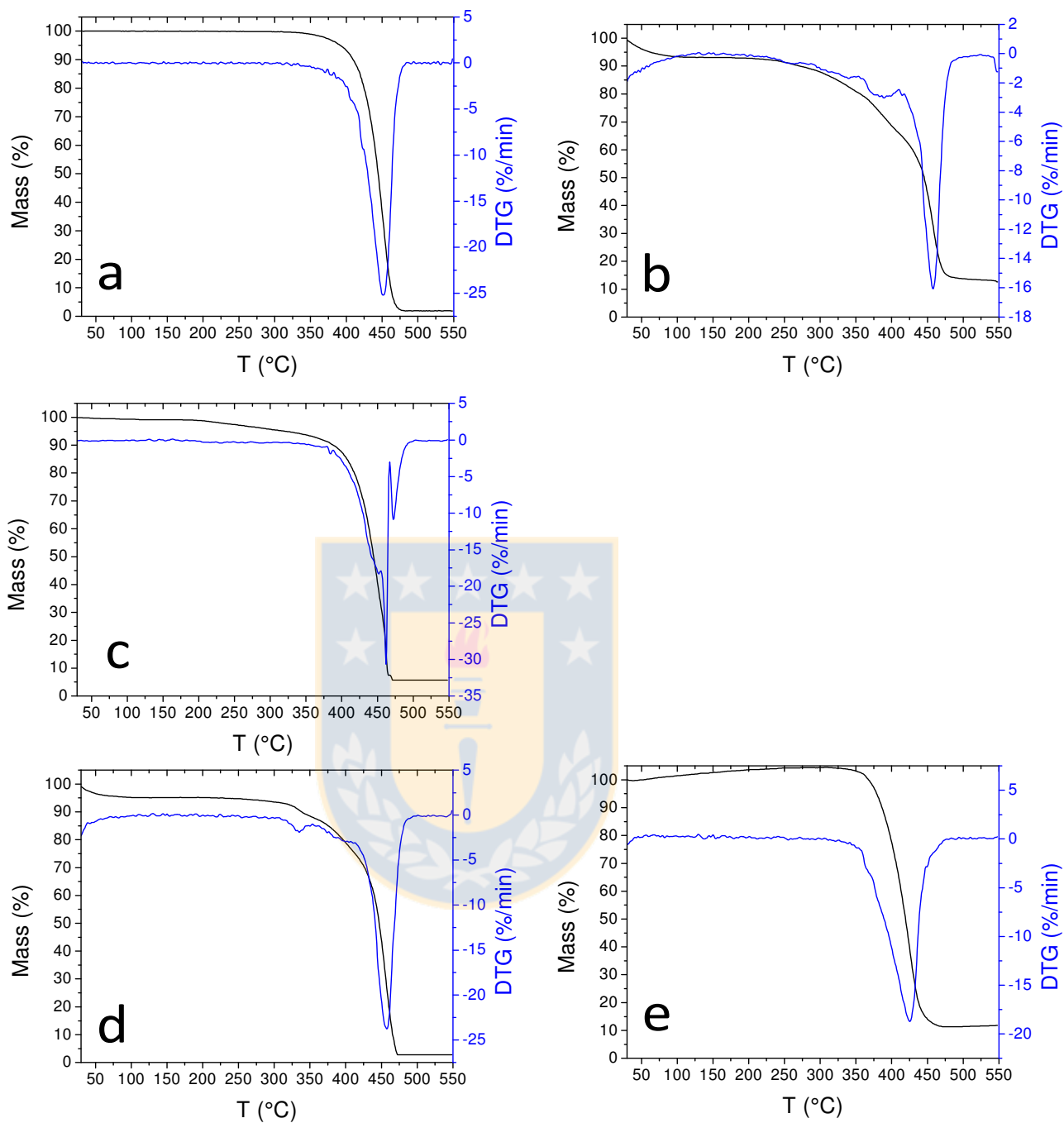


Figura 49. Análisis termogravimétrico TGA/DTG de las membranas de polipropileno modificadas con las redes interpoliméricas copoliméricas de N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(NMG)8%. c. MP(CIVBTA-NMG). d. MP(AMPS-NMG). e. MP(AA-NMG).

4.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los cambios de fase que experimentan las membranas se analizan a través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El parámetro de comparación es MPP. En la Tabla 12 se indican los valores obtenidos de la temperatura de fusión T_m , ($^{\circ}\text{C}$) entalpia de fusión ΔH_m , la temperatura de cristalización T_c , ($^{\circ}\text{C}$) y la entalpia de cristalización ΔH_c , de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas P(CIVBTA) y P(SSNa), junto con MPP.

La Figura 50, muestra los perfiles exotérmicos de las membranas con la red interpolimérica P(CIVBTA) generadas por el método de inyección o activación plasma. Las curvas de las membranas modificadas están desplazadas hacia la derecha (valores de T_c) respecto a la curva de MPP. Solo la membrana MplasmaCl presenta un valor de T_c similar al obtenido en la muestra MPP. La membrana MplasmaCl tiene los dominios de la red interpolimérica concentrados cerca de la superficie y la mayor parte de la membrana es PP, por esta razón la T_c de esta membrana es muy parecida a la MPP (Tabla 12).

Los termogramas exotérmicos de las membranas con la red P(SSNa) son similares en forma a los de las membranas con la red P(CIVBTA) (Figura 52), pero el desplazamiento a la derecha (valores de T_c , respecto a MPP), es menor al de las membranas con P(CIVBTA) (Tabla 12). En general, los cambios en los valores de T_c , son pequeños lo que indica que no hay grandes cambios en la cristalinidad del polipropileno soporte [293-295].

Los valores de ΔH_c , para el conjunto de las membranas con las redes de P(CIVBTA) y P(SSNa), son más negativos con respecto al valor de MPP, solo la M432%OCl, presenta un valor similar a la muestra MPP. Al parecer la cristalinidad del PP no se afectó con la presencia de la red de intercambio iónico [272]. Los termogramas endotérmicos para las membranas con la red P(CIVBTA) se muestran en la Figura 51. La Figura 53 muestra los termogramas endotérmicos de las membranas con la red P(SSNa).

El análisis endotérmico de las membranas modificadas en base a ΔH_m , informa que los cambios en el proceso de fusión debido a la presencia de las redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) no afectan significativamente la temperatura de fusión T_m (Tabla 12) [296]. Los valores de ΔH_m , de las membranas modificadas son mayores en comparación al valor de MPP. Sin embargo los valores de T_m , de las membranas modificadas son ligeramente mayor al valor de MPP (Tabla 12) [297].

Los análisis endotérmico y exotérmico de las membranas MPVA y MPEI presentan resultados similares a los obtenidos con las membranas de redes de P(CIVBTA) y P(SSNa). No se observan cambios en la cristalinidad y en el punto de fusión del PP con los injertos superficiales del PVA y PEI. Estos resultados se pueden observar en las Figura 50-Figura 53 junto a la Tabla 13.

Tabla 12. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de P(CIVBTA) y P(SSNa) producidas a través de un método de inyección a presión y proceso de activación plasma. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.

Muestra	Endotérmico		Exotérmico	
	T_m [C°]	ΔH_m [J/g]	T_c [C°]	ΔH_c [J/g]
M432%0Cl	158.4	67.8	114.1	-79.4
M612%0Cl	158.0	78.8	114.7	-89.0
M416%0Cl	162.3	88.6	116.3	-102.4
M416%0Cl.PEI	162.6	88.9	115.5	-104.8
MplasmaCl	164.0	82.8	113.5	-95.6
MplasmaCl.PEI	163.0	94.2	115.0	-110.0
M432%0Na	158.6	69.9	115.7	-91.1
M416%0Na	158.7	74.3	113.9	-87.4
MplasmaNa	162.7	98.9	114.1	-111.0
MPP	157.9	70.79	114	-83.61

Los termogramas endotérmicos para las membranas que han sido activadas por el injerto de PVA y luego modificadas por la formación de las redes interpoliméricas de intercambio iónico se muestran en la Figura 54, y en la Figura 55 mientras que los valores de las temperaturas y las entalpías determinados para estas membranas se informan en la Tabla 13.

Las curvas de los termogramas de fusión para las membranas MPCIVBTA6% (Figura 54 b), MPCIVBTA10% (Figura 54 c), MPCIVBTA15% (Figura 54 d), MPNMG6% (Figura 54 e), MPNMG10% (Figura 54 f) y MPNMG15% (Figura 54 g), presentan un pequeño desplazamiento a la derecha produciendo un valor de la T_m , (intervalo de 162.5-163.9 °C) mayor al valor de MPP. Por otra parte los valores para ΔH_m , son todos mayores en comparación al valor alcanzado en MPP.

De igual forma que en los termogramas endotérmicos de la red P(CIVBTA) y P(GMA-NMG), los termogramas exotérmicos de MPAA6% (Figura 55 b), MPAA10% (Figura 55 c), MPAA15% (Figura 55 d), MPSSNa6% (Figura 55 e), MPSSNa10% (Figura 55 f) y MPSSNa15% (Figura 55 g), presentan un leve desplazamiento a la derecha respecto al termograma endotérmico de MPP. Las membranas modificadas producen valores de la T_m , (intervalo de 162.5-163.9°C) mayores al valor de MPP. También, para estas membranas los valores de ΔH_m , son mayores en comparación al valor alcanzado en MPP (Tabla 13). Estos resultados indican que las muestras analizadas han sido modificadas químicamente en comparación a la muestra MPP sin modificar. Es posible que la cristalinidad del PP se altero cuando se llevó a cabo la formación de la red interpolimérica.

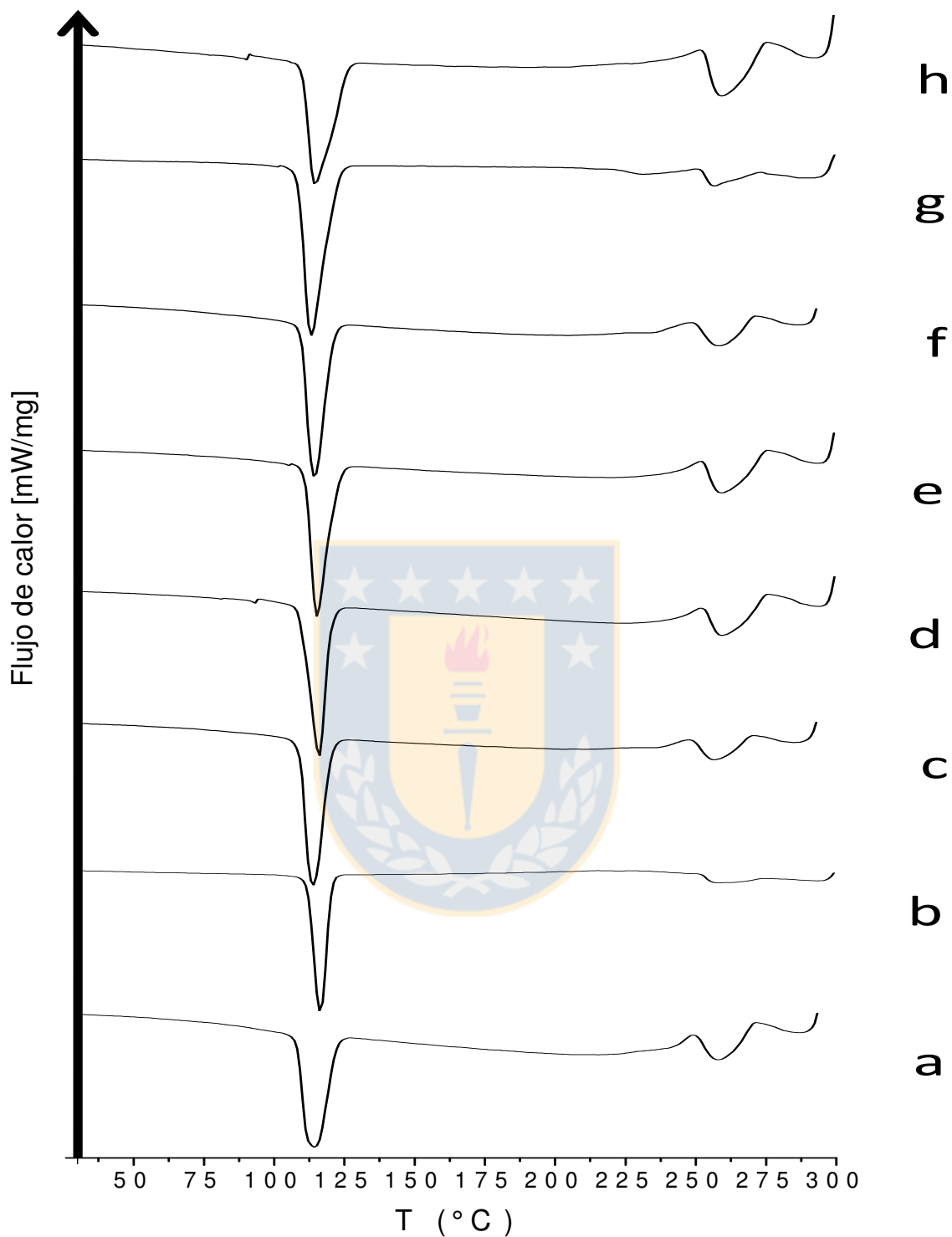


Figura 50. Termograma endotérmico del análisis DSC para las membranas con redes interpoliméricas P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M432%0Cl. d. M416%0Cl. e. M416%0Cl.PEI. f. M612%0Cl. g. MplasmaCl. h. MplasmaCl.PEI.

Tabla 13. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico activadas por el injerto químico de PVA. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.

Muestra	Endotérmico		Exotérmico	
	T_m [C°]	ΔH_m [J/g]	T_c [C°]	ΔH_c [J/g]
MPAA6%	162.6	105.2	116.5	-118.0
MPAA10%	162.1	93.12	118.8	-108.3
MPAA15%	162.3	90.11	122.9	-105.2
MPSSNa6%	161.2	97.97	117.0	-110.8
MPSSNa10%	161.8	103.3	117.4	-117.9
MPSSNa15%	162.2	93.12	121.0	-110.3
MPCIVBTA6%	163.3	80.96	116.8	-88.25
MPCIVBTA10%	163.1	102.3	116.5	-115.6
MPCIVBTA15%	163.9	104.8	116.0	-120.3
MPNMG6%	163.2	106	115.4	-118.4
MPNMG10%	163.4	108.4	116.4	-87.86
MPNMG15%	162.5	78.3	116.4	-85.87
MPVA	161.3	88.83	118.3	-104.5
MPEI	165.1	87.89	116.7	-99.44
MPP	157.9	70.79	114	-83.61

El análisis de los termogramas exotérmicos para las membranas con la red P(CIVBTA) y P(GMA-NMG) (Figura 56) presentan un desplazamiento a la derecha del valor de T_c , respecto al valor que se obtiene para MPP. Los valores de ΔH_c , para las membranas modificadas son más negativos en comparación con el valor de MPP (Tabla 13).

De igual forma los termogramas endotérmicos de las membranas con la red P(SSNa) y P(AA) (Figura 57), muestran un desplazamiento a la derecha del valor de T_c , respecto al valor que se obtiene para MPP y los valores de ΔH_c , (P(SSNa) y P(AA)) se hacen más negativos comparados al valor de MPP (Tabla 13).

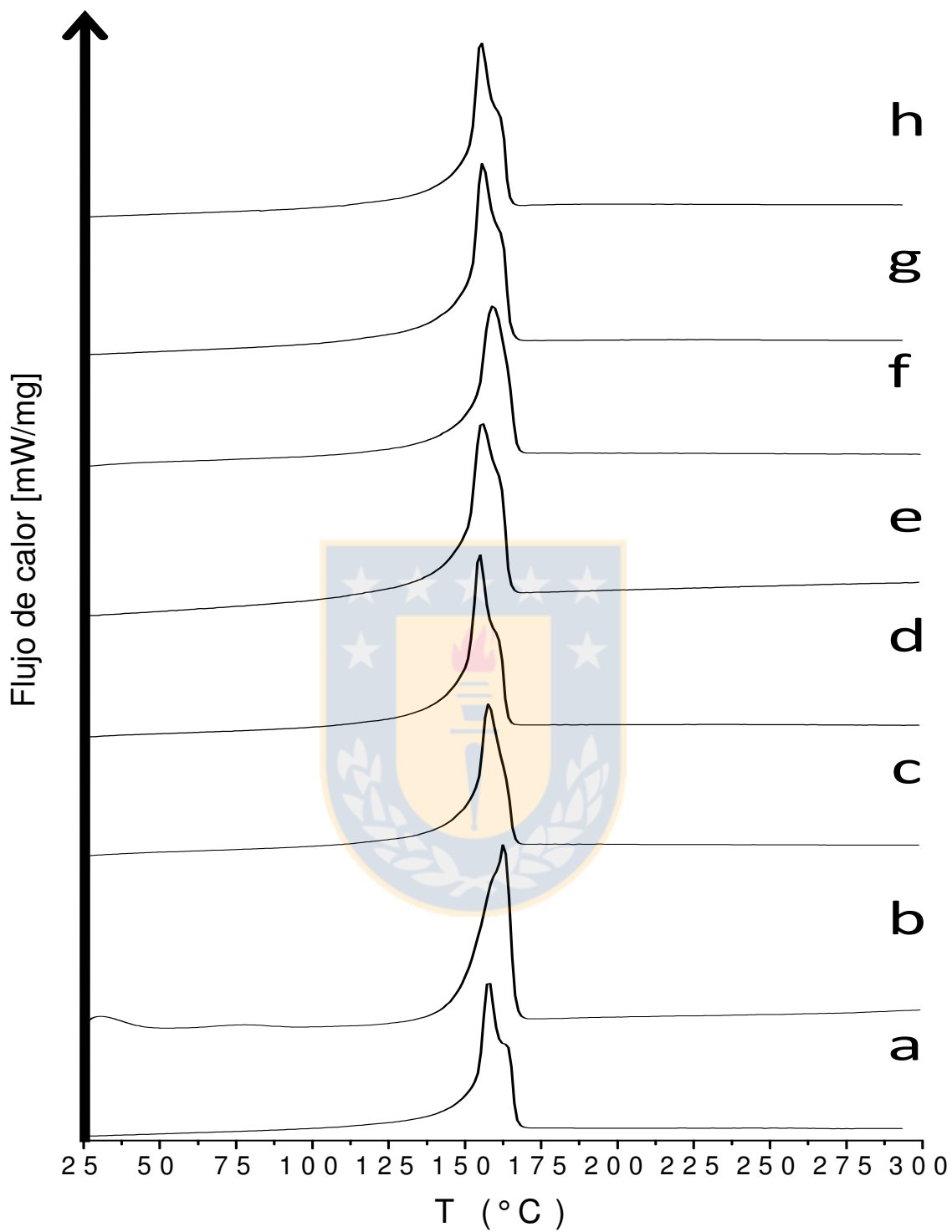


Figura 51. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(CIVBTA) y PEI. a. MPP. b. MPEI. c. M416%0Cl.PEI. d. M416%0Cl. e. MplasmaCl. f. MplasmaCl.PEI. g. M432%0Cl. h. M612%0Cl.

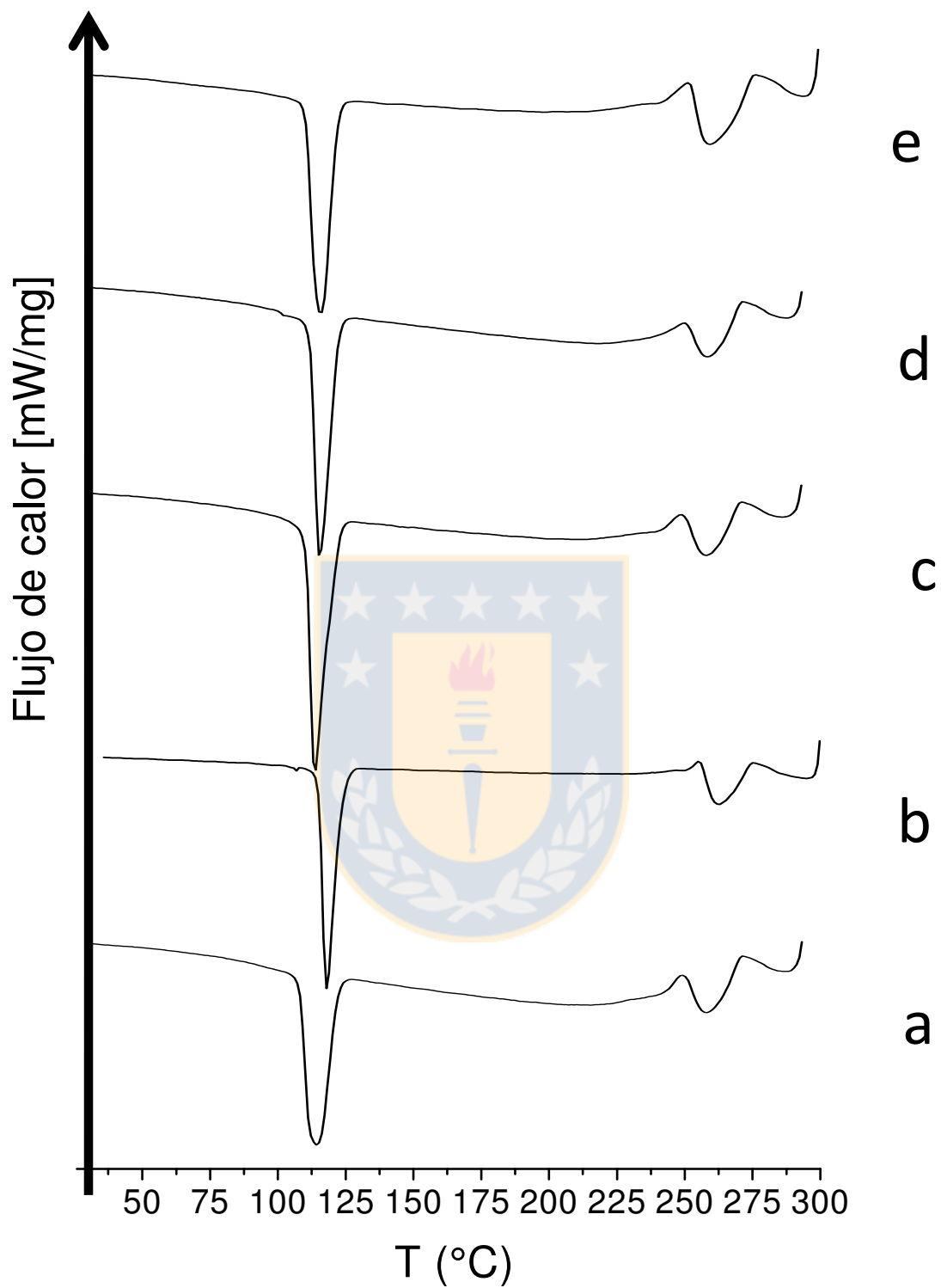


Figura 52. Termogramas del análisis DSC endotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(SSNa) y PVA. a. MPP. b. MPVA. c. M416%0Na. d. M432%0Na. e. MplasmaNa.

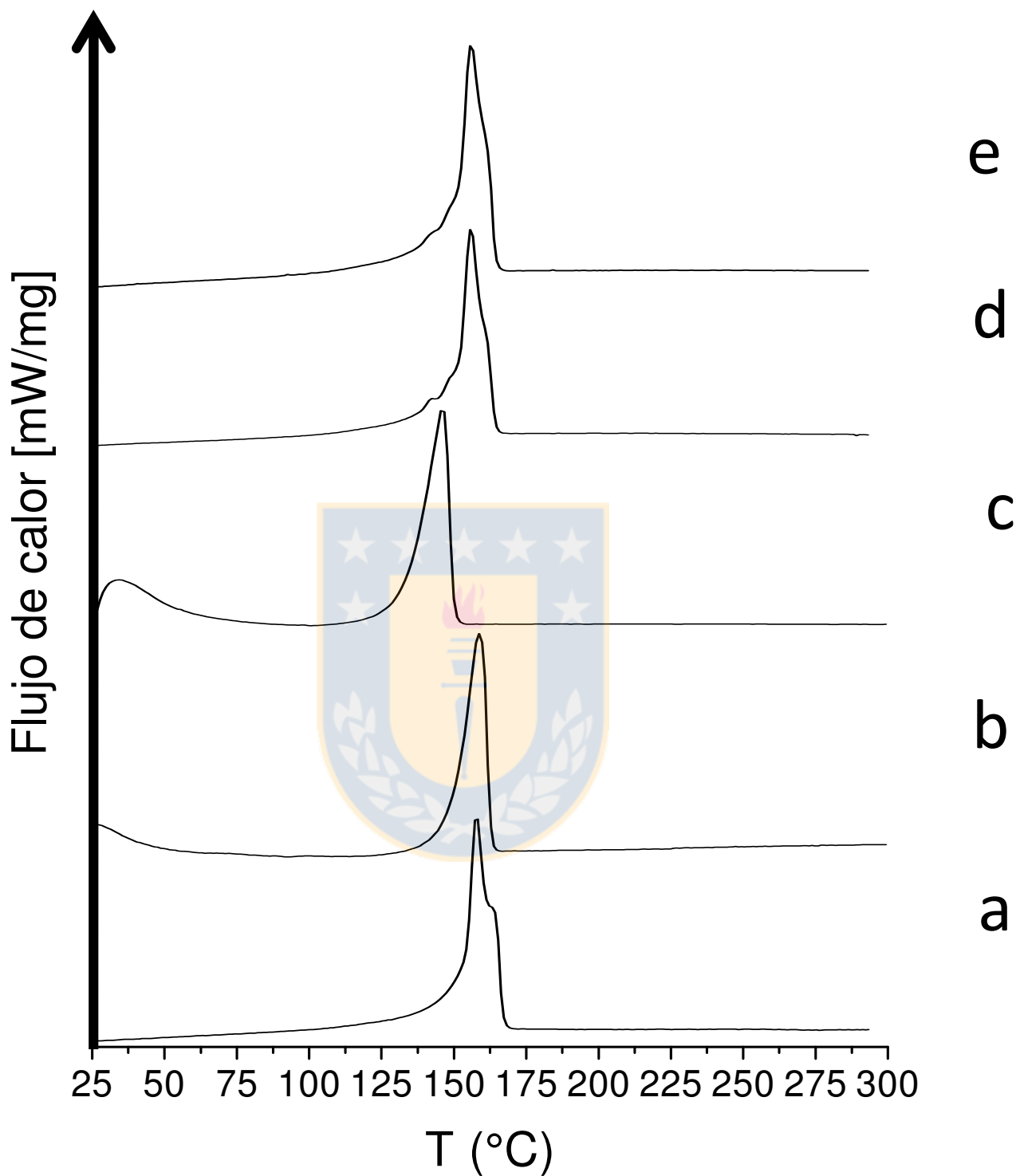


Figura 53. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas P(SSNa) y PVA. a. MPP. b. MPVA. c. MplasmaNa. d. M432%0Na. e. M416%0Na.

Tabla 14. Análisis DSC de las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. Temperaturas y entalpías para flujos exotérmico y endotérmico.

Muestra	Endotérmico		Exotérmico	
	T _m [C°]	ΔH _m [J/g]	T _c [C°]	ΔH _c [J/g]
MP(CIVBTA-NMG)	162.9	79.19	120.3	-87.75
MP(AA-NMG)	162.23	87.63	126.1	-97.69
MP(AMPS-NMG)	160.2	69.82	120.1	-78.95
MP(NMG)8%	162.9	79.23	127.2	-92.52
MPP	157.9	70.79	114	-83.61

Los termogramas endotérmicos obtenidos para las membranas interpoliméricas-co-N-metil-D-glucamina son similares a los que se obtuvieron para las membranas con redes homopolímeras (Figura 58). Los valores de T_m, obtenidos para las membranas copolímeros están ligeramente desplazados a la derecha respecto al valor de MPP (entre 160.2-162.9°C). Los valores de ΔH_m, (MP(AA-NMG), MP(AMPS-NMG), MP(CIVBTA-NMG) y MP(NMG)8%) son mayores que el valor de MPP, pero comparados con los valores obtenidos en las membranas de homopolímeros (a base del injerto de PVA o modificadas por la inyección a presión o activación plasma), están más cercas al valor de MPP. Y el análisis de los termogramas exotérmicos de las membranas copolímeros, presentan un comportamiento similar al obtenido en las membranas con la red homopolímera.

En la Figura 59, se puede observar que la T_c, de las membranas (MP(AA-NMG), MP(AMPS-NMG), MP(CIVBTA-NMG), y MP(NMG)8%) se desplaza a la derecha respecto al valor de la muestra MPP.

Los valores de ΔH_c, para las membranas copolímero son ligeramente más negativos que el valor de la MPP y en comparación con las membranas homopolímeros estos valores están más cerca de MPP.

Se puede afirmar que los pequeños cambios que se aprecian en todos los endotérmicos de fusión están relacionados con la presencia de las redes interpoliméricas al interior de los poros. Algunas curvas de exotérmicos como MPP (Figura 51 a), M416%0Cl.PEI (Figura 51 c), M416%0Cl (Figura 51 d), MplasmaCl (Figura 51 e), M432%0Cl (Figura 51 g), M612%0Cl (Figura 51 h), M432%0Na (Figura 53 d), M416%0Na (Figura 53 e), MPNMG10% (Figura 54 f), presentan dos señales, las cuales se deben al desorden de especies cristalinas del polipropileno isotáctico, tamaños diferentes de los cristales o cristales de diferente naturaleza [298, 299].

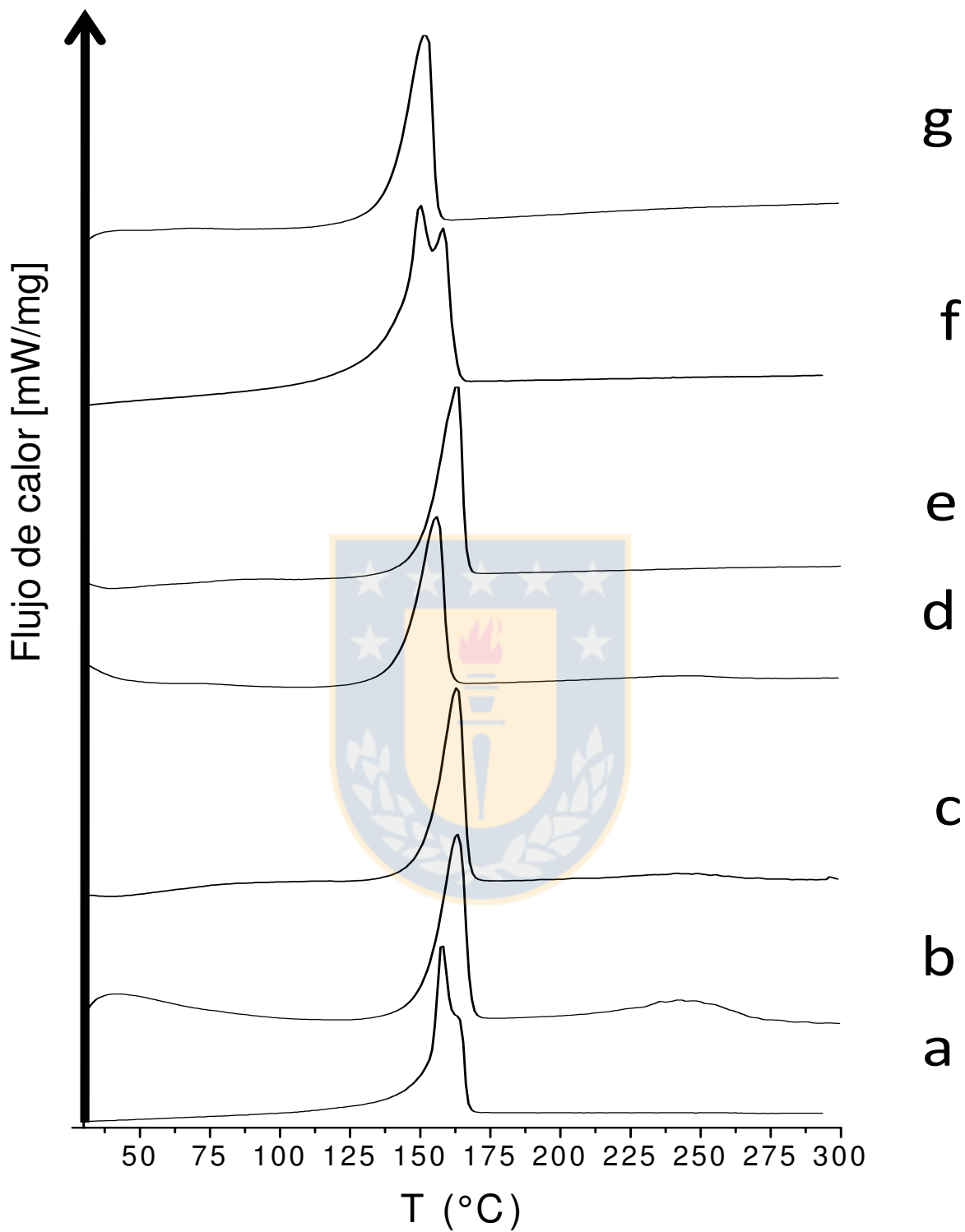


Figura 54. Termogramas exotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas catiónicas y N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%. e. MPNMG6%. f. MPNMG10%. g. MPNMG15%.

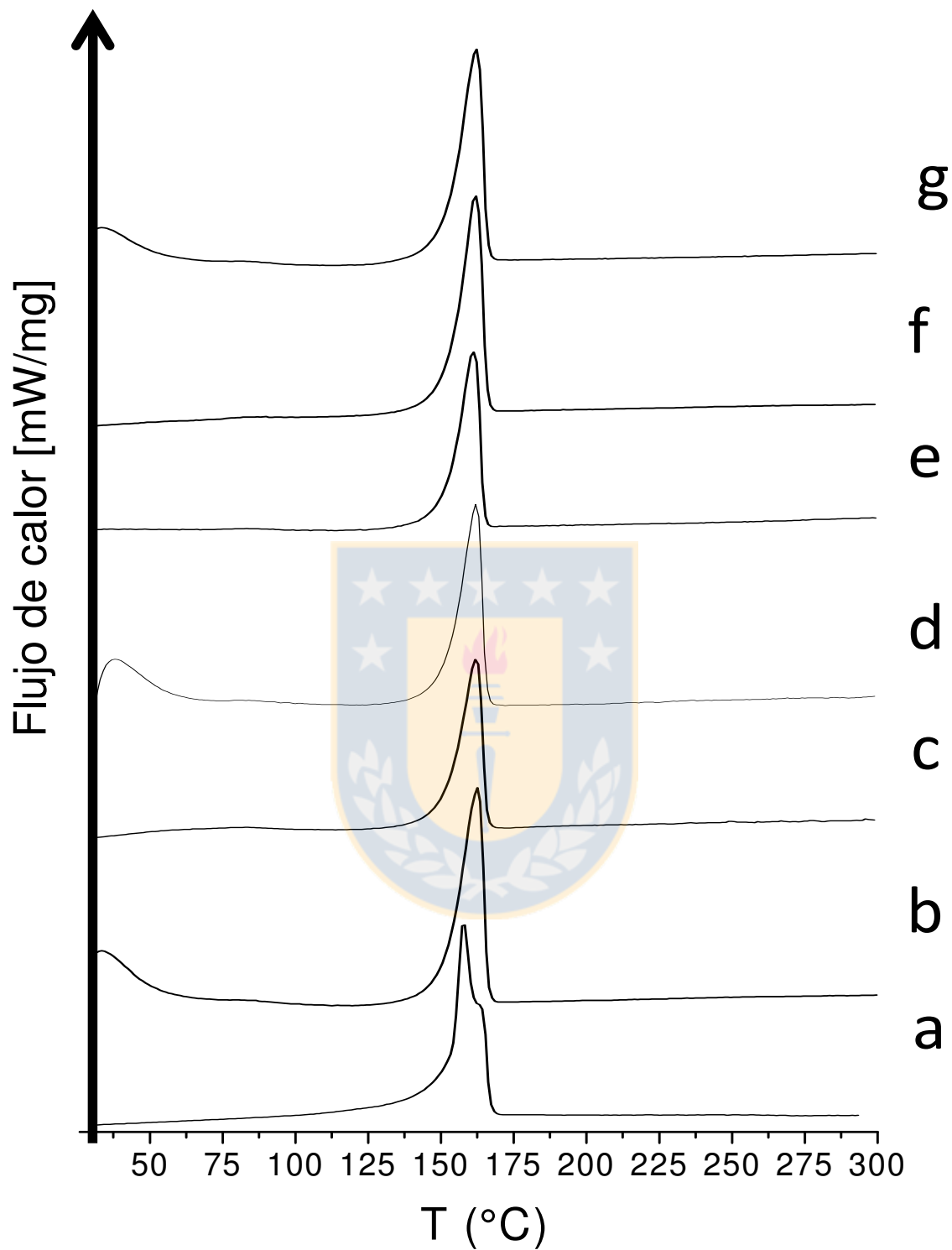


Figura 55. Termogramas exotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas aniónicas y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.

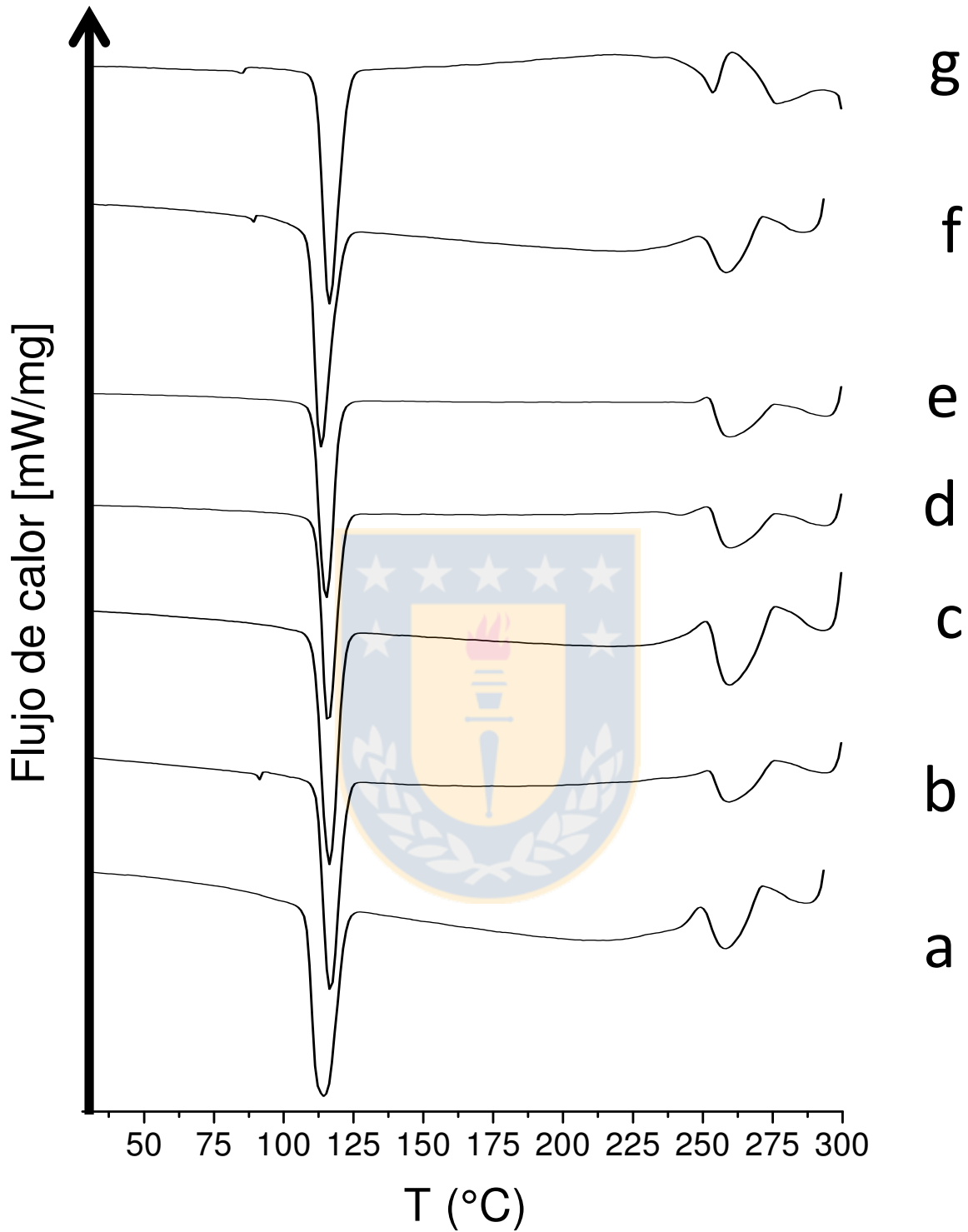


Figura 56. Termogramas endotérmicos DSC para las membranas con redes interpoliméricas con grupo catiónico y N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%. e. MPNMG6%. f. MPNMG10%. g. MPNMG15%.

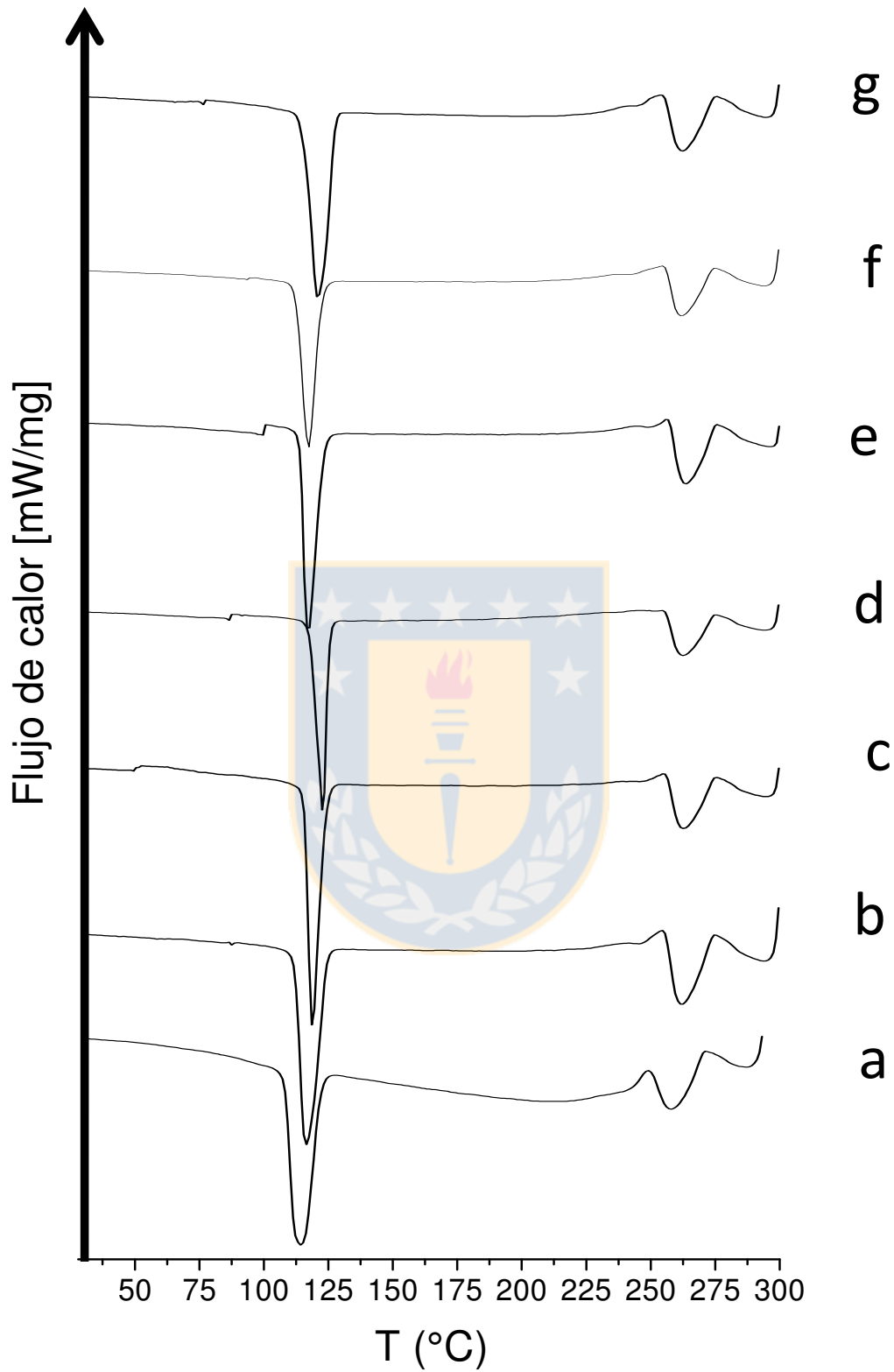


Figura 57. Termogramas endotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas con grupo aniónico y ácido débil. a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%. e. MPSSNa6%. f. MPSSNa10%. g. MPSSNa15%.

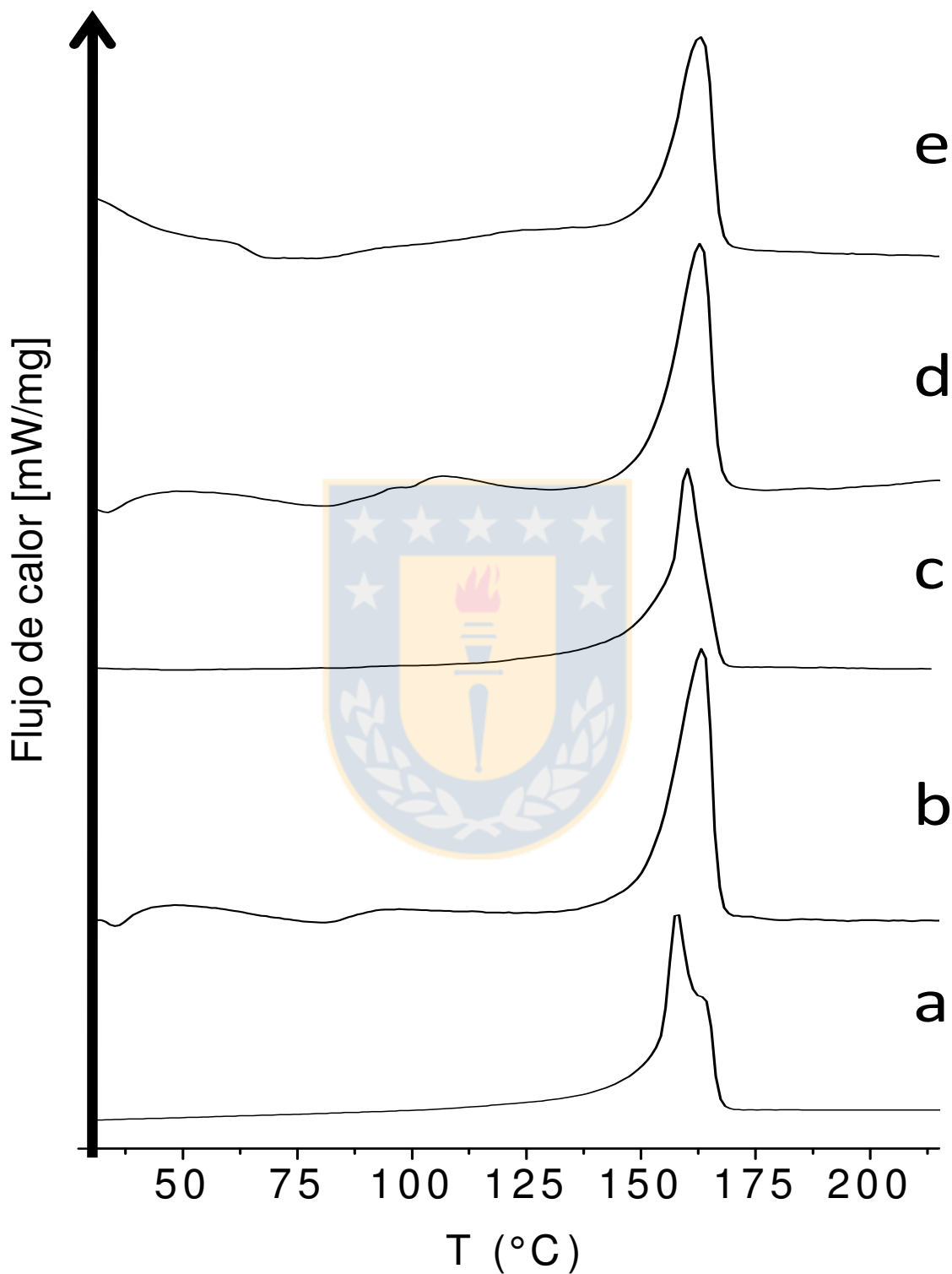


Figura 58. Termogramas endotérmico DSC para las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%.

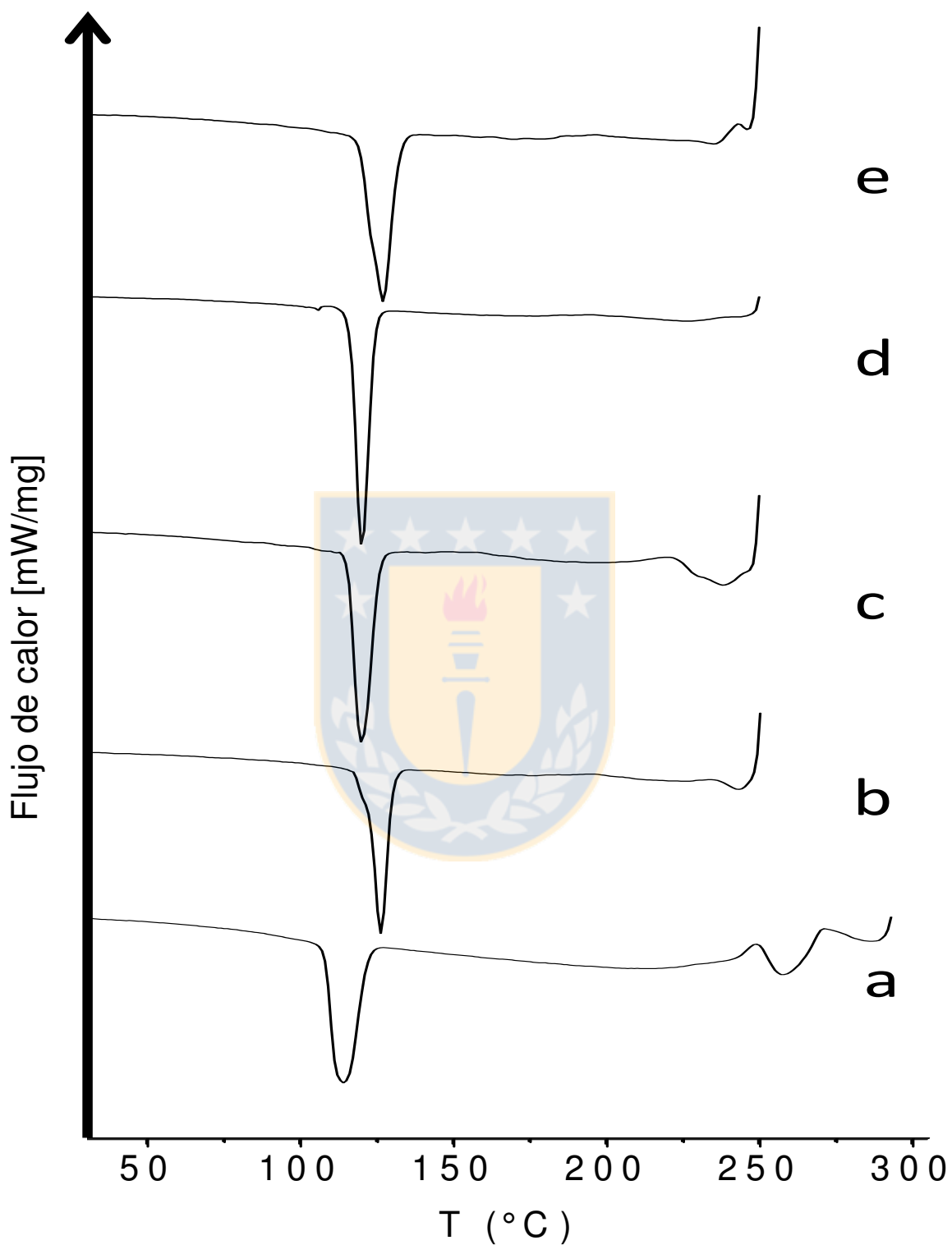


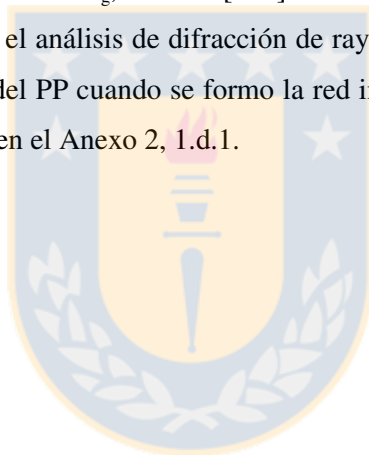
Figura 59. Termogramas del análisis DSC exotérmico para las membranas con redes interpoliméricas de intercambio iónico-co-N-metil-D-glucamina. a. MPP. b. MP(AA-NMG). c. MP(AMPS-NMG). d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%.

En los endotermas de fusión (Figura 51, Figura 55 y Figura 58) el ligero desplazamiento hacia la derecha para las membranas modificadas se debe a un ligero aumento en la cristalinidad. Las membranas que presentan las redes del copolímero de N-metil-D-glucamina, en los termogramas de fusión ninguna presenta una segunda señal similar a la que se observó en las muestras de las redes homopolímeras antes descritas.

Para todas las muestras analizadas se han obtenido curvas de endotermas y exotermas claras y limpias, a pesar de que se realizaron un proceso en dos etapas de enfriamiento y calentamiento sin eliminar completamente la historia térmica de las membranas.

En las Figura 50, Figura 52, Figura 56, Figura 57 y Figura 59, curvas exotérmicas no se detecto la presencia de la temperatura de transición vítrea T_g de las membranas modificadas. Las condiciones de análisis para el DSC fueron entre 20-30°C hasta 300°C. El polipropileno isotáctico si posee un valor de temperatura de transición vítrea T_g , en -1°C [300].

Este estudio se complementó con el análisis de difracción de rayos X, para revisar si se produjo un cambio químico en la estructura del PP cuando se formo la red interpolimérica debido a un posible injerto. Los resultados se indican en el Anexo 2, 1.d.1.



4.5. Modelación del proceso

La idea del desarrollo de un modelo matemático que permita predecir la variación de la concentración de los iones cromo en la celda de extracción en función del tiempo es interesante. El tratamiento matemático ayuda a escalar las propiedades de las membranas de intercambio iónico. El coeficiente de transferencia de masa (k_m) se determina a través del modelo matemático dependiendo de la concentración de la alimentación, la membrana de intercambio iónico y la concentración en la celda de extracción.

Representación esquemática:

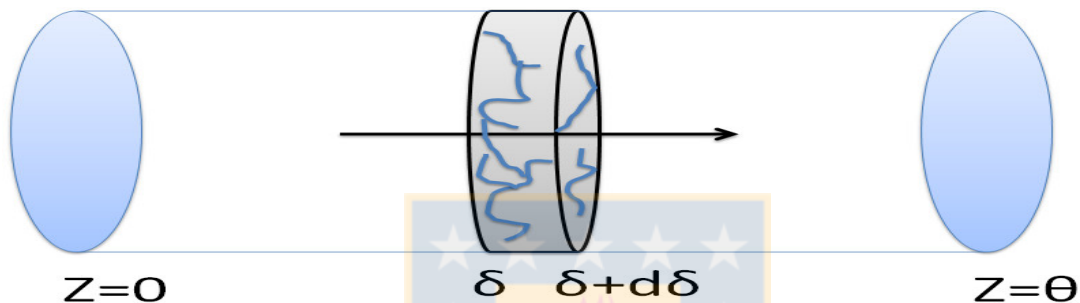


Figura 60. Representación esquemática del proceso de transferencia de masa a través de las membranas de intercambio iónico.

En la Tabla 1 se indica el significado de todos los símbolos matemáticos que se han empleado en este modelo matemático.

Variables dependientes fundamentales: el sistema se puede representar bajo el fenómeno de transferencia de masa.

Volúmenes de control: es apropiado la selección de dos volúmenes de control para describir el proceso, la membrana de intercambio iónico y las disoluciones de trabajo.

VC1: Membrana de intercambio iónico.

VC2: Disoluciones (alimentación y extracción).

Las consideraciones básicas que intervienen en la derivación del sistema de ecuaciones se describen a continuación:

Consideraciones [301-307]:

- ✓ En la celda de extracción y de alimentación se realiza una agitación completa.
- ✓ La celda de la diálisis de Donnan se considera un sistema cerrado.
- ✓ Se toma como volumen de control la membrana de intercambio iónico en la cual se lleva el proceso de transferencia de masa.

- ✓ La densidad de las disoluciones (alimentación y extracción) es constante y la temperatura de operación es la temperatura ambiente.
- ✓ El volumen en las celdas (alimentación y extracción) se mantiene constante durante toda la prueba.
- ✓ El proceso se considera como pseudo-estacionario y espacialmente en una dirección (hacia el eje z) (Figura 60).
- ✓ Las fronteras de la membrana tienen dominio en el proceso de transferencia de masa.
- ✓ El transporte iónico es producido por un gradiente de concentración producido por las caras de la membrana que separan las celdas (alimentación y extracción). Equilibrio de Donnan [308].
- ✓ El transporte del solvente (agua) se produce a través de la osmosis.
- ✓ El volumen de la celda de extracción (35 mL hasta 100 mL), junto con la baja velocidad de permeación hace que la dilución sea despreciable [309].
- ✓ La reacción de intercambio iónico en la superficie de la membrana alcanza el equilibrio rápidamente.
- ✓ El coeficiente de partición de los contra iones en la fase membrana y las fases de las disoluciones externas son constantes.
- ✓ El transporte de masa dentro de la membrana se debe a los procesos de difusión descritos por la ley de Fick solamente.

Ecuaciones básicas de modelo:

El balance de masa para los iones cromo (Cr(III) o Cr(VI)) en el sistema de control CV1 puede describirse a través de la primera ley de Fick, la cual asume un gradiente de concentración lineal en la estructura de la membrana. El flujo de los iones se define como ecuación 39:

$$J_i = \frac{H \times K \times \varepsilon \times D_s}{\tau \times \delta} \times \Delta C_i \quad (39)$$

La cual puede ser simplificada en la forma de la ecuación 40:

$$J_i = k_m \times \Delta C_i \quad (40)$$

Ecuaciones características:

$$k_m = \frac{H \times K \times \varepsilon \times D_s}{\tau \times \delta} \quad (41)$$

$$\Delta C_i = (C_i^a - C_i^e) \quad (42)$$

$$C_{i,e} = C_{i,e}^0 + \frac{n(t)_e}{V_{e,c}} \quad (43)$$

$$C_{i,a} = C_{i,a}^0 - \frac{n(t)_a}{V_{a,c}} \quad (44)$$

$$V_a \times (C_{i,a}^0 - C_{i,a}) = n(t) \quad (45)$$

$$V_e \times (C_{i,e} - C_{i,e}^0) = n(t) \quad (46)$$

$$C_{i,a} = C_{i,a}^0 - \frac{V_{e,c}}{V_{a,c}} \times (C_{i,e} - C_{i,e}^0) \quad (47)$$

$$C_{i,e} = C_{i,e}^0 + \frac{V_{a,c}}{V_{e,c}} \times (C_{i,a}^0 - C_{i,a}) \quad (48)$$

Se toma un elemento diferencial con espesor Δz en la estructura de la membrana y se determina el balance de masa para el sistema de control CV2 (ecuación 49 (extracción) y ecuación 54 (alimentación)).

Para la celda de alimentación se tiene:

$$V_{a,c} \times \frac{dC_{i,a}}{dt} = -A_c \times J_{i,\delta} \quad (49)$$

La ecuación 39 y la ecuación 40 se reemplazan en la ecuación 49 y se obtiene la ecuación 50

$$V_{a,c} \times \frac{dC_{i,a}}{dt} = -A_c \times \frac{H \times K \times \varepsilon \times D_s}{\tau \times \delta} \times (C_i^a - C_i^e) \quad (50)$$

La ecuación 48 se reemplaza en la ecuación 50 y se obtiene la ecuación 51, después de hacer operaciones matemáticas

$$\frac{dC_{i,a}}{dt} = -A_c \times \frac{k_m}{V_{a,c}} \times \left\{ C_{i,a} \times \left(1 + \frac{V_{a,c}}{V_{e,c}} \right) - \frac{V_{a,c}}{V_{e,c}} \times C_{i,a}^0 - C_{i,e}^0 \right\} \quad (51)$$

Resolviendo el término de la llave en la ecuación 51 se obtiene la ecuación 52

$$\frac{dC_{i,a}}{dt} = -A_c \times \frac{k_m}{V_{a,c}} \times \{ 2 \times C_{i,a} - C_{i,a}^0 - C_{i,e}^0 \} \quad (52)$$

Como $C_{i,e}^0 = 0$, y reemplazando en la ecuación 52 se obtiene la ecuación 53

$$\frac{dC_{i,a}}{dt} = -A_c \times \frac{k_m}{V_{a,c}} \times \{ 2 \times C_{i,a} - C_{i,a}^0 \} \quad (53)$$

Para la celda de extracción se tiene:

Para esta celda se sigue el mismo procedimiento de trabajo que se empleó para el balance de la celda de alimentación. Se ha empleado la ecuación 47 para ser reemplazada en la ecuación 55.

$$V_{e,c} \times \frac{dC_{i,e}}{dt} = A_c \times J_{i,\delta} |_{\delta+d\delta} \quad (54)$$

$$V_{e,c} \times \frac{dC_{i,e}}{dt} = A_c \times \frac{H \times K \times \varepsilon \times D_s}{\tau \times \delta} \times (C_i^a - C_i^e) \quad (55)$$

$$\frac{dC_{i,e}}{dt} = A_c \times \frac{k_m}{V_{e,c}} \times \left\{ \frac{V_{e,c}}{V_{a,c}} \times C_{i,e}^0 - C_{i,e} \times \left(1 + \frac{V_{e,c}}{V_{a,c}} \right) + C_{i,a}^0 \right\} \quad (56)$$

$$\frac{dC_{i,e}}{dt} = A_c \times \frac{k_m}{V_{e,c}} \times \{ C_{i,e}^0 - 2 \times C_{i,e} + C_{i,a}^0 \} \quad (57)$$

Condiciones de frontera [93, 310]:

$$V_a = V_e \quad (58)$$

$$C_{i,a}^0(\delta, 0) = 0; t=0 \quad (59)$$

$$C_{i,e}^0(\delta + d\delta, 0) = 0; t=0 \quad (60)$$

$$t > 0; C_{i,a}(\delta, t) = K \times C_{i,a} \quad (61)$$

$$C_{i,e}(\delta + d\delta, t) = K \times C_{i,e} \quad (62)$$

Condición de electro neutralidad del sistema

$$z_{i,+} \times C_{i,a} + z_{i,-} \times C_{i,a} + w \times \overline{C}_R = 0 \quad (63)$$

$$z_{i,+} \times C_{i,e} + z_{i,-} \times C_{i,e} + w \times \overline{C}_R = 0 \quad (64)$$

No hay corriente eléctrica en el sistema

$$z_{i,+} \times J_{i,+} + z_{i,-} \times J_{i,-} = 0 \quad (65)$$

$$\frac{d\varphi}{dz} = 0 \quad (66)$$

$$\frac{d \ln \bar{\gamma}_i^+}{dz} = 0 \quad (67)$$

$$\frac{d \ln \bar{\gamma}_i^-}{dz} = 0 \quad (68)$$

Solución analítica

La solución de las ecuaciones diferenciales 53 y 57, luego de sustituir las condiciones de frontera y la integración se obtiene la ecuación 69

$$C_{i,a} = \frac{C_{i,a}^0}{2} \times \left\{ 1 + e^{\frac{-2 \times A_c}{V_{a,c}} \times k_m \times t} \right\} \quad (69)$$

La ecuación 69 es la solución analítica de la ecuación 53

$$C_{i,e} = \frac{C_{i,e}^0}{2} \times \left\{ 1 - e^{\frac{-2 \times A_c}{V_{e,c}} \times k_m \times t} \right\} \quad (70)$$

La ecuación 70 es la solución analítica de la ecuación 57.

En este estudio se realizó el seguimiento de la concentración de las especies como en la celda de extracción, por tal motivo se trabaja empleando la ecuación 70.

De la ecuación 70 se determina el coeficiente de transferencia de masa (k_m), realizando un método de ajuste matemático a una curva no-lineal. El método de ajuste no lineal es la minimización de χ^2 , el cual se basa en el algoritmo de Levenberg-Marquardt (L-M) por un procedimiento iterativo de los parámetros. La ecuación 70 se aproxima a la ecuación de una curva exponencial no lineal como la ecuación 71.

$$y = y_0 \pm A \times e^{R_0 \times t} \quad (71)$$

4.5.1. Diálisis de Donnan para el transporte de los iones Cr(VI) empleando membranas con redes de P(CIVBTA)

En el intervalo de pH 2.0-6.0 se forman el ion cromato ácido (ácido tetraoxocromico (VII)) HCrO_4^- , y el ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, los cuales están en equilibrio dependiente de la concentración [19, 311]; y a valores de pH por debajo de 1.0, la especie principal es H_2CrO_4 . En la Figura 61, se muestra el perfil del porcentaje de extracción del ion Cr(VI). Por encima de pH 6.0, en disoluciones acuosas el cromo existe principalmente como iones cromato CrO_4^{2-} . En el anexo 6, se indican las reacciones de equilibrio en disoluciones acuosas para las especies cromo.

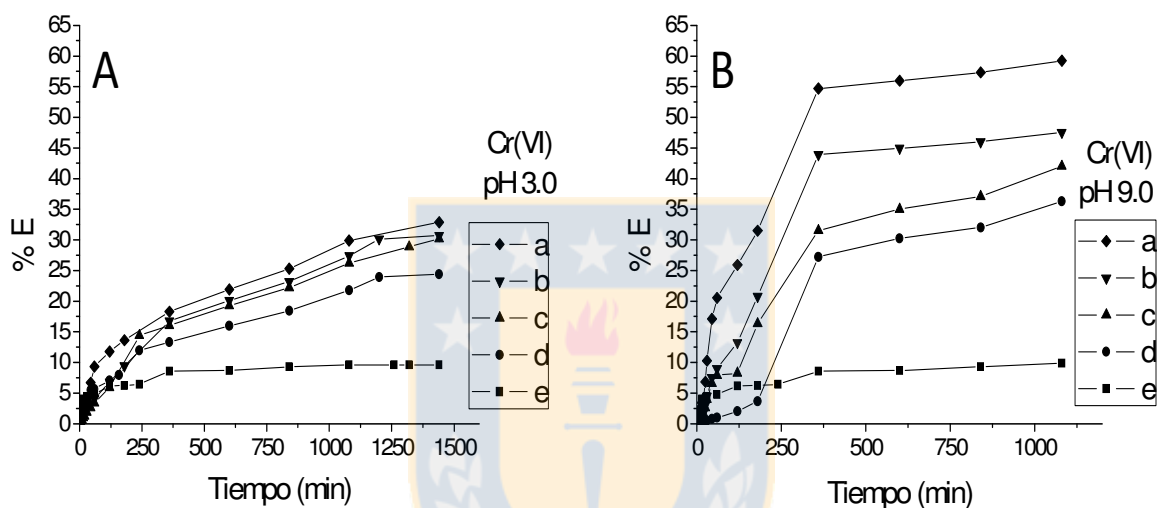


Figura 61. Perfil del porcentaje de extracción del ion Cr(VI) usando membranas con red de P(CIVBTA). A. Prueba a pH 3.0, con membranas: (a.M416%PCI.PEI, b. MplasmaCl.PEI, c.M416%PCI, d. MplasmaCl, e. MPP). B Prueba a pH 9.0, con membranas: (a. MplasmaCl, b. MplasmaCl.PEI, c. M416%PCI, d. M416%PCI.PEI, e. MPP).

En la Figura 61 A se compara el perfil del porcentaje de extracción para el ion Cr(VI) empleando las membranas con red P(CIVBTA) respecto a MPP (solo se ha humectado con una disolución de etanol al 50% p/p), y pH 3.0. Para todas las membranas analizadas el equilibrio de Donnan fue alcanzado en el minuto 1000 de trabajo.

De la Figura 61 A se ha determinado el siguiente orden del %E de acuerdo a: M612%0Cl (35.40%) > M416%PCI (30.20%) > M416%0Cl (29.12%) > MplasmaCl (24.40%) > MPP (9.6%) Tabla 15. A pH 3.0, la membrana MplasmaCl presenta un valor bajo en el porcentaje de extracción de Cr(VI) en comparación a las membranas que fueron sintetizadas con el método de impregnación a presión. Estos resultados se deben a la especiación de los iones cromo (HCrO_4^- , y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), los cuales interactúan fuertemente con los grupos amonio cuaternario fijos en la membranas. Además, a pH ácido, en las cadenas de la red P(CIVBTA) las fuerza iónicas de repulsión electrostática hacen que esta se extienda y cubra una mayor área en los poros. El transporte del ion Cr(VI) depende de la

concentración de la red P(CIVBTA), al igual que el método de síntesis que se ha empleado en la formación de la red P(CIVBTA).

Se ha determinado el siguiente orden del porcentaje de extracción: M416%PCI.PEI (35.8%) (Figura 61 A, a) > M416%PCI.PEI (32.9%) > M612%0Cl.PEI (32.2%) > MplasmaCl.PEI (30.7%) (Figura 61 A, b) > MPP.PEI (13.0%) > MPP (9.6%); para las membranas con red P(CIVBTA) que presentan la capa superficial de PEI 15 kDa.

La PEI fue absorbida en la superficie formando una mono capa sobre las membranas modificadas con la red P(CIVBTA) [87]. Los valores de %E en las membranas con la red P(CIVBTA) + capa de PEI, fue más alto en comparación a los valores de %E obtenido cuando se usaron las membranas con la red P(CIVBTA) sin la capa superficial, como se observa en la Figura 61 tanto a pH 3.0 y 9.0.

Tabla 15. Valores de porcentaje de extracción del ion Cr(VI) y coeficiente de transferencia de masa a pH 3.0 y 9.0.

Muestra	pH 3.0		pH 9.0	
	%E [Cr(VI)]	$k_m \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [Cr(VI)]	%E [Cr(VI)]	$k_m \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [Cr(VI)]
M232%0Cl	18.3	0.85	22.4	1.2
M432%0Cl	32.1	1.4	31.5	1.6
M612%0Cl	35.4	4.2	34.9	14.4
M416%0Cl	29.1	2.0	38.0	1.8
M418%PCI	15.0	6.6	30.0	2.0
M416%PCI	30.2	1.6	42.0	1.2
MplasmaCl	24.4	2.3	59.2	6.9
MPP	9.6	0.4	21.9	0.8

Bajo condiciones ácidas (pH 3.0) la mono capa de PEI se protona generando cargas positivas en la superficie de las membranas. Estas cargas positivas generan una extensión de las cadenas de PEI, obstruyendo los poros más pequeños y a los poros grandes parcialmente. Este comportamiento se ve indirectamente reflejado en los resultados de la Figura 61.

Por otro lado, los iones Cr(VI) (HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) con carga negativa interactúan con las cargas positivas de la superficie y se adsorben en la estructura de la membrana. Además, las cargas positivas del PEI generan repulsión electrostática entre las aminas protonadas y los grupos amonio cuaternario del P(CIVBTA) [87].

Los grupos amonio cuaternario interactúan con los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, disminuyendo el flujo de la celda de alimentación hacia la celda de extracción y se incrementa la relación de intercambio iónico [87].

En la Figura 61 B se muestra el porcentaje de extracción del ion Cr(VI) a pH 9.0, usando las membranas modificadas con la red de P(CIVBTA) y las membranas que poseen la capa superficial de PEI 15 kDa. De acuerdo a los resultados obtenidos del %E se ha obtenido el siguiente orden: MplasmaCl (59.24%) (Figura 61B a) > M416%PCI (42.01%) > M416%0Cl (38.04%) > MPP

(11.57%), para las membranas que solo presentan la red P(CIVBTA). Y para las membranas con la red P(CIVBTA) + la capa de PEI 15 kDa., se obtiene: $M_{\text{plasmaCl.PEI}}$ (47.54%) (Figura 61 B b) > $M_{416\% \text{PCL.PEI}}$ (36.28%) > M_{PP} (21.9%) > $M_{\text{PP.PEI}}$ (16.4%). Para obtener un alto flujo de iones hacia la celda de extracción y así obtener valores altos del %E, es necesario que en el sistema la fuerza del gradiente de concentración producido entre las fases membrana-fase de extracción sea más alta que las fuerzas de interacción electrostáticas entre los iones Cr(VI) (HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y los grupos amonio cuaternario fijos en la membrana.

Para todas las muestras de membranas analizadas el equilibrio de Donnan fue alcanzado en el minuto 600 de trabajo. En la Tabla 15, se indican los valores del %E. De los resultados obtenidos (Tabla 15 y Figura 61), a pH 9.0, el %E es más alto que a pH 3.0.

Cuando el valor del pH de la disolución es 9.0, los iones Cr(VI) están presentes bajo la forma CrO_4^{2-} completamente, los cuales compiten con los iones OH^- y Cl^- , por los sitios de intercambio iónico de la membrana. De igual forma, el radio de hidratación de las especies iónicas juega un rol importante en la difusión a través de la membrana. El radio de Stokes del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es más alto en comparación al valor del radio de CrO_4^{2-} (Tabla 16). El tamaño de los iones causa fricción al interior de la membrana, en las zonas donde solo se encuentra el PP. Los iones pueden saturar los sitios de intercambio iónico y generar fuerzas de repulsión electrostática [92].

En el caso de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, estos son más hidratados y con un volumen grande que desplazar a través de la estructura de la membrana. Debido a la bivalencia interactúan preferentemente con los grupos amonio cuaternario y aminos protonadas, siendo retenidos a pH 3.0. Sin embargo, a pH 9.0, la mono capa de PEI no está protonada y solo produce un efecto quelato para los iones CrO_4^{2-} . A pH 9.0, los poros de la membrana P(CIVBTA) se cierran. Este fenómeno se debe a que las fuerzas de repulsión electrostática entre los grupos amonio cuaternario cargados y los grupos amino de PEI cargados son bajas porque el pH es básico y en la red domina las interacciones covalentes de las cadenas del polímero.

A pH 3.0, el ion HCrO_4^- , presenta una densidad de carga menor que la del ion Cl^- . Los iones Cl^- , poseen una esfera de hidratación mayor que la del HCrO_4^- [312]. La mono capa de PEI al estar protonada a pH 3.0, ayuda al ion HCrO_4^- , a difundir al interior de la membrana (Tabla 16).

Cuando se emplea la membrana M_{plasmaCl} , en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 59.7 ppm de iones CrO_4^{2-} , valor muy por encima al máximo exigido por la legislación de Chile en los decretos N°90 de 2001 y N°609 de 2004.

También, se ha determinado el coeficiente de transferencia de masa de los iones Cr(VI) a través de las membranas con la red P(CIVBTA) y la red P(CIVBTA) + la capa de PEI 15 kDa, (Tabla 15 y Figura 62). La ecuación 71 fue empleada para ajustar los datos experimentales al modelo

matemático obteniendo los valores del coeficiente de transferencia de masa (k) y los resultados más representativos para las membranas a pH 3.0, son: M416%PCl.PEI ($3.76 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 62 a), MplasmaCl.PEI ($5.25 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 62 b), en comparación a MPP ($0.35 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$).

La membrana MplasmaCl presenta un valor del coeficiente (k) bajo, en comparación con las membranas sintetizadas siguiendo el método de impregnación a presión. Las líneas rojas de la Figura 62, indican la ecuación matemática a la cual se ha fijado los datos de la concentración. Las membranas con la red P(CIVBTA) + la capa de PEI alcanzan valores más altos que las membranas de P(CIVBTA) sin la capa de PEI

A pH 9.0, los valores del coeficiente de transferencia de masa (k) del ion CrO_4^{2-} más representativos son los siguientes: MplasmaCl ($6.86 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 62 c), MplasmaCl.PEI ($5.15 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 62 d) en comparación a MPP ($0.79 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$). Los iones CrO_4^{2-} , compiten con los iones OH^- por los grupos cargados positivamente en la membrana.

La membrana M612%0Cl, ha sido sintetizada con una alta concentración de monómero funcional y junto con la sintetizada a través del proceso asistido por el plasma MplasmaCl, presentan coeficientes de transferencia de masa del CrO_4^{2-} , altos en comparación con el resto de las membranas.

Los coeficientes de transferencia de masa del ion Cr(VI) son grandes a pH 9.0, en comparación a los valores obtenidos a pH 3.0. Estos resultados indican que a pH 3.0, las membranas producen un efecto de retención en su estructura, mientras que a pH 9.0, el gradiente de concentración supera la estequiometría de las reacciones de intercambio iónico y acelera el paso de los iones Cr(VI).

Tabla 16. Valores de la entalpia de hidratación y el radio de Stokes para diferentes aniones y cationes [313, 314].

Ion	$-\Delta G_f^0$ (kJ mol ⁻¹)	Radio de Stokes (nm)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1301.1	0.320
Cl^-	317	0.168
NO_3^-	270	0.2
H^+	1050	0.030
CrO_4^{2-}	950	0.240
HCrO_4^-	1020	0.297
Cr^{3+}	4010	0.062
Na^+	365	0.102
OH^-	465	0.133
MnO_4^-	195	0.240

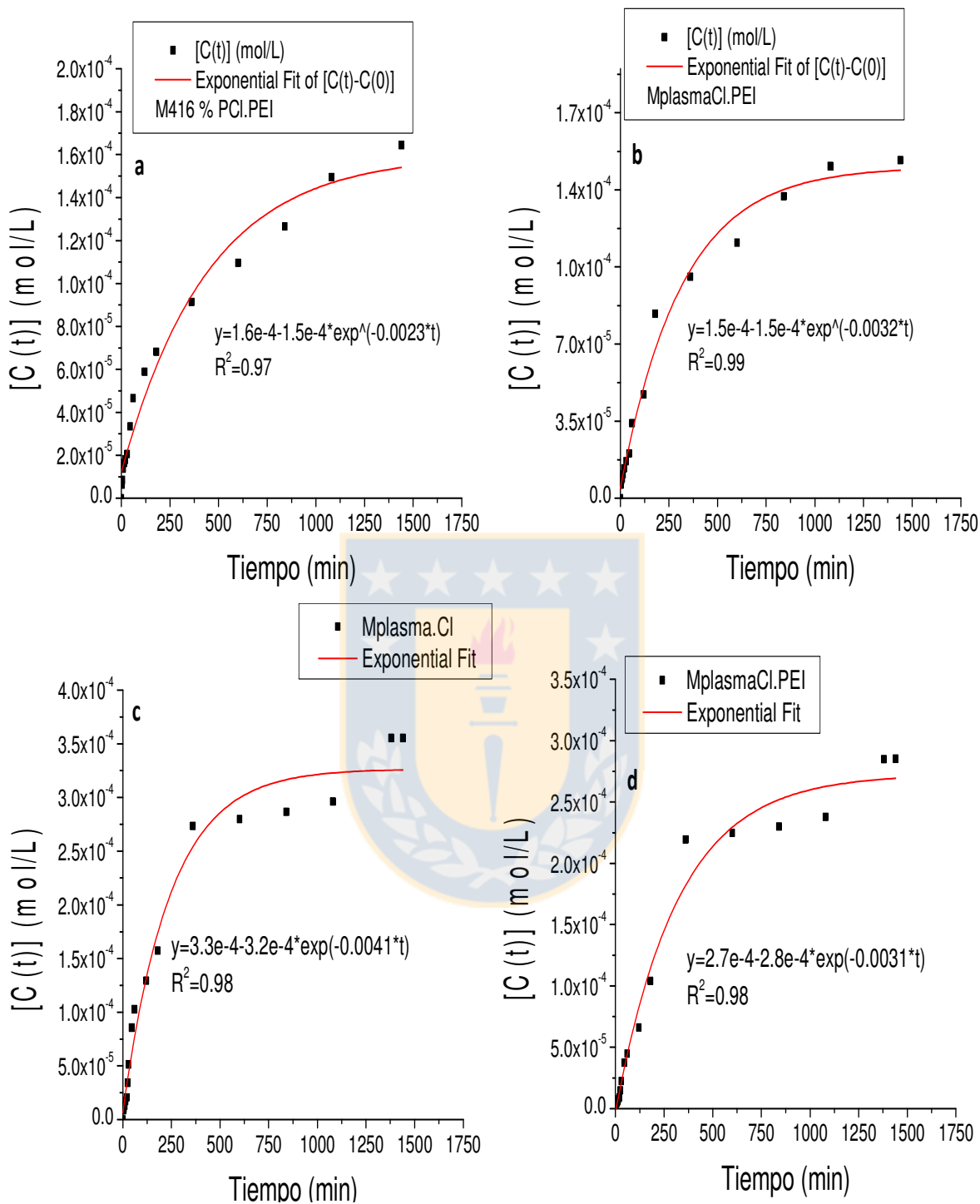


Figura 62. Ajuste matemático a una ecuación exponencial para el perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción. a. Perfil a pH 3.0 para la membrana M416%PCI.PEI. b. Perfil a pH 3.0 para la membrana MplasmaCl.PEI. c. Perfil a pH 9.0 para la membrana MplasmaCl. d. Perfil a pH 9.0 para la membrana MplasmaCl.PEI.

4.5.2. Evaluación del transporte competitivo entre los aniones Cr(VI) y NO₃⁻

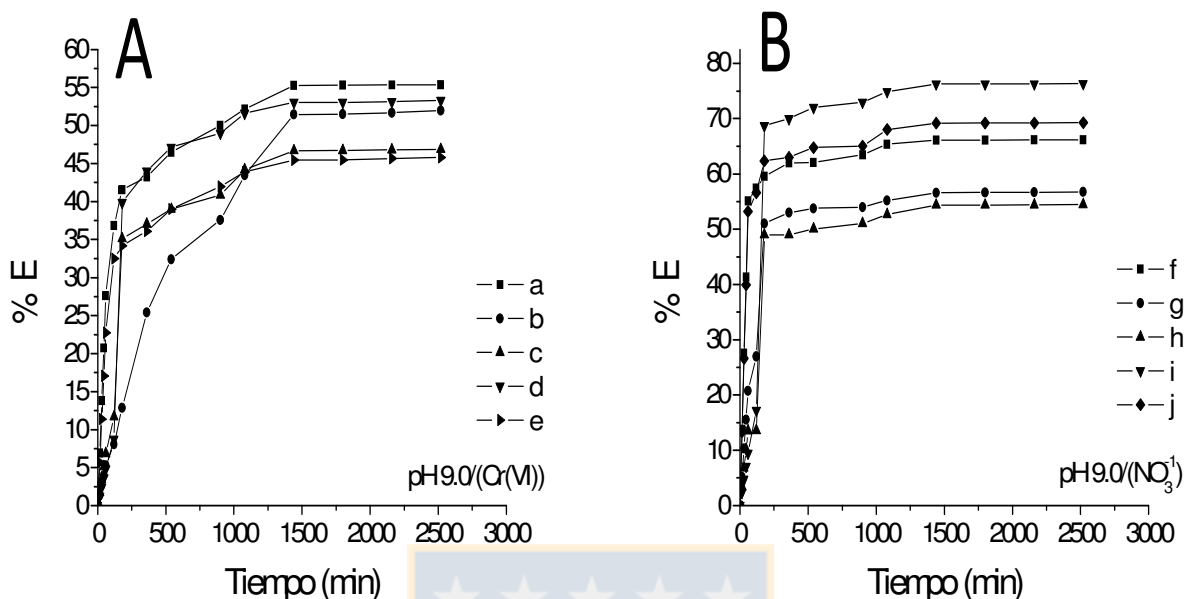


Figura 63. Perfil del porcentaje de extracción (%E) de una mezcla binaria (Cr(VI)/NO₃⁻) empleando las membranas con red de P(CIVBTA). A. Extracción del ion Cr(VI) con las membranas: (a. M612%0Cl.PEI, b. M416%0Cl.PEI, c. M416%PCI, d. M416%PCI.PEI, e. M612%0Cl). B. Extracción del ion NO₃⁻ con las membranas: (f. M612%0Cl.PEI, g. M612%0Cl, h. M416%PCI, i. M416%.PCI.PEI, j. M612%0Cl).

Para el sistema binario Cr(VI)/NO₃⁻, sobresalen los siguientes cuatro valores del %E para el ion Cr(VI) de acuerdo al siguiente orden: M612%0Cl.PEI (55.4%) (Figura 63 A a) > M416%PCI.PEI (53.3%) (Figura 63 A b) > M416%0Cl.PEI (51.9%) > M416%PCI (46.9%). Mientras que para los iones NO₃⁻: M612%0Cl.PEI (76.3%) (Figura 63 B f) > M612%0Cl (69.3%) (Figura 63 B g) > M612%0Cl.PEI (66.2%) > M416%0Cl (56.7%). Usando las membranas con la red P(CIVBTA) y la red P(CIVBTA) + la monocapa de PEI 15 kDa, a pH 9.0.

Para los iones CrO₄²⁻, alcanzaron el equilibrio de Donnan entre los 250 y 500 minutos (Figura 63 A), mientras que para los iones NO₃⁻, se alcanza entre 250 y 340 minutos (Figura 63 B). El %E para el CrO₄²⁻, se encuentra entre 50% y 60%, y para el NO₃⁻, entre 50% y 70% respectivamente.

Cuando se emplea la membrana M612%0Cl.PEI, en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 65.7 ppm de iones CrO₄²⁻, valor muy por encima al máximo exigido por la legislación de Chile en los decretos N°90 de 2001 y N°609 de 2004.

Del ajuste matemático (ecuación 71) para la concentración del ion CrO₄²⁻, se determina el coeficiente de transferencia de masa y los resultados más sobresalientes son los siguientes: M612%0Cl.PEI ($17.7 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 64 a) y M416%0Cl.PEI ($8.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 64 b) a pH 9.0.

Por otra parte, el ajuste matemático para la concentración del ion NO_3^- , los valores del coeficiente de transferencia de masa (k) más representativos son: M612%0Cl.PEI ($39.8 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 64 c) y M416%0Cl ($13.6 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 64 d) a pH 9.0.

Los valores encontrados del coeficiente de transferencia de masa dependen de la diferencia que existe entre el radio de Stokes y de la energía libre de Gibbs en la hidratación para los iones CrO_4^{2-} y NO_3^- (Tabla 16). El valor del radio de hidratación para el ion NO_3^- es más pequeño en comparación al valor del ion CrO_4^{2-} . Por tal motivo el ion NO_3^- es menos hidratado (más hidrófilo) en comparación al ion CrO_4^{2-} , y puede difundir más rápidamente en la estructura de las membranas. Los grupos amonio cuaternario fijos en la membrana tienen preferencia por los iones bivalente CrO_4^{2-} .



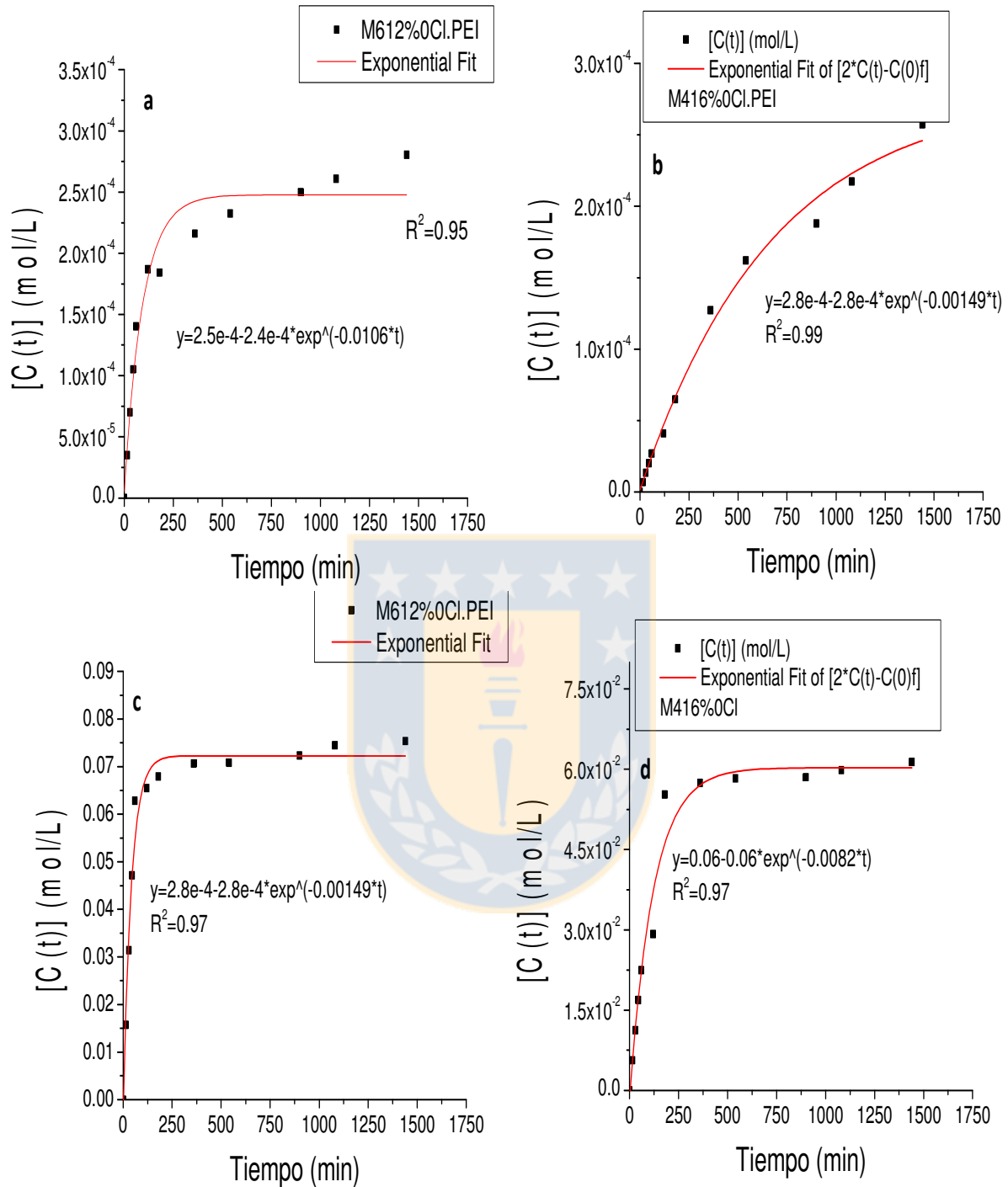


Figura 64. Ajuste matemático a una ecuación exponencial del perfil de concentración del sistema binario. a. Perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción usando la membrana M612%0Cl.PEI. b. Perfil de concentración del ion Cr(VI) en la celda de extracción usando la membrana M416%0Cl.PEI. c. Perfil de concentración del ion NO_3^- en la celda de extracción usando la membrana M612%0Cl.PEI. d. Perfil de concentración del ion NO_3^- en la celda de extracción usando la membrana M416%0Cl.

4.5.2.1. Evaluación del transporte competitivo entre los aniones Cr(VI) y MnO₄⁻, empleando las membranas de redes interpoliméricas copolímeros de P(GMA-NMG)

El transporte a través de las membranas es similar tanto para el ion Cr(VI) bajo la forma Cr₂O₇²⁻/HCrO₄⁻ y el ion MnO₄⁻, el cual depende de la carga monovalente de ambos iones y no de la diferencia de tamaño [313]. Los datos del radio de hidratación de estos iones se informan en la Tabla 16.

El análisis del sistema binario Cr(VI)/MnO₄⁻ (2.4×10⁻⁴ mol/L/1.3×10⁻⁴ mol/L) a pH 3.0, se obtiene el siguiente orden para los valores del %E más representativos para el ion Cr(VI): MPNMG6%(56.7%) (Figura 65 A c) > MPCIVBTA6%(37.6%) (Figura 65 A b) > MP(CIVBTA-NMG)(23.3%) (Figura 65 A d) > MPNMG8%(15.1%) (Figura 65 A e) > MPP(8.3%) (Figura 65 A a). El equilibrio de Donnan para los iones Cr(VI) se alcanza a los 5000 minutos de operación (Figura 65 A) y para el ion MnO₄⁻, se alcanza entre los 20000 minutos (Figura 65 B).

Para el ion MnO₄⁻ se obtiene el siguiente orden representativo: MPNMG15%(56.2%) (Figura 65 B h) > MPCIVBTA6% (39.9%) (Figura 65 B g) > MP(CIVBTA-NMG)(36.4%) (Figura 65 B i) > MP(NMG)8%(27.1%) (Figura 65 B j) > MPP(8.9%) (Figura 65 B f).

Cuando se emplea la membrana MPNMG6%, en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 30.6 ppm de iones Cr(VI), valor muy por encima al máximo exigido por la legislación de Chile en los decretos N°90 de 2001 y N°609 de 2004. Si es posible continuar con la investigación se puede mejorar las membranas y obtener mayor eficiencia en la remoción. La mejora consiste en mejorar la sinergia entre la red interpolimérica de intercambio iónico y las fibras de polipropileno obteniendo un material más homogéneo y un mejor control de la porosidad.

Para el análisis del sistema binario Cr(VI)/MnO₄⁻ (1.2×10⁻⁴ mol/L/1.3×10⁻⁴ mol/L) a pH 3.0, se han obtenido los siguientes resultados del %E más representativos para el ion Cr(VI), los cuales se ordenan de la siguiente forma: MPCIVBTA6%(32.7%) (Figura 65 C b) > MPNMG6%(13.8%) (Figura 65 C c) > MP(CIVBTA-NMG)(10.7%) (Figura 65 C d) > MPP(7.3%) (Figura 65 C a) > MP(NMG)8%(6.9%) (Figura 65 C e). Para el ion MnO₄⁻ se tiene el siguiente orden: MPCIVBTA6%(29.5%) (Figura 65 D g) > MP(CIVBTA-NMG)(17.3%) (Figura 65 D i) > MP(NMG)8%(12.9%) (Figura 65 D j) > MPNMG15%(12.5%) (Figura 65 D h) > MPP(6.6%) (Figura 65 D f).

El pH y la especiación de los iones Cr(VI) y MnO₄⁻ son los responsables de los valores obtenidos del %E, porque estos factores son los que facilitan la interacción de estos iones con los grupos fijos cargados y si la fuerza del gradiente de concentración puede vencer o no las fuerzas electrostáticas del intercambio iónico.

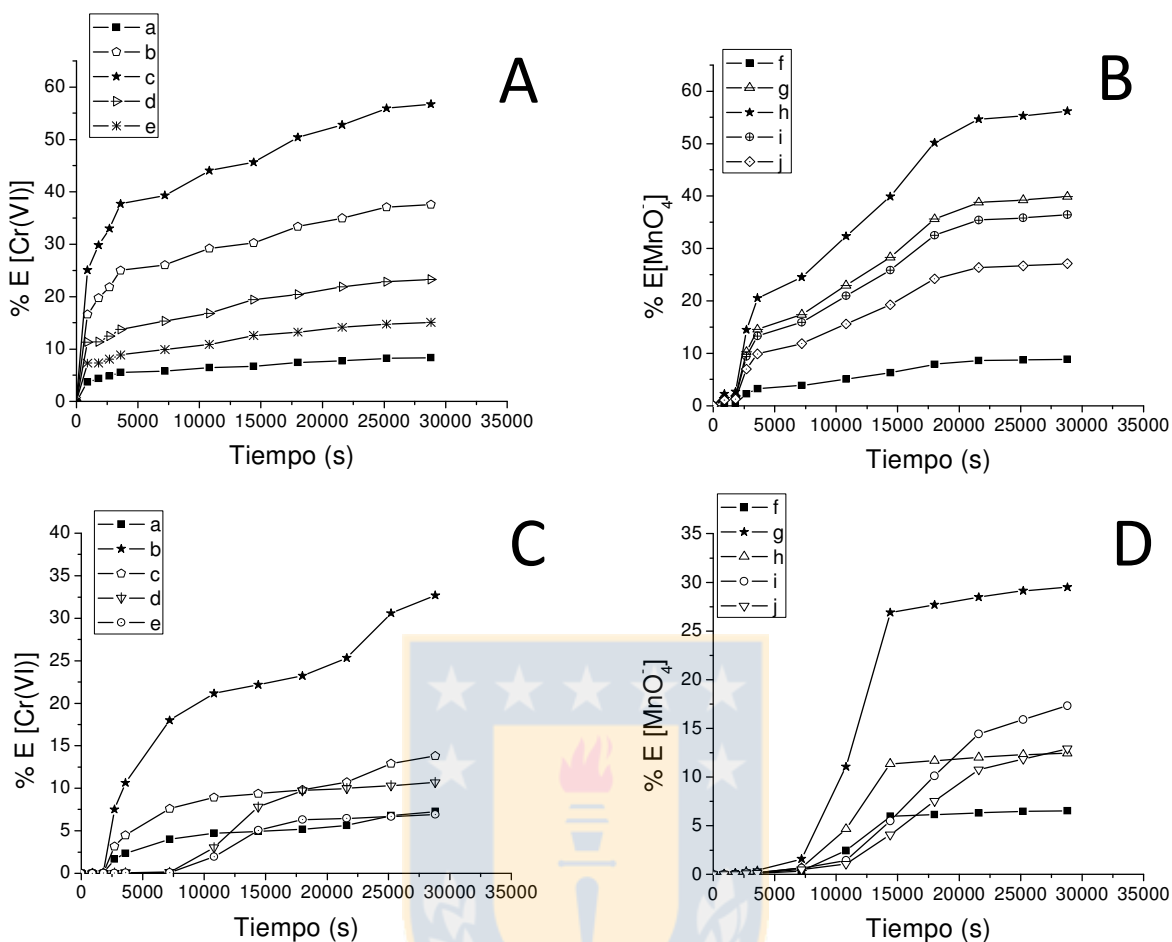


Figura 65. Perfil del porcentaje de extracción del sistema binario Cr(VI)/MnO₄⁻, a pH 3.0. A. Perfil del ion 2.4×10^{-4} mol/L (70.6 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). B. Perfil del ion 1.3×10^{-4} mol/L (20.8 ppm) MnO₄⁻ que compete con el ion Cr(VI) (2.4×10^{-4} mol/L (70.6 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%). C. Perfil del ion 1.2×10^{-4} mol/L (35.3 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG15%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). D. Perfil del ion 1.3×10^{-4} mol/L (20.8 ppm) MnO₄⁻ que compete con el ion Cr(VI) (1.2×10^{-4} mol/L (35.3 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%).

Para los iones Cr(VI) el equilibrio de Donnan se alcanza a los 15000 segundos de operación aproximadamente (Figura 65 C) y para los iones MnO₄⁻, se alcanza a 22500 segundos aproximadamente (Figura 65 D).

Para una concentración 2.4×10^{-4} mol/L de Cr(VI), el transporte hacia la celda de extracción es mayor en comparación a 1.2×10^{-4} mol/L Cr(VI). Este comportamiento es función de los iones Cr₂O₇²⁻ a una concentración de 2.4×10^{-4} mol/L y los grupos funcionales fijos en la membrana son selectivos a los aniones de alta valencia. A la concentración 1.2×10^{-4} mol/L Cr(VI) se obtiene una fuerte competencia por los sitios funcionales fijos en la membrana entre HCrO₄⁻ y MnO₄⁻, donde

predomina la diferencia del radio de hidratación [88].

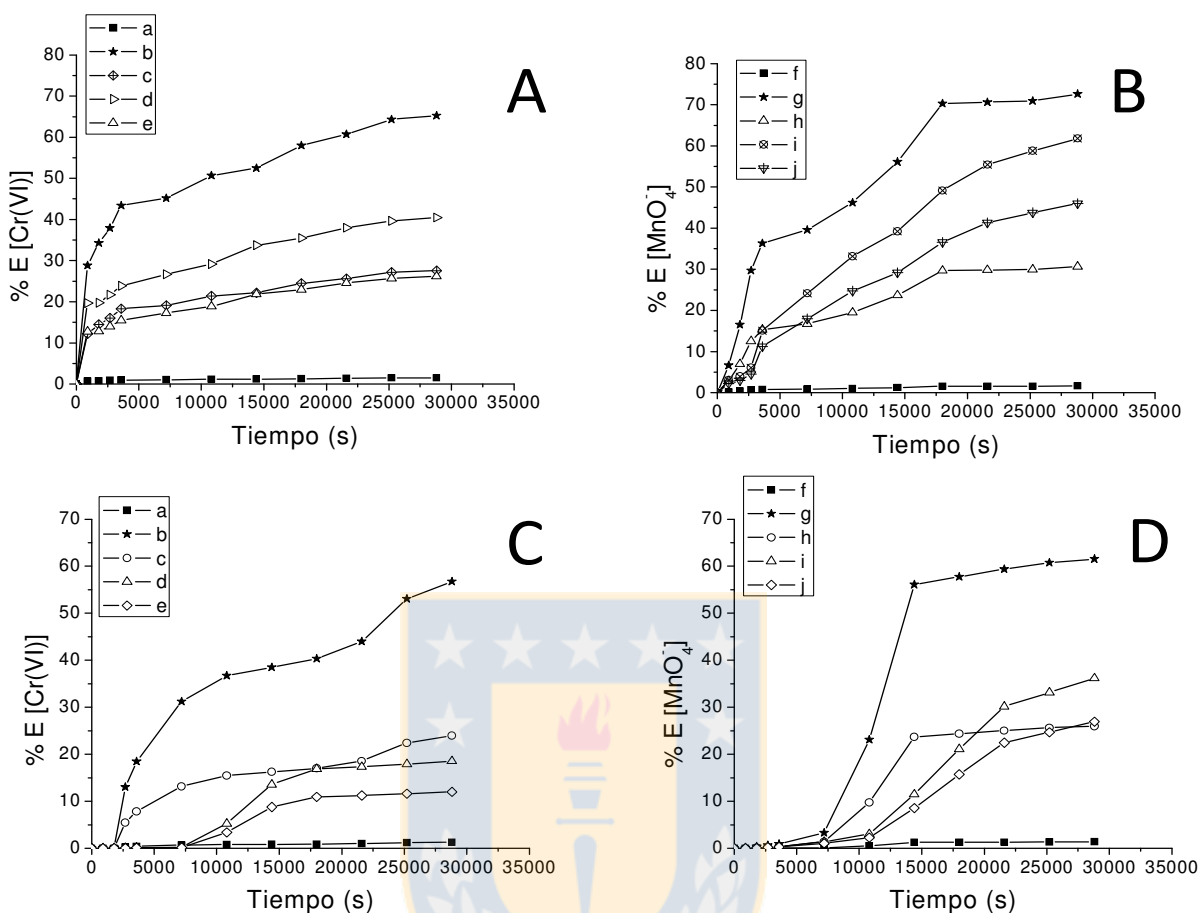


Figura 66. Perfil del porcentaje de extracción del sistema binario Cr(VI)/MnO_4^- , a pH 9.0. A. Perfil del ion 2.4×10^{-4} mol/L (70.6 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). B. Perfil del ion 1.3×10^{-4} mol/L (20.8 ppm) MnO_4^- que compete con el ion Cr(VI) (2.4×10^{-4} mol/L (70.6 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%). C. Perfil del ion 1.2×10^{-4} mol/L (35.3 ppm) Cr(VI) (a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPNMG6%. d. MP(CIVBTA-NMG). e. MP(NMG)8%). D. Perfil del ion 1.3×10^{-4} mol/L (20.8 ppm) MnO_4^- que compete con el ion Cr(VI) (1.2×10^{-4} mol/L (35.3 ppm)) (f. MPP. g. MPCIVBTA6%. h. MPNMG15%. i. MP(CIVBTA-NMG). j. MP(NMG)8%).

De igual forma, se ha realizado el análisis del sistema binario Cr(VI)/MnO_4^- (2.4×10^{-4} mol/L/ 1.3×10^{-4} mol/L) a pH 9.0, presentando el siguiente orden característico del %E para el ion Cr(VI) : MPCIVBTA6%(65.2%) (Figura 66 A b) > MP(CIVBTA-NMG)(40.5%) (Figura 66 A d) > MPNMG6%(27.5%) (Figura 66 A c) > MP(NMG)8%(26.2%) (Figura 66 A e) > MPP(1.4%) (Figura 66 A a). Para el ion MnO_4^- , se obtiene: MPCIVBTA6%(72.6%) (Figura 66 B g) > MP(CIVBTA-NMG)(61.8%) (Figura 66 B i) > MP(NMG)8%(45.9%) (Figura 66 B j) > MPNMG15%(30.6%) (Figura 66 B h) > MPP(1.6%) (Figura 66 B f). Para el ion Cr(VI) el equilibrio de Donnan se alcanza a los 20000 segundos (Figura 66 A) de operación

aproximadamente y para el ion MnO_4^- también (Figura 66 B). Este comportamiento se debe a la especiación del ion Cr(VI) en la forma CrO_4^{2-} y la red interpolimérica a pH 9.0, las interacciones intermoleculares e intramoleculares y de puentes de hidrogeno de las cadenas carbonadas son más fuertes que las fuerzas de repulsión electrostáticas de los grupos amonio cuaternario. De acuerdo al fenómeno mencionado anteriormente la fuerza del gradiente de concentración vence la interacción de las fuerzas electrostáticas entre los grupos amonio cuaternario cargados y los iones Cr(VI) y MnO_4^- .

Para el análisis del sistema binario Cr(VI)/ MnO_4^- (1.2×10^{-4} mol/L/ 1.3×10^{-4} mol/L) a pH 9.0, presenta el siguiente orden del %E para el ion Cr(VI): MPCIVBTA6%(56.7%) (Figura 66 C b) > MPNMG6%(23.9%) (Figura 66 C c) > MP(CIVBTA-NMG)(18.5%) (Figura 66 C d) > MP(NMG)8%(12.0%) (Figura 66 C e) > MPP(1.3%) (Figura 66 C a). Para el ion MnO_4^- : MPCIVBTA6%(61.5%) (Figura 66 D g) > MP(CIVBTA-NMG)(36.2%) (Figura 66 D i) > MP(NMG)8%(26.9%) (Figura 66 D j) > MPNMG15%(25.9%) (Figura 66 D h) > MPP(1.4%) (Figura 66 D f). Donde el equilibrio de Donnan se obtiene a 15000 segundos para el ion Cr(VI) (Figura 66 C) y a 20000 segundos para el ion MnO_4^- (Figura 66 D).

A pH 9.0, para el ion Cr(VI) (2.4×10^{-4} mol/L / 1.2×10^{-4} mol/L) se encuentra bajo la forma CrO_4^{2-} completamente, alcanzando así el mayor valor %E de las pruebas (pH 3.0/9.0). El ion CrO_4^{2-} tiene el mismo valor del radio de hidratación que el ion MnO_4^- , por lo tanto la diferencia en el transporte está gobernada por la diferencia en la valencia de los iones. De los resultados anteriores se obtiene un mayor transporte para los iones MnO_4^- , debido a que está en una baja concentración y es un ión con tendencia hidrófoba de acuerdo su entalpia estándar de hidratación es muy baja (Tabla 16) (aprovechando los dominios del PVA, PP y de la red funcional). El ion CrO_4^{2-} es hidrófilo y produce fricción al difundirse en los dominios de la red funcional pero interacciona poco con los dominios hidrófobos del PP (Tabla 16). [313, 314]

Cuando se emplea la membrana MPCIVBTA6%, en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 24.5 ppm de iones CrO_4^{2-} , valor muy por encima al máximo exigido por la legislación de Chile en los decretos N°90 de 2001 y N°609 de 2004. Pero si se tiene en cuenta que se parte de un material completamente hidrófobo y sin ninguna propiedad de intercambio iónico, este resultado es prometedor.

4.5.3. Diálisis de Donnan para el transporte de los iones Cr(III) empleando membranas con redes de P(SSNa)

La evaluación del transporte de los iones Cr(III) en condiciones ácidas (pH comprendido entre 1 y 3), garantiza la formación de las especies Cr^{3+} y CrOH^{2+} disueltas completamente y se evitó la formación de los hidróxidos metálicos insolubles (CrOH^{2+} y Cr(OH)_2^+). Se han empleado las membranas con la red P(SSNa) y la red P(SSNa) + la mono capa de PVA 15 kDa.

En la Tabla 17 se indican los valores obtenidos del porcentaje de extracción para el ion Cr(III). Se ha obtenido el siguiente orden decreciente del valor %E de acuerdo a: MplasmaNa (34.55%) (Figura 67 A a) > M414%PNa (28.79%) (Figura 67 A c) > M416%0Na (22.87%) > M432%0(20.59%) > MPP (11.22%). Se ha usado como agente de extracción 1×10^{-1} mol/L de HNO_3 . Se aprecia que el equilibrio de Donnan se alcanza a los 350 minutos. Los valores del %E depende de la fuerza de la interacción iónica entre los iones Cr(III) y los grupos fijos sulfonato.

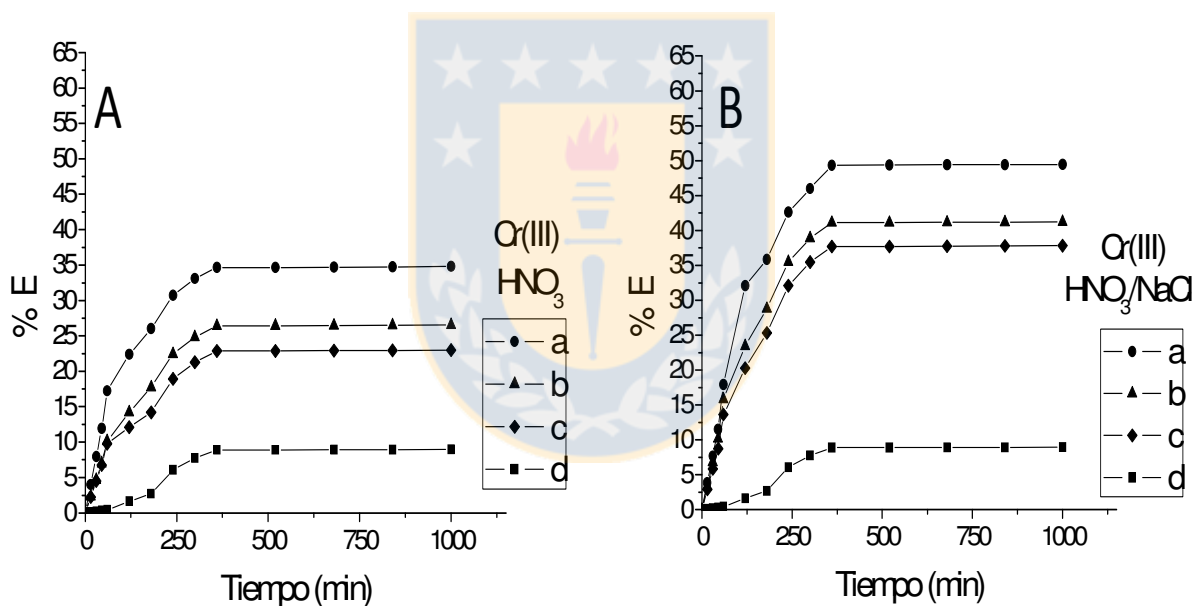


Figura 67. Perfil del porcentaje de extracción del ion Cr(III) usando membranas con red de P(SSNa). A. Agente de extracción HNO_3 a pH 1.0., con membranas: (a. MplasmaNa, b. M414%PNa.PVA, c. M414%PNa, d. MPP). B. Agente de extracción HNO_3/NaCl a pH 1.0., usando membranas: (a. MplasmaNa, b. M414%PNa, c. M414%PNa.PVA, d. MPP).

De igual forma, se han ordenado los valores del %E del Cr(III) usando las membranas con la red P(SSNa) + la monocapa de PVA, de acuerdo a: M432%0.PVA (34.65%) > M414%PNa.PVA (26.39%) (Figura 67 A b) > MPP (11.22%) > MPP.PVA (6.43%). De los resultados anteriores se aprecia que la capa de PVA no genera un efecto quelante y no disminuye el tamaño de los poros, posiblemente porque los grupos $-\text{OH}$ se protonan a pH ácido. La capa de PVA mejora la hidrofilia de la superficie de las membranas.

Tabla 17. Valores de porcentaje de extracción del ion Cr(III) y coeficiente de transferencia de masa a pH 1.0.

Muestra	pH 1.0 HNO ₃		pH 1.0 HNO ₃ /NaCl	
	%E [Cr(III)]	$k_m \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [Cr(III)]	%E [Cr(III)]	$k_m \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [Cr(III)]
M432%0Na	20.6	2.3	29.4 ³	2.4
M416%0Na	22.9	8.2	32.7	7.8
M418%PNa	15.0	2.2	18.0	2.0
M416%PNa	20.0	3.4	25.0	3.7
M414%PNa	28.8	10.1	41.1	13.4
MplasmaNa	34.6	11.9	49.4	11.3
MPP	11.2	0.1	11.2	0.1

Cuando se usa como agente de extracción la mezcla $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L HNO}_3$ y 1 mol/L NaCl , se obtiene el perfil del porcentaje de extracción de la Figura 67 B. Se obtiene el siguiente orden del %E de acuerdo a: MplasmaNa (49.36%) (Figura 67 B a) > M414%PNa (41.14%) (Figura 67 B b) > M416%0Na(32.66%) > M432%0Na (29.43%) > MPP (11.23%). Y para las membranas con la red P(SSNa) + la mono capa de PVA 15 kDa se tiene: M432%0Na.PVA (49.51%) > M414%PNa.PVA (37.71%) > MPP (11.23%) > MPP.PVA (7.77%).

La mezcla (HNO₃/ NaCl) genera una mayor extracción del ion Cr(III) en comparación a el HNO₃ solo. La alta concentración del ion sodio en la mezcla de extracción se puede intercambiar con los iones Cr(III) en los grupos sulfonatos fijos y estimular el gradiente de concentración [315, 316].

Se determinó el coeficiente de transferencia de masa para el ion Cr(III) a través de las membranas con la red de P(SSNa), los cuales se comparan con la membrana MPP. La concentración de trabajo del ion Cr(III) es la adecuada para interactuar con los grupos sulfonatos fijos en la estructura de las membranas [317].

La ecuación 71 fue empleada para realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo matemático. Los valores del coeficiente de transferencia de masa (k) más representativos para el ion Cr(III) son MplasmaNa ($11.9 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 68 a) y M414%PNa ($10.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 68 b) en comparación MPP ($0.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) a pH 1.0, y con agente de extracción $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L HNO}_3$.

De igual forma, cuando se empleó $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$, como agente de extracción se obtuvieron los siguientes resultados representativos del coeficiente de transferencia de masa (k) MplasmaNa ($12.7 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 68 d) y M416%0Na ($8.86 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 68 c) en comparación a MPP ($0.5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$), mientras que en la celda de alimentación el pH de la disolución es 2.0. De los anteriores resultados se observa que a pH 3.0., en la celda de extracción se produce una difusión alta a través de las membranas en comparación cuando en la celda de extracción el pH es 1.0 [315, 316].

Cuando se emplea una mezcla de $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L HNO}_3$ y 1 mol/L NaCl , como agente de extracción se obtienen los coeficiente de transferencia de masa (k) representativos M432%0Na.PVA (13.4×10^{-6}

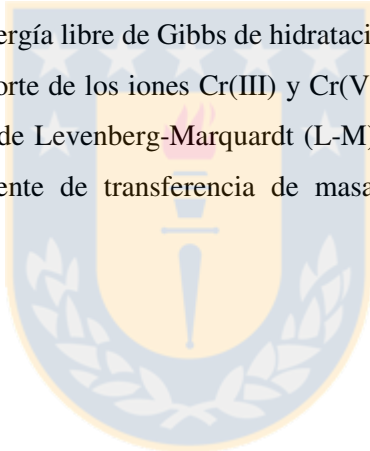
6 m s^{-1}) (Figura 69 a) y M_{plasmaNa} ($11.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$) (Figura 69 b) en comparación a M_{PP} ($0.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$).

Los iones H^+ (0.030 nm) presentan una capacidad de movimiento alta en la fase de la membrana en comparación al ion Cr(III) , el cual tiene un tamaño relativo de 0.062 nm. La alta concentración de los iones Na^+ , compite por los grupos sulfonatos fijos en la membrana y mejora el gradiente de concentración expresado en los valores del coeficiente de difusión [315, 316]. La mezcla de $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L HNO}_3$ y 1 mol/L NaCl , como agente de extracción produce un efecto de retención en la red de P(SSNa) expresado en los bajos coeficientes de transferencia de masa en comparación con la fase de extracción $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$.

De los anteriores resultados se puede afirmar que la disolución de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$, como agente de extracción produce valores del coeficiente de transferencia de masa del Cr(III) altos a través de las membranas con redes de P(SSNa) .

Los valores encontrado del coeficiente de transferencia de masa depende de la diferencia que existe entre el radio de Stokes y de la energía libre de Gibbs de hidratación.

El modelo matemático del transporte de los iones Cr(III) y Cr(VI) empleando un método de ajuste no lineal basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt (L-M), presentó muy buenos resultados en la determinación del coeficiente de transferencia de masa a través de las membranas de intercambio iónico.



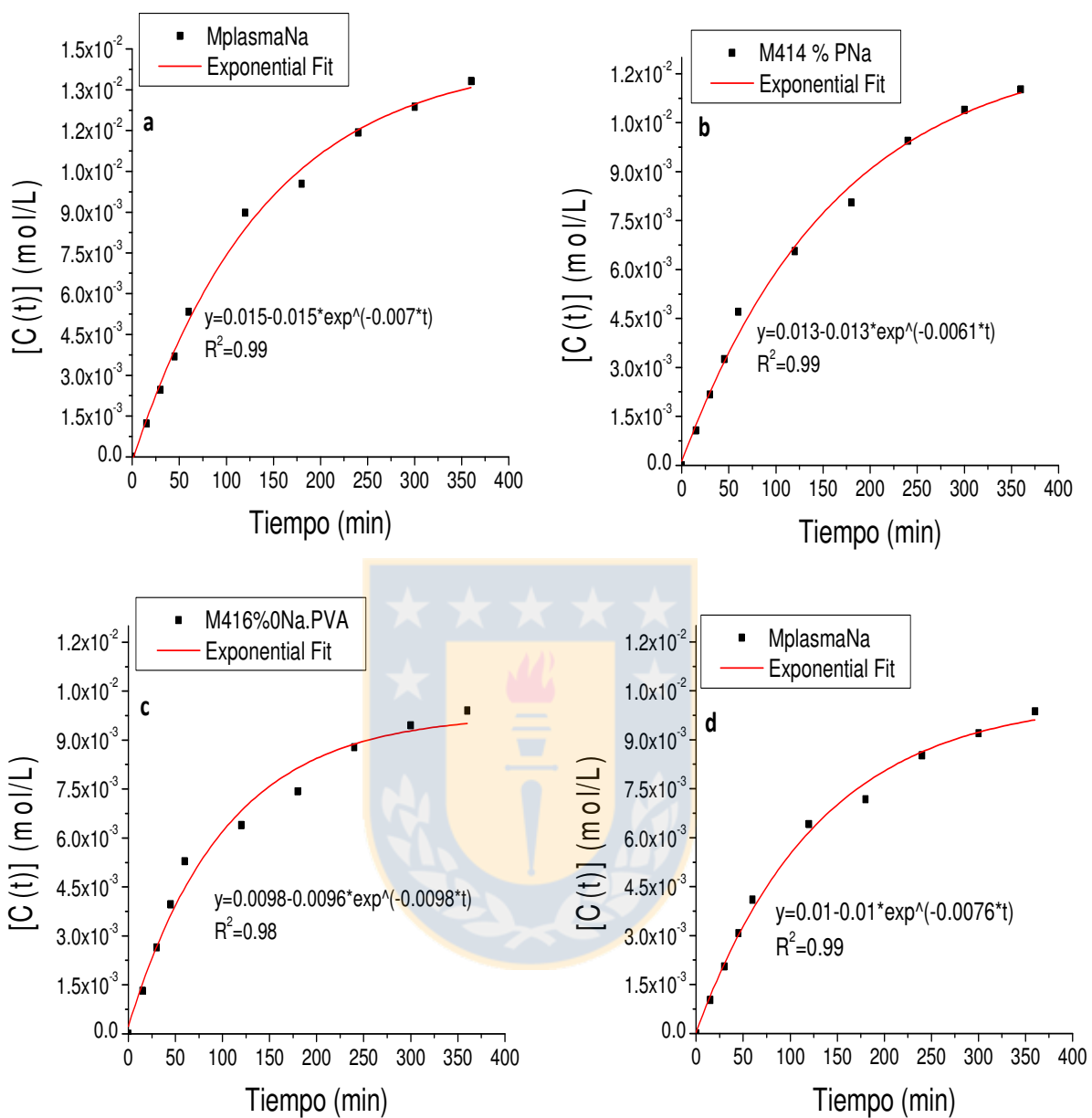


Figura 68. Ajuste matemático del perfil de concentración del ion Cr(III) a una ecuación exponencial. a. Perfil usando la membrana MplasmaNa y agente de extracción 1×10^{-1} mol/L HNO_3 . b. Perfil usando la membrana M414%PNa y agente de extracción 1×10^{-1} mol/L HNO_3 . c. Perfil usando la membrana M416%0Na y agente de extracción 1×10^{-3} mol/L HNO_3 . d. Perfil usando la membrana MplasmaNa y agente de extracción 1×10^{-3} mol/L HNO_3 .

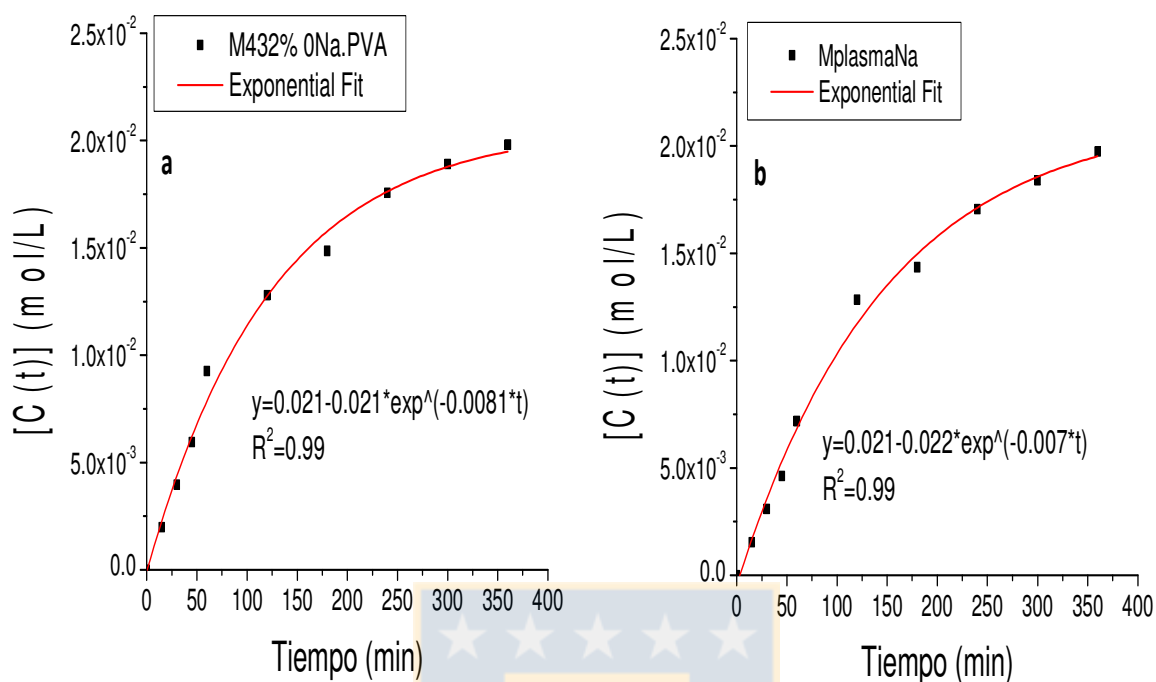


Figura 69. Ajuste matemático del perfil de concentración del ion Cr(III) a una ecuación exponencial, con agente de extracción HNO₃/ NaCl. a. Perfil usando la membrana M432%0Na.PVA. b. Perfil usando la membrana MplasmaNa.

4.5.4. Evaluación del transporte competitivo entre los iones Cr(III) y Cr(VI)

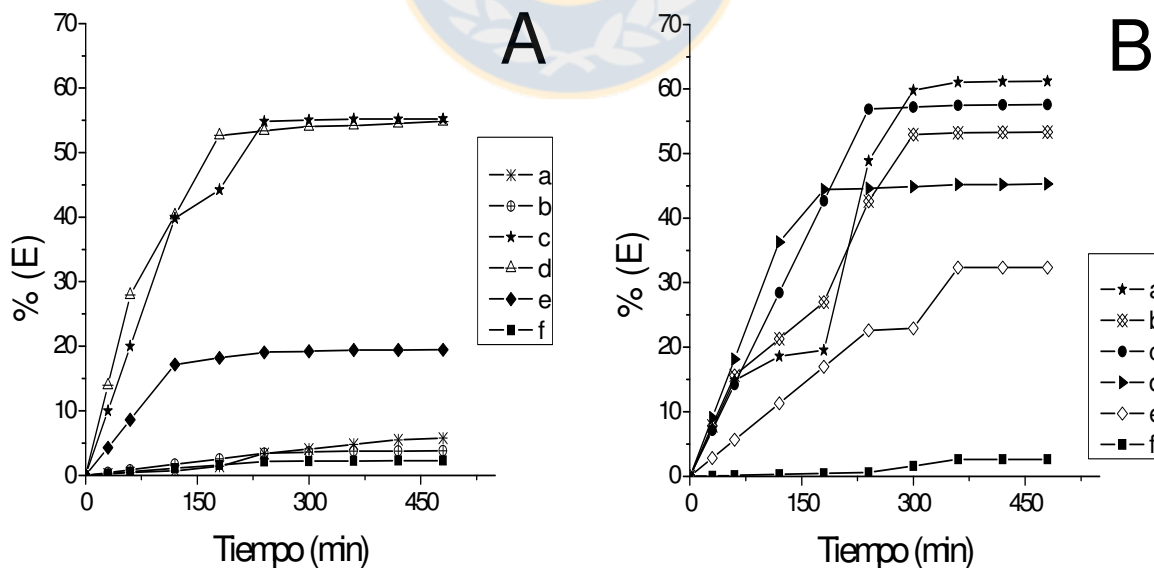


Figura 70. Perfil del porcentaje de extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI) a pH 3.0., para el sistema de estudio 1. A. Perfil del ión Cr(III) (a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA15%. c. MPNMG6%. d. MPNMG15%. e. MPEI. f. MPP). B. Perfil del ión Cr(VI) (a. MPCIVBTA6%. b. MPCIVBTA15%. c. MPNMG6%. d. MPNMG15%. e. MPEI. f. MPP).

Las concentraciones de trabajo de los iones Cr(III)/Cr(VI) son adecuadas para la interacción directa con los grupos funcionales fijos en la estructura de las membranas [317].

El ion Cr(VI) bajo estas condiciones (1.0×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , y 5.0×10^{-4} mol/L, pH 3.0., agitación fuerte y temperatura ambiente), existe principalmente en la forma HCrO_4^- , mientras que el ion Cr(III) (6.4×10^{-3} y 8.0×10^{-3} mol/L) está presente como Cr^{3+} y CrOH^{2+} [318, 319]. El agente de extracción ha sido una disolución 1 mol/L NaCl, a pH 3.0. En la disolución de trabajo no hay presencia de agentes que promuevan la reducción del ion Cr(VI) a Cr(III) ni tampoco la oxidación del ion Cr(III) a Cr(VI) como compuestos de hierro.

En la Tabla 18 se indican los valores del porcentaje de extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI) para los diferentes sistemas de mezcla binaria estudiadas. En la Figura 70 se muestra el perfil del %E de los iones Cr(III) y Cr(VI) para el sistema binario 1. De la Figura 70 A se observa que el equilibrio de Donnan para el ion Cr(III) se alcanza entre los 240 y 300 minutos, mientras que para el ion Cr(VI) el equilibrio de Donnan se alcanza entre los 250 y 350 minutos como se muestra en la Figura 70 B.

El flujo de los iones Cr(III)/Cr(VI) a través de la estructura de las membranas depende de la morfología de las membranas de PP con la red interpolimérica en comparación con la muestra MPP [118]. Los resultados obtenidos dependen de la concentración de los iones cromo, los grupos funcionales fijos y el grado de reticulación de la red interpolimérica. De los resultados de la Tabla 18, las membranas que poseen los grupos amonio cuaternario (MPCIVBTA6% (Figura 70 B a), MPCIVBTA15%, MPCIAETA6% y MPCIAETA15%) producen selectividad al transporte del ion Cr(VI), sin embargo, se presentan fugas del ion Cr(III) hacia la celda de extracción posiblemente a través de los dominios del PVA donde no hay red P(CIVBTA) o P(CIAETA) [320], como se observa en la Figura 70 A. Los valores del %E para el ion Cr(VI) a través de las membranas P(CIVBTA) y P(CIAETA) se encuentran entre 30% y 60%.

La membrana MPCIVBTA6% (Figura 70 A c) genera un bajo valor del %E de Cr(III), debido al principio de exclusión de Donnan [220]. De la misma forma, la membrana MplasmaCl alcanza un comportamiento similar al de la MPCIVBTA6%.

Tabla 18. Valores obtenidos del porcentaje de extracción %E en la fase de extracción para el sistema binario Cr(III)/Cr(VI), a pH 3.0.

Grupo funcional	Muestra	%E±1×10 ⁻⁴					
		[Cr(III)]= 6.4×10 ⁻³ mol/L	[Cr(VI)]= 1.0×10 ⁻⁴ mol/L	[Cr(III)]= 8.0×10 ⁻³ mol/L	[Cr(VI)]= 2.5×10 ⁻⁴ mol/L	[Cr(III)]= 8.0×10 ⁻³ mol/L	[Cr(VI)]= 5.0×10 ⁻⁴ mol/L
		1		2		3	
Amonio cuaternario	MPCIVBTA6%	5.8	61.2	8.9	43.5	9.9	55.9
	MPCIVBTA15%	3.8	53.3	2.4	43.2	2.1	30.6
	MPCIAETA6%	9.1	47.9	9.6	40.9	10.8	42.9
	MPCIAETA15%	2.5	37.9	2.3	40.9	5.4	39.1
N-metil-D-glucamina	MPNMG6%	55.2	57.6	48.4	30.6	48.6	17.2
	MPNMG15%	54.8	45.3	48.5	38.9	51.2	21.9
Carboxílico	MPAA6%	59.1	22.8	46.5	15.4	42.5	9.7
	MPAA15%	22.4	21.8	39.9	15.9	36.3	9.4
	MPGA6%	43.8	13.3	46.1	10.7	45.3	6.7
	MPGA15%	30.8	4.5	35.3	5.3	21.9	3.5
Sulfonato	MPSSNa6%	51.6	4.7	46.0	4.0	42.1	2.5
	MPSSNa15%	33.2	3.6	38.6	2.5	25.3	1.5
	MPMPS6%	63.4	10.9	55.6	8.1	50.3	4.9
	MPMPS15%	54.5	4.9	47.2	7.6	46.6	4.7
Hidroxilo	MPVA	12.4	10.2	6.1	5.3	10.4	2.9
Amino	MPEI	19.5	32.3	14.9	30.1	14.6	21.8
Amonio cuaternario aromático	MplasmaCl	6.2	48.1	16.9	43.9	26.0	51.1
Sulfonato aromático	MplasmaNa	52.9	4,6	40.8	9.9	37.1	6.9
---	MGV	57.3	59.9	61.2	62.3	80.5	80.3
---	MHVLP	64.4	63.7	64.6	64.1	56.8	56.1
---	MPP	2.3	2.6	2.6	3.1	2.4	1.6

De acuerdo a los resultados obtenidos reportados en la Tabla 18, para el sistema 1 se ha obtenido la siguiente tendencia de las cuatro membranas que mejor describen la extracción del ion Cr(VI) de acuerdo a: MPCIVBTA6% (61.2%) > MPNMG6% (57.6%) > MPCIVBTA15%(53.3%) > MplasmaCl(48.1%). De la misma forma para el ion Cr(III) se obtiene: MPMPS6%(63.4%) > MPAA6%(59.1%) > MPNMG6%(55.2%) > MPNMG15%(54.8%). Estos resultados están relacionados con las propiedades fundamentales tales como; la capacidad de absorción, el porcentaje del grado de modificación y la capacidad de intercambio iónico, junto con la especiación de los iones Cr(III) y Cr(VI). Es necesario recordar que en las disoluciones no hay presencia de agentes que reductores como el Fe(III) que reduzcan a los iones Cr(VI) a Cr(III).

Para el caso de las membranas con las redes P(GMA-NMG), estas presentan valores del %E para el Cr(III) y el Cr(VI) muy cercanos (Tabla 18). A pH 3.0, el grupo N-metil-D-glucamina se protona en el nitrógeno, lo cual ejerce un efecto de intercambio iónico. Es posible que parte del ion Cr(VI) se reduzca a Cr(III) por el efecto quelante de los grupos hidroxilos que hacen parte del N-metil-D-glucamina y debido al gradiente de concentración entre las dos celdas, se impulse más cantidad de Cr(III) hacia la celda de extracción [321-323].

Cuando se emplea la membrana MPCIVBTA6%, en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 11.41 ppm de iones Cr(VI), valor muy por encima al máximo exigido por la legislación de Chile en los decretos N°90 de 2001 y N°609 de 2004. Este valor es muy bueno ya que es el más bajo de todos, en comparación a los anteriores que se han informado usando estas membranas. Otro factor importante a resaltar es la baja concentración de iones Cr(VI) en el sistema 1, lo cual ayuda a su rápida remoción. Por otra parte, cuando se usa la membrana MPMPS6%, en la fase de alimentación después del equilibrio de Donnan queda 937.3 ppm de iones Cr(III). La alta concentración de iones Cr(III) en la celda de alimentación dificulta alcanzar valores de remociones significativas.

En el sistema binario 2 se obtiene la tendencia para las cuatro membranas representativas para la extracción del ion Cr(III) de acuerdo a: MPMPS6% (55.6%) > MPNMG15%(48.5%) > MPNMG6%(48.4%) > MPMPS15%(47.2%). Para los iones Cr(VI) se ha obtenido: MplasmaCl(43.9%) > MPCIVBTA6%(43.5%) > MPCIVBTA15%(43.2%) > MP(CIAETA6%). Estos resultados en comparación a los valores obtenidos para los sistemas 1 y 3 son menores.

En la Figura 71 se muestra el perfil del %E característico del sistema 3 de estudio. Para los iones Cr(III) el equilibrio de Donnan se alcanza entre los 300 y 360 minutos como se indica en la Figura 71 A y para los iones Cr(VI), el equilibrio de Donnan se alcanza entre 260 y 300 minutos como se

muestra en la Figura 71 B. En el sistema binario 3 no se observa una selectividad preferencial hacia el ion Cr(III) o Cr(VI) cuando se usan las membranas MPNMG6% y MPNMG15%.

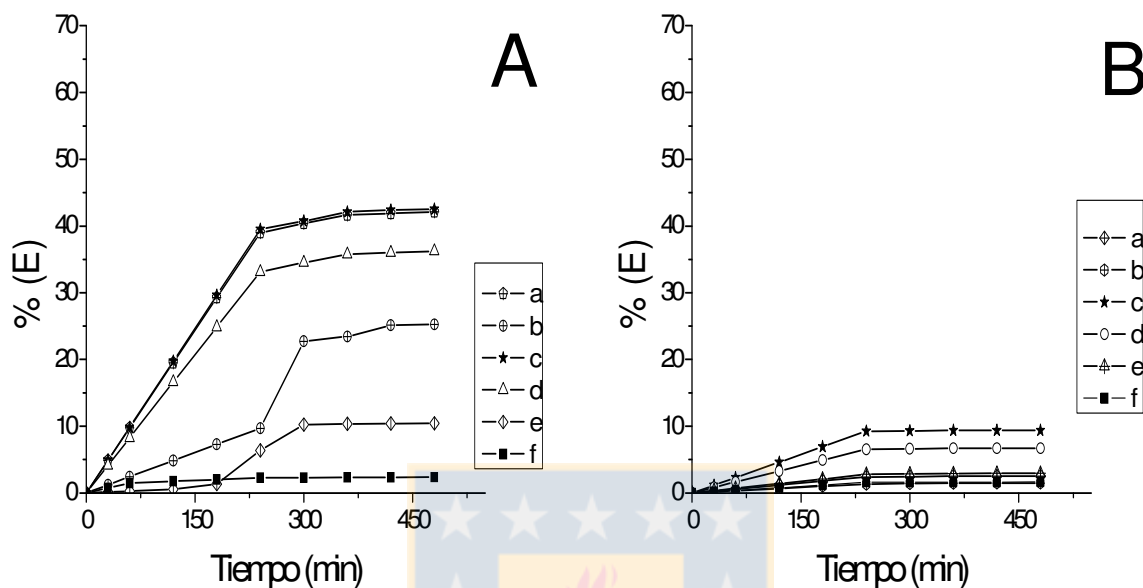


Figura 71. Perfil del porcentaje de extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI) a pH 3.0., para el sistema de estudio 3. A. Perfil del ión Cr(III) (a. MPSSNa6%. b. MPSSNa15%. c. MPAA6%. d. MPAA15%. e. MPVA. f. MPP). B. Perfil del ión Cr(VI) (a. MPSSNa6%. b. MPSSNa15%. c. MPAA6%. d. MPAA15%. e. MPVA. f. MPP).

De acuerdo con los datos obtenidos de %E (Tabla 18) para el ion Cr(III), las cuatro membranas sobresalientes muestran la siguiente tendencia: MPNMG15%(51.2%) > MPAA6%(42.5%) (Figura 71 A c) > MPSSNa6%(42.1%) > MplasmaNa(37.1%).

Para el ion Cr(VI) se obtiene el siguiente orden: MPCIVBTA6%(55.9%) > MplasmaCl(51.1%) > MPCIAETA6%(42.9%) > MPCIAETA15%(39.1%).

Por otra parte, las membranas que poseen los grupos carboxilato en las redes P(AA) y P(AGA) alcanzan selectividad hacia los iones Cr(III) que se encuentran en la fase de alimentación y los transportan a la celda de extracción. El grupo carboxilato no se encuentra desprotonado para las redes red P(AA) y P(AGA) a pH 3.0, ($pK_a \sim 4.6$ [324, 325]), por tal motivo la interacción entre los grupos carboxilato y el Cr(III) es de efecto quelato. Además, los valores del %E son bajos cuando el porcentaje de reticulación de las membranas es alto.

Las membranas que presentan el grupo sulfonato lineal alcanza una considerable selectividad al ion Cr(III) como es el caso de las membranas MPMPS6% (63.4%) en el sistema 1, MPMPS6% (55.6%) y MPMPS15%(47.2%) en el sistema 2 y MPMPS6%(50.3%) en el sistema 3, en comparación a los resultados encontrados con las membranas que tienen la red P(AA) y P(AGA). El grupo sulfonato

de las membranas a pH 3.0, esta disociado completamente, lo cual facilita su interacción con los iones Cr(III) a través de una interacción electrostática y repele a los iones Cr(VI) negativos.

Por otro lado, las membranas con el grupo sulfonato de cadena aromática como MPSSNa6%, 15% no desarrollan el mismo comportamiento que las membranas MPMPS6%, 15%. Puede ser que el anillo aromático ejerza un efecto de hidrofobia. La membrana MplasmaNa alcanza resultados similares en comparación a las membranas con la red P(SSNa) y P(AMPS). Estas membranas bajo las condiciones de trabajo ejerce una retención del ion Cr(III) y generan una fuerte repulsión al ion Cr(VI) el cual pasa a la celda de extracción por el mecanismo de fugas de electrólito en las zonas que no hay presencia de la red funcional.

Las membranas que poseen la red P(CIVBTA) y P(CIAETA) producen valores del %E selectivos al ion Cr(VI), comportamiento esperado para estos materiales y de igual manera ocurre con las membranas con la red P(SSNa) y P(AMPS) en el caso del ion Cr(III). Estos grupos funcionales iónicos están cargados en todo el rango de pH.

Sin embargo, para la muestra MPEI el equilibrio de Donnan para los iones Cr(III) y Cr(VI) se alcanza a los 180 minutos (Figura 70 A, e y la Figura 70 B e) y para la muestra MPVA lo alcanza entre los 180 y 240 minutos (Figura 71 A e y la Figura 71 B e). En estos resultados no se observa un efecto de selectividad específica hacia los iones Cr(III) o Cr(VI). Las membranas MPVA y MPEI presentan valores bajos del %E para ambos iones Cr(III) y Cr(VI), solo sirven para informar que la superficie de las fibras de polipropileno que componen las membranas han sido modificadas químicamente por el injerto de los polielectrólitos PEI y PVA.

La membrana MPP humectada con alcohol permite la difusión de ambos iones (Cr(III)/Cr(VI)), hasta que termina de difundirse de igual forma el etanol, porque después la estructura de las membranas recuperan su hidrofobia natural. Estos resultados se indican en la Tabla 18, en las Figura 70 y Figura 71.

Los resultados obtenidos del %E con las membranas comerciales MGv y MHVLP sirven para comprobar sus propiedades de hidrofilia pero no presentan propiedades de selectividad hacia un ion específico. Este comportamiento se ve identificado en los resultados presentados en la Tabla 18, porque el porcentaje de extracción del ion Cr(III) y Cr(VI) fueron muy similares. En la celda de extracción se obtienen valores altos de la concentración de los iones Cr(III) y Cr(VI) expresado con %E. De los resultados mostrados en la Tabla 18, se puede afirmar que las membranas de PP modificadas con las redes interpoliméricas de intercambio iónico poseen propiedades de selectividad hacia los iones Cr(III) o Cr(VI), dependiendo de cual grupo funcional esté presente en la estructura de la membrana. Mejorando la estructura de las membranas es posible usarlas como materiales para determinar la especiación de iones metálicos que estén a nivel de trazas en sistemas

acuosos.

La selectividad de las membranas depende de factores tales como: el radio de hidratación de los iones cromo, el equilibrio y el principio de exclusión de Donnan, las cargas de los grupos funcionales en las membranas, la concentración de los iones cromo en la fase de alimentación y los efectos estéricos que pueden ocurrir.

El estudio del transporte funcional para las membranas de intercambio iónico se complementa con pruebas de voltamperometría cíclica. Esta técnica se ha empleado para determinar el coeficiente de difusión del ion cromo hexavalente a diferentes velocidades de barrido en la fase de la membrana al igual que el coeficiente electroósmótico. Estos resultados se indican en el Anexo 2, 1.d.2.

De igual forma se demostró que las membranas con redes interpoliméricas presenta propiedades electroquímicas, las cuales se pueden usar como parte de sensores característicos. Las membranas son sensibles también a los cambios de campos eléctricos.



5. Conclusiones y trabajo futuro

5.1. Conclusiones

- Membranas de intercambio iónico con arquitectura de redes interpoliméricas soportadas en membranas macro-porosas de PP isotáctico pueden ser obtenidas a través de un método de impregnación a presión.
- La síntesis *in situ* de la red funcional, la concentración del monómero funcional (AA, CIVBTA, SSNa, GMA-NMG, AGA, CIAETA y AMPS), la concentración del agente reticulante MBA y la hidrofilia de la superficie de las membranas juegan un rol muy importante porque controlan la densidad y la formación de los dominios en la membrana soporte de PP.
- El injerto térmico de polielectrólitos hidrófilos (PVA 15kDa o PEI 15kDa) en las fibras de PP es una técnica prometedora para la generación de hidrofilia en la superficie de las membranas de PP. Este método de inyección a presión, seguido de un curado térmico es sencillo, rápido y económico, mejorando la humectación de las membranas con las disoluciones reactivas.
- El porcentaje del grado de modificación y el flujo volumétrico de agua a presión a través de las membranas son pruebas indirectas para comprobar la formación de las redes interpoliméricas al interior de los poros de las membranas de PP. El porcentaje del grado de modificación se encuentra comprendido entre 0.9% hasta 7.1% para todo el conjunto de membranas sintetizadas respecto a una membrana de PP sin modificar inicialmente.
- El flujo volumétrico de agua a través de una membrana de PP sin modificar es de 90.3 L/(m²×h) y para todas las membranas modificadas el valor del flujo volumétrico fue menor al de MPP debido a la resistencia que ejerce la red interpolimérica. La disminución en los valores del flujo volumétrico depende de la concentración del agente reticulante MBA empleado en la síntesis de las membranas.
- Las membranas de PP sin modificar son hidrófobas y no absorben agua, mientras que las membranas de PP modificadas con las redes interpoliméricas (P(CIVBTA), P(SSNa), P(AA), P(GMA-NMG), P(AGA), P(CIAETA), P(AMPS) y copolímeros de N-metil-D-glucamina) desarrollan propiedades hidrófilas las cuales se determinaron a través de la capacidad de absorción de agua (entre 12.5% y 38.2%).
- Las propiedades electrocinéticas medidas a través de los valores del potencial zeta, de forma indirecta indican las propiedades hidrófilas de las membranas. Las membranas de PP sin modificar no generan ninguna respuesta eléctrica frente a las condiciones del zeta tester.

De igual forma las propiedades hidrófilas y químicas de las membranas se determina a través de la capacidad de adsorción específica hacia los iones Cr(III) (redes P(SSNa), P(AA), P(AGA) y P(AMPS)) y adsorción específica hacia los iones Cr(VI) (redes P(CIVBTA), P(GMA-NMG) y P(CIAETA)) mientras que las membranas MPP no presentan respuesta alguna a esta propiedad química. La estructura de las fibras de polipropileno fue una buena barrera que limitó el hinchamiento de las redes interpoliméricas en presencia de agua.

- Con el ATR/FT-IR y ^{13}C -NMR se observaron las señales características de los principales grupos funcionales (amonio cuaternario, ácido carboxílico, sulfonato, N-metil-D-glucamina e hidroxilo) que conforman las redes interpoliméricas en comparación con las señales de los enlaces carbono-hidrógeno de la matriz de PP.
- A través del análisis SEM/EDS se pudo observar la forma de las diferentes redes interpoliméricas formadas en la estructura de las membranas de polipropileno y se determinó su composición elemental. Las redes interpoliméricas, dependiendo del monómero de partida (aniónico, catiónico, ácido débil, N-metil-D-glucamina), producen dominios o redes con forma de partículas amorfas aglomeradas, capas lisas depositadas sobre las fibras o partículas pequeñas completamente distribuidas sobre la superficie de las membranas.
- Los valores de la temperatura de descomposición para las membranas modificadas en comparación con la MPP, fue ligeramente menor o cercana al valor de la muestra PP sin modificar, es posible que la red interpolimérica se injertó en las zonas amorfas de las fibras de PP. La masa residual de las membranas modificadas fue mayor a la masa residual de la muestra MPP y el proceso de descomposición se desarrolla en una etapa simple.
- Los cambios de fase de las membranas modificadas y de la muestra MPP sin modificar no presentaron diferencias significativas, posiblemente porque el 95% de la composición de las membranas era PP, el cual predominó en todo el análisis. Sin embargo, los ligeros cambios en los valores de la temperatura de fusión, cristalización y las entalpías indican posibles cambios en la cristalinidad de las fibras de PP. Es posible que algunos dominios de las redes interpoliméricas se injertaran químicamente en ciertas zonas de las fibras de PP.
- La evaluación funcional de las membranas a través de la diálisis de Donnan para el ion Cr(VI) presentó diferencias cuando se realiza el transporte a pH 3.0 y pH 9.0. En condiciones ácidas (pH 3.0) la membrana M416%0.PEI alcanza un porcentaje de extracción de 35.8%, el cual es el más alto para el conjunto de membranas analizadas. Mientras que, a

pH 9.0, la membrana MplasmaCl presenta 52.2%, el cual fue el más alto bajo estas condiciones. En todos los casos el agente de extracción fue 1 mol/L de NaCl.

- La evaluación del porcentaje de extracción del ion Cr(VI) cuando compite con el ion NO_3^- , por los grupos funcionales amonio cuaternario de las membranas con la red P(CIVBTA), a pH 9.0. Los iones NO_3^- , al ser más pequeños y menos hidratados pueden difundir más fácil a través de las membranas alcanzando valores de porcentaje de remoción 76%. Por otro lado, la membrana M612%0Cl.PEI alcanza un porcentaje de extracción para el Cr(VI) de 55.4%, el más alto valor del conjunto de membranas estudiadas bajo estas condiciones. El agente de extracción que se empleó fue 1 mol/L de NaCl.
- La evaluación del porcentaje de extracción del ion Cr(VI), para el sistema binario Cr(VI)/ MnO_4^- (2.4×10^{-4} mol/L / 1.3×10^{-4} mol/L) a pH 3.0, presenta los mayores valores del porcentaje de extracción para el conjunto de membranas analizadas en comparación al sistema binario Cr(VI)/ MnO_4^- (1.2×10^{-4} mol/L / 1.3×10^{-4} mol/L) a pH 3.0. Se destaca la membrana MPNMG6% con un valor del porcentaje de extracción de 56.7% para el ion Cr(VI). Mientras que a pH 9.0 se destaca la membrana MPCIVBTA6% con un valor del porcentaje de extracción de 65.2%, bajo las condiciones del sistema binario Cr(VI)/ MnO_4^- (2.4×10^{-4} mol/L / 1.3×10^{-4} mol/L). Una mayor concentración del ion Cr(VI) en ambos casos de pH, promueve un mayor paso a la celda de extracción.
- Para el caso del transporte del ion Cr(III) usando la diálisis de Donnan, inicialmente se prueban las membranas con la red P(SSNa) sintetizadas por el método de impregnación a presión y por el proceso de activación a presión asistido por plasma. Cuando se emplea como agente de extracción 1×10^{-1} mol L⁻¹ HNO_3 , la membrana MplasmaNa alcanza 34.4% como valor del porcentaje de extracción para el ion Cr(III). Y cuando el agente de extracción es una mezcla a 1×10^{-2} mol/L HNO_3 y 1 mol/L NaCl, la membrana M432%0Na.PVA, alcanza el 49.5% del porcentaje de extracción para el ion Cr(III).
- Las membranas de intercambio iónico con arquitectura de redes interpoliméricas demostraron ser sensibles a los ambiente de pH, propiedad que se confirmó con la respuesta del potencial electrocinético y la capacidad de extracción empleando la diálisis de Donnan. De la misma forma las membranas son sensibles a la concentración de trabajo del ion Cr(III)/Cr(VI). La sensibilidad es función de la propiedad de hinchamiento de la red debido a la repulsión de las cargas de los grupos fijos.
- Las membranas de PP activadas por el injerto del PVA y luego modificadas por las formación de las redes interpoliméricas fueron evaluadas usando la diálisis de Donnan para la separación selectiva de una mezcla binaria Cr(III)/Cr(VI) a pH 3.0. Para el sistema

binario de la mezcla 3, la membrana MPSSNa6% presenta 42.12% en la extracción de Cr(III), con una fuga de iones Cr(VI) de 2.5%. Por otra parte, los iones Cr(VI) fueron selectivamente separados del sistema binario de la mezcla 1, empleando la membrana MPCIVBTA6% con 61.2% de remoción y una fuga de Cr(III) de 5.8%.

- El coeficiente de transferencia de masa k del Cr(VI) en la membrana M416%0Cl.PEI ($11.0 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, R^2 0.97) a pH 3.0, fue el más alto en comparación a los valores obtenidos del conjunto de membranas analizadas. El valor de k se determinó a través del algoritmo de Levenberg-Marquardt (L-M). A pH 9.0, la membrana M612%0Cl.PEI alcanzó un valor de k ($6.86 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, R^2 0.98) siendo el más alto del conjunto analizado. Para la mezcla binaria Cr(VI)/NO₃⁻, a pH 9.0, la membrana M612%0Cl.PEI presenta un valor k de $21.0 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ (R^2 0.97), el cual es el más alto de todo el conjunto analizado.
- Para el caso del ion Cr(III), cuando se usó como agente de extracción la mezcla $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L HNO}_3$ y 1 mol/L NaCl , la membrana M432%0Na.PVA, alcanzó un valor k de $13.4 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, el más alto del conjunto analizado bajo estas condiciones. La membrana MplasmaNa alcanza un valor k de $11.9 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ (R^2 0.99), cuando se usa como agente de extracción $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L HNO}_3$ y la membrana M416%0Na.PVA, obtiene un valor k de ($16.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$), con agente de extracción $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$, estas membranas presentan los valores más altos.
- Los resultados obtenidos en la extracción de los iones Cr(III) y Cr(VI), empleando las membranas con redes interpoliméricas (P(SSNa), P(CIVBTA), P(AA), P(GMA-NMG), P(AMPS), P(CIAETA) y P(AGA)) son prometedores, teniendo en cuenta que el material de partida de las membranas es completamente hidrófobo, de bajo costo en el mercado y que al final del proceso de modificación presenta notable propiedades de humectación. La modificación de las membranas de PP por la formación de las redes interpoliméricas es ventajosa por su simplicidad, economía y corto tiempo de procesamiento.

5.2. Trabajo futuro (Proyecciones)

Como futuras investigaciones en las cuales se mejore las condiciones de las membranas de redes interpoliméricas para el intercambio iónico de la presente tesis doctoral son:

Activar la superficie de las fibras de PP que componen las membranas empleando injertos de biopolímeros como celulosa o quitosano de bajos pesos moleculares y así hacer la superficie más hidrófila y con mejor afinidad hacia los monómeros funcionales.

Probar con diferentes tamaños de poros y porosidad en las membranas de PP isotáctico y evaluar la eficiencia en la formación de las redes interpoliméricas en el interior. De igual forma es interesante

emplear polipropileno derivado de material de reciclaje y funcionalizar este material para realizar membranas de intercambio iónico.

Realizar un estudio acabado de las propiedades electroquímicas de las diferentes membranas funcionales usando la impedancia electroquímica y la voltamperometría cíclica, entre otras técnicas para buscar aplicación de las membranas como sensores.

Realizar las redes interpoliméricas de intercambio iónico en membranas de celulosa regeneradas y aplicarlas en la diafiltración o en la diálisis de Donnan.



6. Anexos

Los resultados obtenidos para las siguientes caracterizaciones se presentan en el Anexo 2.

Anexo 1. Abreviaciones.

Lista de abreviaturas empleada en la identificación de las membranas

Código membrana	Descripción
M232%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 2×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 3 inyecciones a presión 1 bar, 2% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M432%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 3 inyecciones a presión 1 bar, 2% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M612%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 6×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 2% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M418%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 8% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M416%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M414%0Cl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 4% mol de MBA y 0% de P(CIVBTA) lineal.
M418%PCl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 8% mol de MBA y presencia de P(CIVBTA) lineal.
M416%PCl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y presencia de P(CIVBTA) lineal.
M414%PCl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 4% mol de MBA y presencia de P(CIVBTA) lineal.
M412%PCl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 2% mol de MBA y presencia de P(CIVBTA) lineal.
MplasmaCl	Membrana de P(CIVBTA), con 4×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y proceso de activación plasma.
M432%0Na	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 3 inyecciones a presión 1 bar, 2% mol de MBA y 0% de P(SSNa) lineal.
M418%0Na	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 8% mol de MBA y 0% de P(SSNa) lineal.
M416%0Na	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y 0% de P(SSNa) lineal.
M414%0Na	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 4% mol de MBA y 0% de P(SSNa) lineal.
M418% PNa	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 8% mol de MBA y presencia de P(SSNa) lineal.
M416% PNa	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y presencia de P(SSNa) lineal.
M414% PNa	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 4% mol de MBA y presencia de P(SSNa) lineal.
M412% PNa	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 2% mol de MBA y presencia de P(SSNa) lineal.
MplasmaNa	Membrana de P(SSNa), con 4×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión 1 bar, 6% mol de MBA y proceso de activación plasma.
MPAA6%	Membrana de P(AA), con 7×10^{-1} mol/L de AA, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPAA10%	Membrana de P(AA), con 7×10^{-1} mol/L de AA, 1 inyección a presión de 1

	bar, 10% mol de MBA.
MPAA15%	Membrana de P(AA), con 7×10^{-1} mol/L de AA, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPSSNa6%	Membrana de P(SSNa), con 7×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPSSNa10%	Membrana de P(SSNa), con 7×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión de 1 bar, 10% mol de MBA.
MPSSNa15%	Membrana de P(SSNa), con 7×10^{-1} mol/L de SSNa, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPGA6%	Membrana de P(AGA), con 7×10^{-1} mol/L de AGA, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPGA15%	Membrana de P(AGA), con 7×10^{-1} mol/L de AGA, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPMPS6%	Membrana de P(AMPS), con 7×10^{-1} mol/L de AMPS, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPMPS15%	Membrana de P(AMPS), con 7×10^{-1} mol/L de AMPS, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPCIVBTA6%	Membrana de P(CIVBTA), con 7×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPCIVBTA10%	Membrana de P(CIVBTA), con 7×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión de 1 bar, 10% mol de MBA.
MPCIVBTA15%	Membrana de P(CIVBTA), con 7×10^{-1} mol/L de CIVBTA, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPNMG6%	Membrana de P(GMA-NMG), con 7×10^{-1} mol/L de GMA-NMG, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPNMG10%	Membrana de P(GMA-NMG), con 7×10^{-1} mol/L de GMA-NMG, 1 inyección a presión de 1 bar, 10% mol de MBA.
MPNMG15%	Membrana de P(GMA-NMG), con 7×10^{-1} mol/L de GMA-NMG, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MPCIAETA6%	Membrana de P(CIAETA), con 7×10^{-1} mol/L de CIAETA, 1 inyección a presión de 1 bar, 6% mol de MBA.
MPCIAETA15%	Membrana de P(CIAETA), con 7×10^{-1} mol/L de CIAETA, 1 inyección a presión de 1 bar, 15% mol de MBA.
MP(CIVBTA-NMG)	Membrana de P(CIVBTA), copolimerizado con P(GMA-NMG) a 7×10^{-1} mol/L de monómeros totales, 1 inyección a presión de 1 bar, 8% mol de MBA.
MP(AA-NMG)	Membrana de P(AA), copolimerizado con P(GMA-NMG) a 7×10^{-1} mol/L de monómeros totales, 1 inyección a presión de 1 bar, 8% mol de MBA.
MP(AMPS-NMG)	Membrana de P(AMPS), copolimerizado con P(GMA-NMG) a 7×10^{-1} mol/L de monómeros totales, 1 inyección a presión de 1 bar, 8% mol de MBA.
MP(NMG)8%	Membrana de P(GMA-NMG), con 7×10^{-1} mol/L de GMA-NMG, 1 inyección a presión de 1 bar, 8% mol de MBA.
MGv	Membrana comercial de Durapore tipo Gv a base de PVDF hidrófilo con tamaño de poro 0.22 μm
MHVLP	Membrana comercial de Durapore tipo HVLP a base de PVDF hidrófilo con tamaño de poro 0.45 μm
MPVA	Membrana con injerto de PVA
MPEI	Membrana con injerto de PEI
MPP	Membrana microporosa de polipropileno isotáctico

Tabla de las siglas de los polímeros.

Polímero	Descripción
PVA	Alcohol polivinilico de 15kDa
PEI	Polietilenimina de 15kDa
PP	Polipropileno
P(CIVBTA)	Cloruro Poli(ar-(4-vinil bencil) trimetil amonio)
P(SSNa)	Poli(4-vinil benceno sulfonato de sodio)
P(AGA)	Ácido Poli(acrilamido glicólico)
P(CIAETA)	Cloruro Poli([(2-acriloiloxi)etil] trimetilamonio)
P(AA)	Ácido Poli(acrílico)
P(AMPS)	Ácido Poli(2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico)
P(GMA-NMG)	Poli(glicidilmetacrilano-N-metil-D-glucamina)



Anexo 2. Otras caracterizaciones

1.a. Isotermas de adsorción

Las pruebas de las isotermas de adsorción de CO₂ se realizaron para determinar el efecto que presenta la formación de las redes interpoliméricas en la estructura porosa de las membranas de polipropileno macroporosas.

Los materiales poliméricos generalmente no son muy estables bajo las condiciones de trabajo con el N₂ gas a 77K, sin embargo estos materiales bajo las condiciones de las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K son estables y se pueden caracterizar los materiales poliméricos porosos [326-329].

En la Figura 72 se muestran las isotermas para muestras de polipropileno sin modificar (Figura 72 a), la MPCIVBTA15% (Figura 72 b) y la MPMPS15% (Figura 72 c). No se observa un cambio en el comportamiento en la isoterma de las membranas modificadas con la red interpolimérica (MPCIVBTA15% y MPMPS15%) en comparación con la muestra MPP. La forma de las isotermas corresponde al tipo III, las cuales no son muy comunes generalmente. Estas isotermas se han obtenido en sistemas de nitrógeno-polietileno [330].

En la Tabla 19, se informan los valores del volumen de los microporos y poros de los materiales. Se puede notar una disminución del volumen para las membranas modificadas respecto a la muestra de polipropileno. Los valores del volumen se realizaron a través de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [329].

Tabla 19. Valores de los microporos y de los poros en las membranas.

Muestra	Volumen de microporo V_o [cm^3g^{-1}]	Volumen de poro V_p [cm^3g^{-1}]
MPP	0.004	0.032
MPCIVBTA15%	0.003	0.012
MPMPS15%	0.002	0.010

De los datos obtenidos en la Tabla 19, se encuentra que la porosidad de las membranas es muy pequeña porque muy poca cantidad de CO₂, se ha adsorbido.

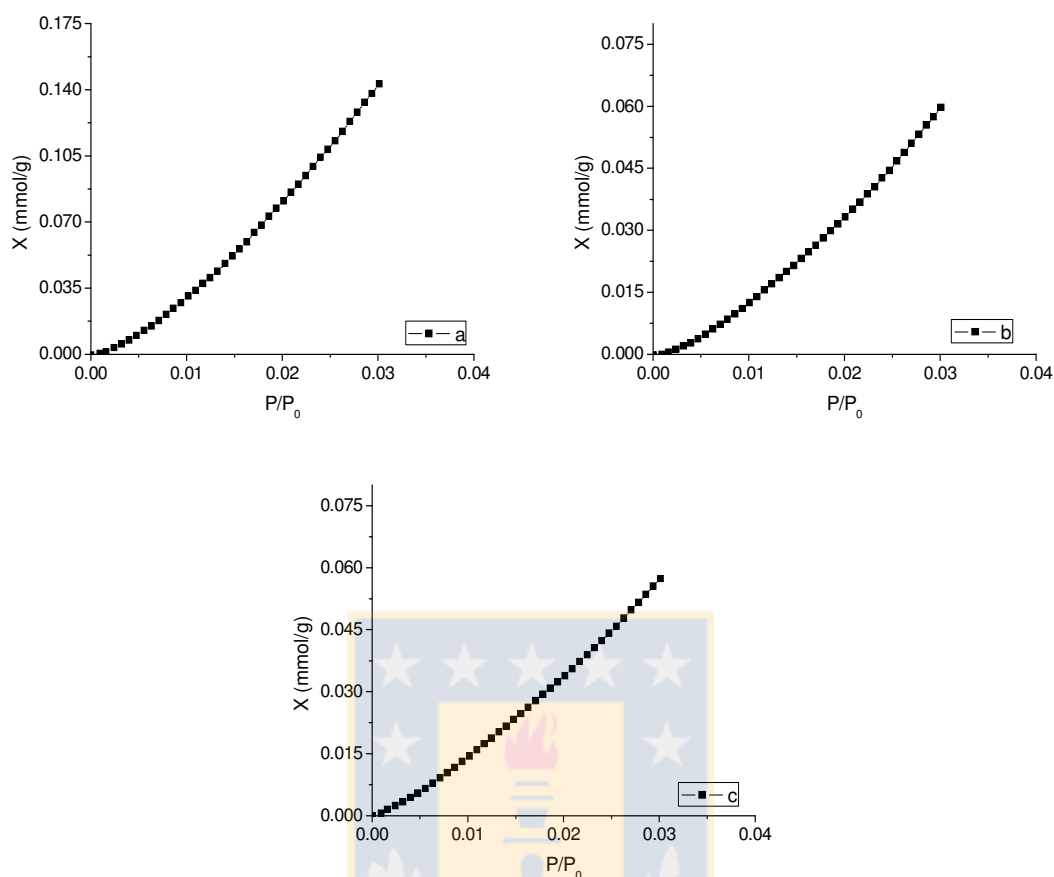


Figura 72. Isothermas de adsorción de CO₂ a 0°C. a. MPP. b. MPCIVBTA15%. c. MPMPS15%.

1.b. Caracterización de los polímeros a través de RMN-¹³C.

Algunas muestras de membranas fueron seleccionadas y analizadas a través del RMN-¹³C para materiales sólidos. Fue empleada esta técnica con el propósito de analizar qué tipos de carbono están presentes en las muestras. El patrón de comparación fue una muestra de membrana microporosa de polipropileno.

En la Figura 73, se indican las señales características para el polipropileno isotáctico de la muestra MPP, como 21.73 ppm (CH₃), 26.26 ppm (CH) y 44.01 ppm (CH₂) [331-333]. Es posible que las demás señales sean producto por la manipulación de las muestras ya que estas deben ser trituradas en partículas finas manualmente y es posible que se contaminen.

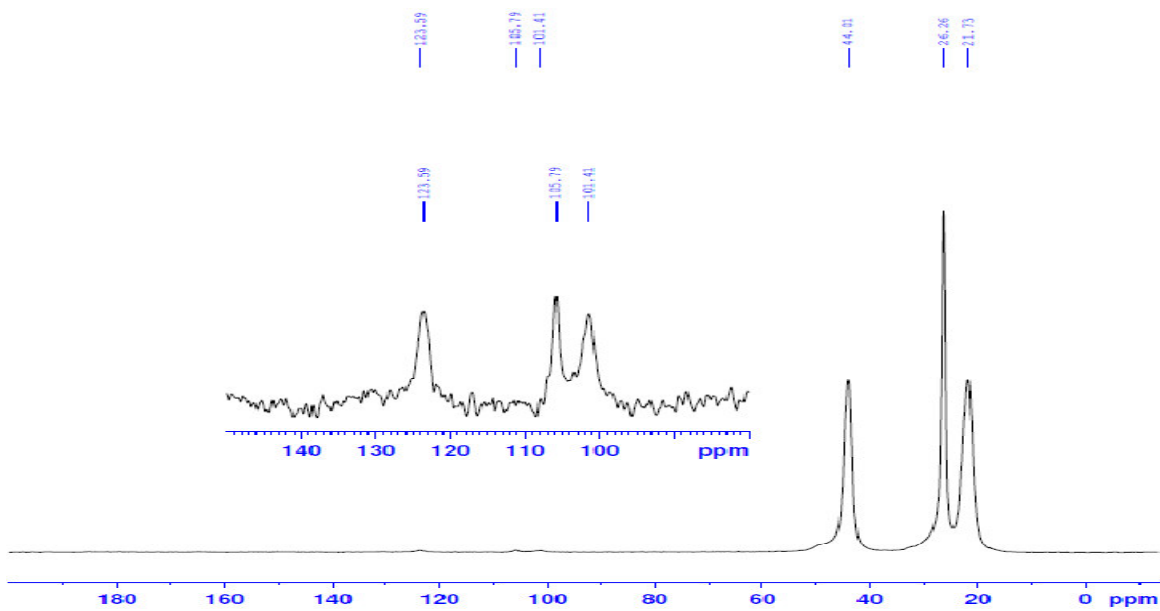


Figura 73. Espectro ^{13}C -RMN (8 kHz) de MPP solida.

Para las muestras MP(CIVBTA)10% (Figura 74) y MplasmaCl (Figura 75) con la red interpolimérica P(CIVBTA) se obtienen las señales de: 24.51 ppm (CH_3), 29.05 ppm (CH) y 46.79 ppm (CH_2) [331-333] para la base de polipropileno, 55.72 ppm ($\text{N}-(\text{CH}_3)_3$), 71.65 ppm ($\text{CH}_2\text{-N}-(\text{CH}_3)_3$) del grupo funcional amonio cuaternario y 126.26 ppm, 129.77 ppm, 131.84 ppm, 135.61 ppm, 136.61 ppm y 151.13 ppm pertenecen a (C-H) del anillo aromático [334, 335].

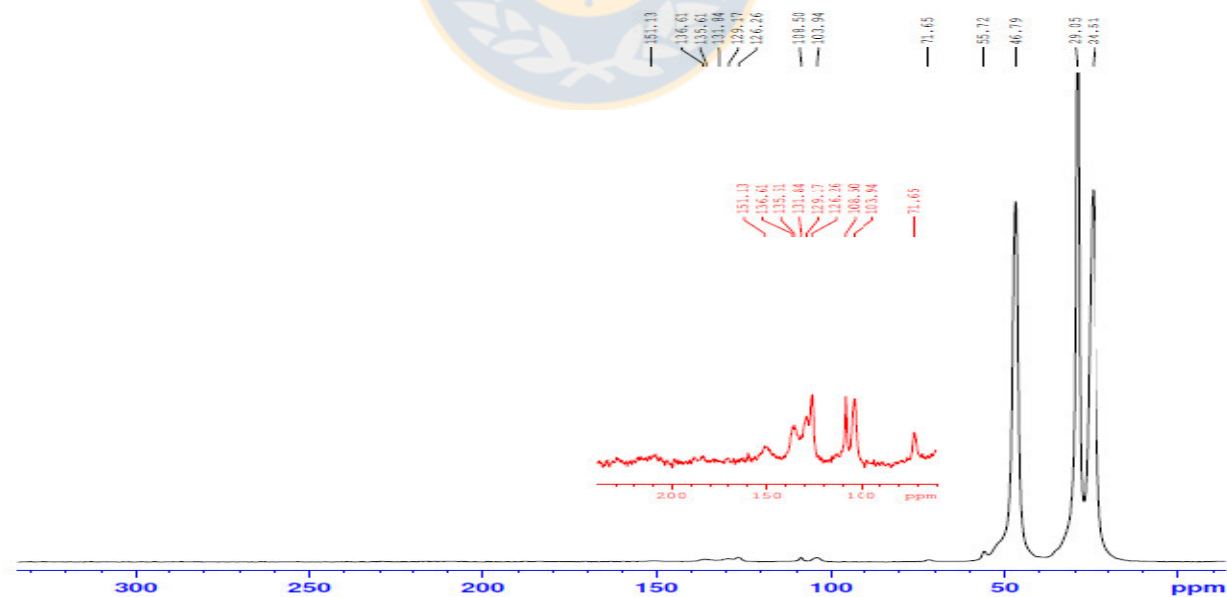


Figura 74. Espectro ^{13}C -RMN (8 kHz) de MPCIVBTA10% solida.

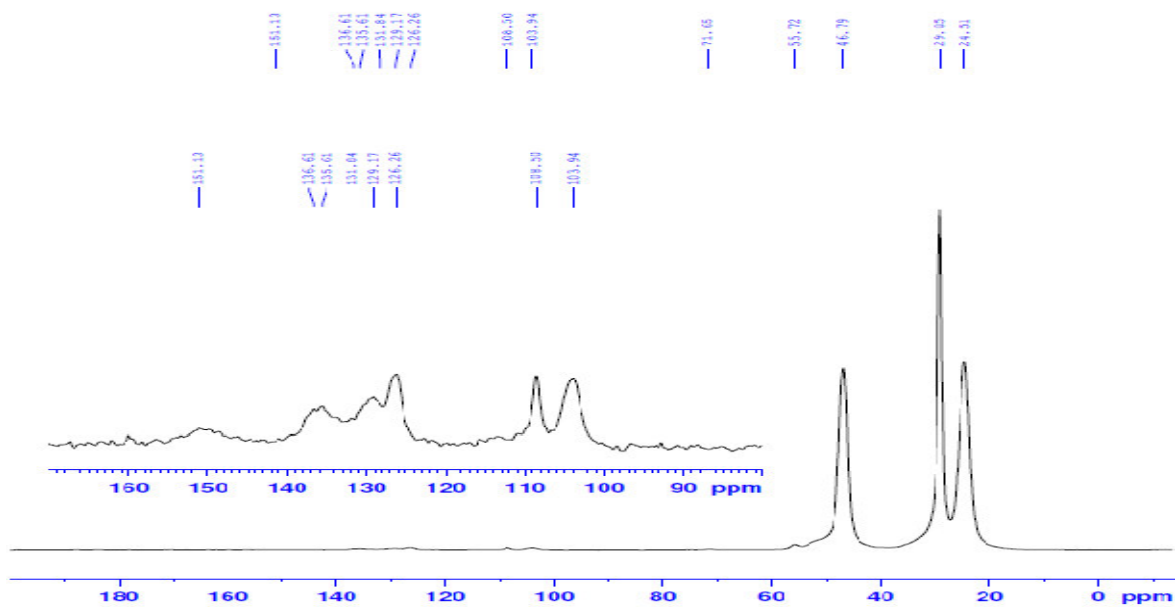


Figura 75. Espectro ^{13}C -RMN (8 kHz) de MplasmaCl solida.

En la Figura 76, se muestra las señales del espectro RMN de la membrana MplasmaNa con la red interpolimérica de P(SSNa). Se pueden apreciar: 24.51 ppm (CH_3), 29.05 ppm (CH) y 46.79 ppm (CH_2) [331-333] para la base de polipropileno, 55.72 ppm y 71.65 ppm (C-S) del grupo funcional sulfonato y 126.26 ppm, 129.17 ppm, 131.84 ppm, 135.61 ppm, 136.61 ppm y 151.13 ppm pertenecen a (C-H) del anillo aromático [333, 336].

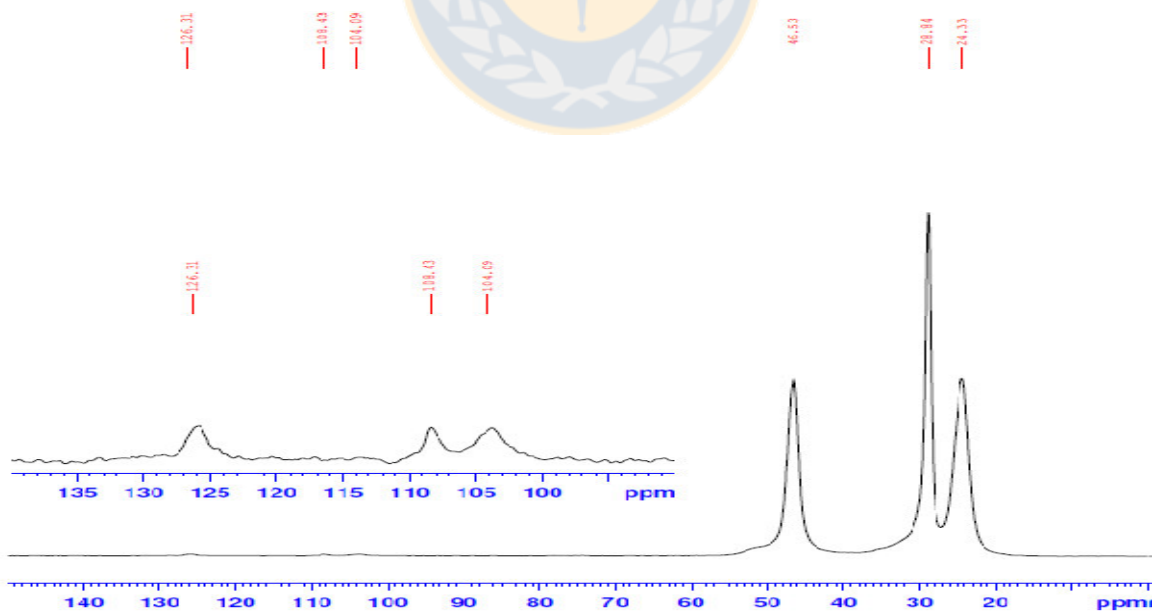


Figura 76. Espectro ^{13}C -RMN (8 kHz) de MplasmaNa solida.

En la Figura 77, se muestra las señales del espectro RMN de la membrana MPAA10% con red interpolimérica de P(AA). Se pueden apreciar: 21.78 ppm (CH₃), 26.34 ppm (CH) y 44.05 ppm (CH₂) [331-333] para la base de polipropileno, 180.39 ppm y 203.84 ppm (COOH) del grupo carboxílico [333, 337]

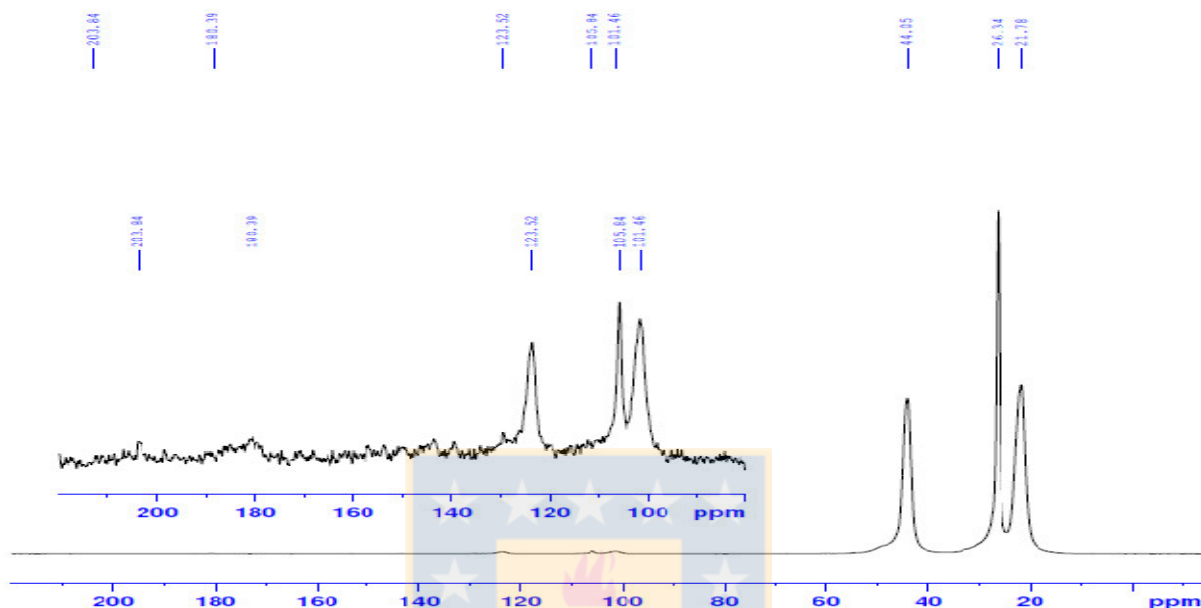


Figura 77. Espectro ¹³C-RMN (8 kHz) de MPAA10% solida.

1.c. Análisis de la resistencia química

Los ensayos de resistencia química de las membranas modificadas por la formación de las diferentes redes interpoliméricas se realizó de acuerdo a las recomendaciones de la norma técnica (ASTM-D543).

El polipropileno isotáctico es una poliolefina muy resistente químicamente, solo algunos disolventes (benceno, tetracloruro de carbono, ácido clorosulfónico, gasolina, óleum, etc) en alta concentración y asistido por temperaturas superiores a 50°C pueden producir daños en su estructura [338, 339].

Las membranas de polipropileno en las cuales se formó las redes interpoliméricas de intercambio iónico dentro de los poros, se considera que presentan cambios químicos en su estructura, la cual se ha comprobado mediante análisis FT-IR, SEM/EDS, la capacidad de absorción de agua, el porcentaje del grado de modificación, propiedades electrocinéticas, etc.

En la Tabla 20, se indican los valores del porcentaje del cambio en peso húmedo de las diferentes muestras (capacidad de absorber en su estructura el disolvente) y se puede notar que todas las muestras analizadas absorben el cloroformo. Cuando las muestras entraban en contacto con la disolución de cloroformo cambian de color blanco a transparente pero no se observó deterioro, desprendimiento de material o disolución de las membranas.

Tabla 20. Porcentaje del cambio en peso húmedo de las membranas con redes interpoliméricas sumergidas en diferentes ambientes químicos a temperatura ambiente durante 15 días de contacto.

Muestra	% Δp_h						
	H ⁺ _{acu}	OH ⁻ _{acu}	-COOH	CHCl ₃	Cr(III) _{acu}	Cr(VI) _{acu}	MnO ₄ ⁻ _{acu}
MPP	---	---	10	70	---	---	---
MPVA	10	15	8	56	15	10	10
MPEI	18	8	12	60	10	13	12
M432%0Cl	23	17	10	68	7	10	10
M612%0Cl	25	13	8	68	9	12	12
M416%0Cl	22	15	12	68	8	15	8
M416%PCl	20	12	8	68	8	15	12
MplasmaCl	20	15	10	68	8	15	15
M432%0Na	15	16	7	68	13	5	12
M416%0Na	10	18	9	68	15	6	14
M416%PNa	12	15	8	68	15	5	10
MplasmaNa	15	18	10	68	18	5	12
MPAA15%	12	20	12	68	12	7	12
MPSSNa15%	15	20	10	68	15	6	12
MPCIVBTA15%	25	15	12	68	5	18	10
MPNMG15%	18	12	12	68	12	18	15
MP(CIVBTA-NMG)	15	12	12	68	10	18	15
MP(AA-NMG)	8	12	16	68	10	12	12
MP(AMPS-NMG)	8	10	12	68	12	10	15
MP(NMG)8%	10	8	15	68	9	12	15

La muestra MPP solo tiene capacidad de interactuar con compuestos orgánicos (ácido acético concentrado y cloroformo), debido a su alta hidrofobia la muestra en los solventes acuosos solo flota en la interface. Las membranas de polipropileno modificadas como se ha demostrado anteriormente son hidrófilas, pueden interaccionar con ácidos y álcalis. De igual forma estas membranas pueden ser afectadas por disoluciones acuosas oxidantes como Cr(VI) (Figura 78) o MnO₄⁻, que reaccionan con los grupos funcionales fijos producen coloración amarilla o morada. El Cr(III) solo produce reacción de intercambio iónico y absorción de agua.



Figura 78. Membrana MPCIVBTA6% después de haber estado en contacto con una disolución de 5×10^{-4} mol/L Cr(VI) en pH 9.0.

Los iones Cr(VI) adheridos a los grupos funcionales de las membranas pueden ser desprendidos al poner en contacto las membranas con disoluciones 1 mol/L de NaCl durante toda la noche.

Tabla 21. Porcentaje del cambio en peso seco de las membranas con redes interpoliméricas sumergidas en diferentes ambientes químicos a temperatura ambiente durante 15 días de contacto.

Muestra	% Δp_s						
	H ⁺ _{acu}	OH ⁻ _{acu}	-COOH	CHCl ₃	Cr(III) _{acu}	Cr(VI) _{acu}	MnO ₄ ⁻ _{acu}
MPP	---	---	---	---	---	0.2	10
MPVA	---	---	---	---	---	0.7	---
MPEI	---	---	---	---	---	0.18	---
M432%0Cl	---	---	---	---	---	---	---
M612%0Cl	---	---	---	---	---	---	---
M416%0Cl	---	---	---	---	---	---	---
M416%PCl	---	---	---	---	---	---	---
MplasmaCl	---	---	---	---	---	---	2.5
M432%0Na	---	---	---	---	---	---	---
M416%0Na	---	---	---	---	---	---	---
M416%PNa	---	---	---	---	---	---	---
MplasmaNa	---	---	---	---	---	---	1.4
MPAA15%	---	---	---	---	---	---	---
MPSSNa15%	---	---	---	---	---	---	---
MPCIVBTA15%	---	---	---	---	---	---	---
MPNMG15%	---	---	---	---	---	---	---
MP(CIVBTA-NMG)	---	---	---	---	---	---	---
MP(AA-NMG)	---	---	---	---	---	---	---
MP(AMPS-NMG)	---	---	---	---	---	---	---
MP(NMG)8%	---	---	---	---	---	---	1.0

En la Tabla 21 se informan los valores que se obtuvieron del (% Δp_s) para el conjunto de membranas analizadas. Se puede notar que todas las membranas son estables químicamente en ambiente ácido, alcalino, solventes orgánico (ácido acético, cloroformo) y en una disolución de la sal de Cr(III) a pH 3.0. Sin embargo algunas membranas no son estables químicamente cuando están en presencia de agentes oxidantes como el crómato y el permanganato.

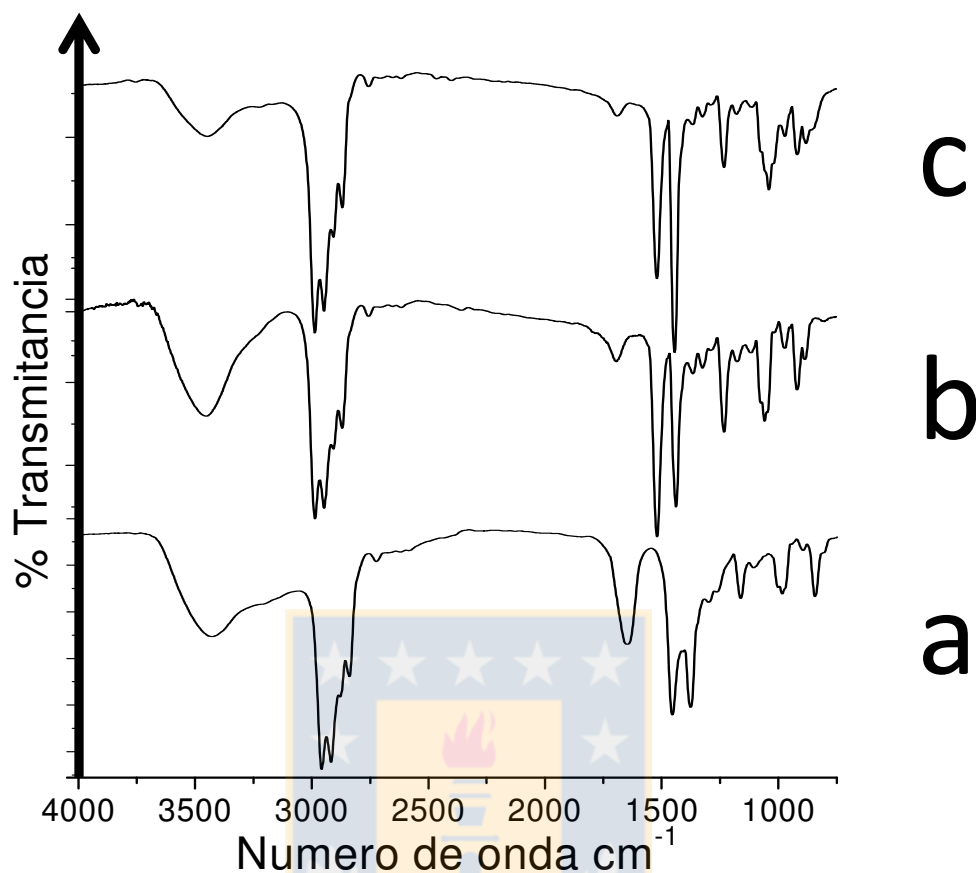


Figura 79. FT-IR para evaluar la estabilidad química de las membranas después de estar en contacto con la disolución de 2% p/v KMnO_4 . a. MPP. b. MplasmaCl. c. MP(NMG)8%.

La MPP presenta cambios de peso después del tratamiento con las disoluciones 2% p/v de Cr(VI) y KMnO_4 , presentando cambios más fuertes con el último (Tabla 21). En la Figura 79 a, se muestra el espectro IR de la muestra MPP en la cual se aprecia un estado de oxidación al estar presente la señal a 1750 cm^{-1} , del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) y la del grupo hidroxil ($-\text{R}-\text{OH}$) a 3500 cm^{-1} . Además, en el análisis SEM/EDS se puede comprobar la presencia del oxígeno en la fibras de polipropileno al igual que el manganeso (Figura 80).

La muestra MplasmaCl con la red de P(CIVBTA) presenta cambios importantes después de haber estado en contacto con la disolución de KMnO_4 , en el peso final (Tabla 21), pero al realizar un espectro IR no se observan cambios significativos en las señales del P(CIVBTA) y el polipropileno (Figura 79 b).

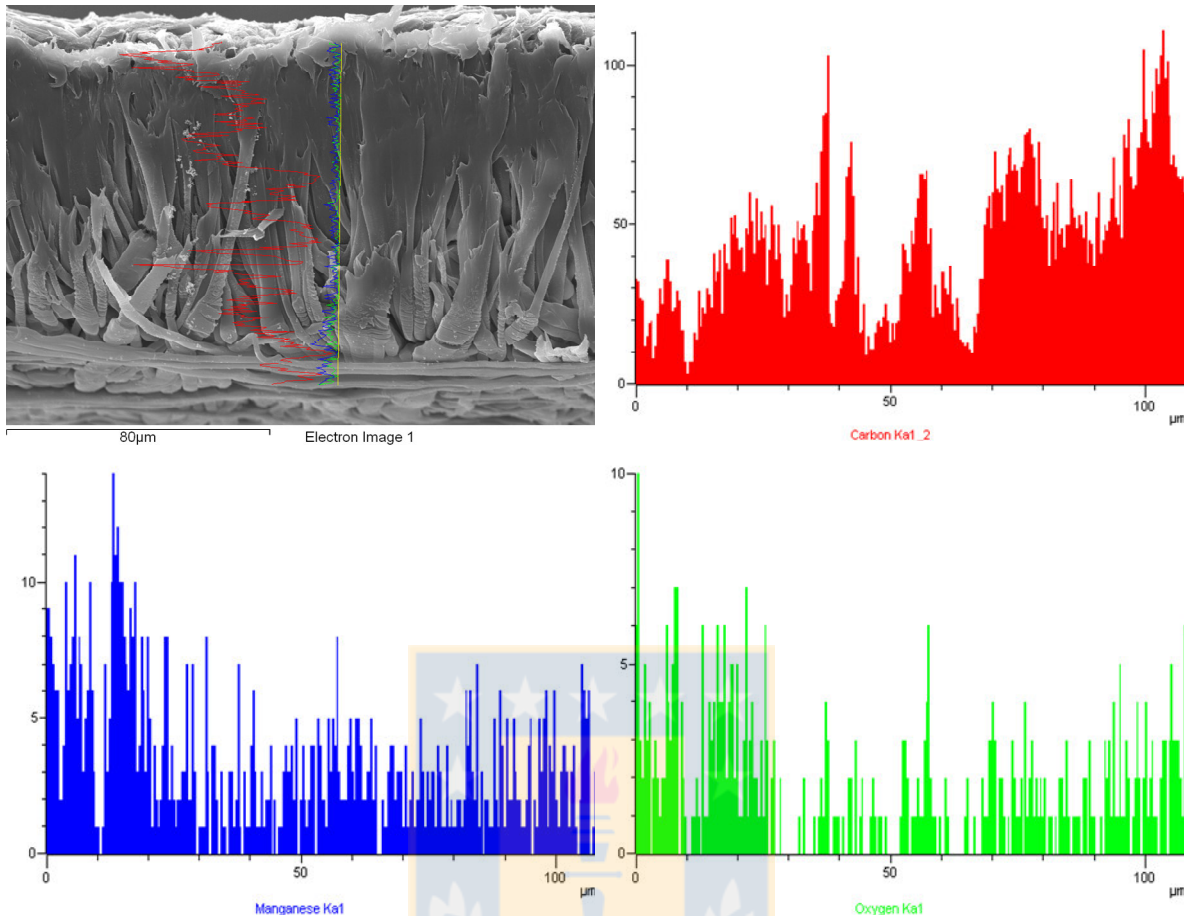


Figura 80. Imagen SEM/EDS de la MPP después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO_4 . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica azul a la concentración de manganeso adherido a la superficie del polipropileno y la grafica verde hace referencia a la concentración del oxígeno en la estructura de la membrana.

No obstante el análisis SEM/EDS (Figura 81) revela que la morfología si fue alterada con la formación de partículas en la superficie de la membrana. Comparando la Figura 81 con el estudio SEM (Análisis morfológico de la estructura de las membranas) que se ha discutido anteriormente los dominios de la red de P(CIVBTA) están principalmente en la superficie de la membrana, con distribución homogénea y en baja concentración en el interior. En la Figura 81, se observa que en el interior de la membrana (corte transversal) hay presencia de material granular diferente al de la red polimérica. Del análisis EDS se confirma la presencia de manganeso, oxígeno, potasio y de cloro, afirmando que hay un cambio químico en la membrana.

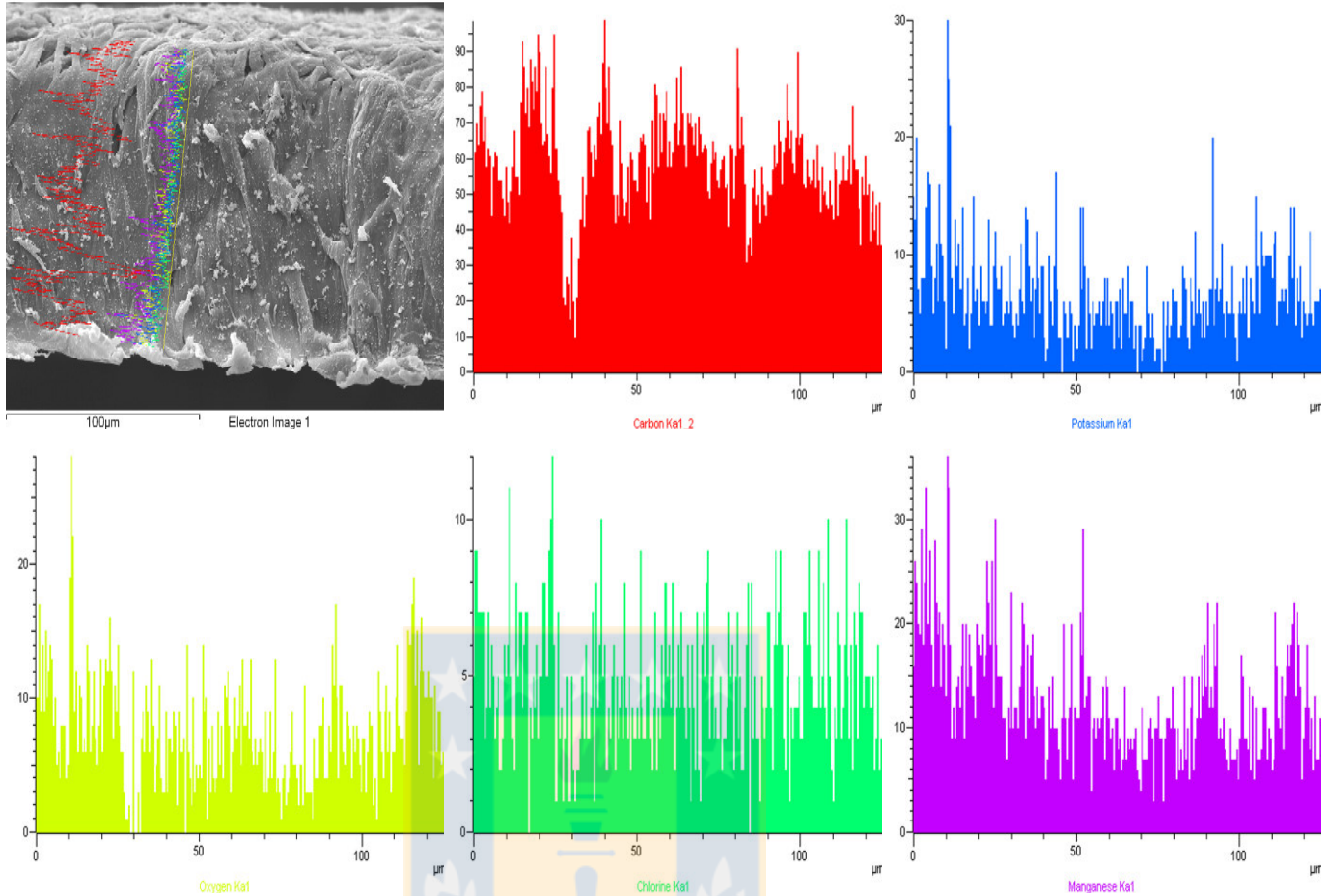


Figura 81. Imagen SEM/EDS de la MplasmaCl después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO_4 . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica azul a la concentración de potasio adherido, la grafica amarilla hace referencia a la concentración de oxígeno, la grafica verde hace referencia a la concentración de cloro contra ion del grupo funcional amonio y la grafica morada hace referencia a la concentración del manganeso adherido en la estructura de la membrana.

También, la muestra MP(NMG)8% con la red de P(GMA-NMG) presenta cambios en el peso después de haber estado en contacto con la disolución de KMnO_4 , (Tabla 21). El espectro IR (Figura 79 c) se puede observar que hay cambios en las señales de los grupos funcionales como por ejemplo la disminución de la intensidad del grupo hidroxilo (R-OH) a 3500 cm^{-1} , del grupo glucamina y en la señal del carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) a 1750 cm^{-1} . Además, en el análisis SEM (Figura 82) para esta membrana se observa que gran parte de la red de P(GMA-NMG) que estaba depositada en la membrana se ha disuelto en gran parte y las fibras de polipropileno que antes eran de aspecto liso ahora presentan rugosidad alta. Del análisis EDS se ha confirmado la presencia de manganeso, potasio y oxígeno.

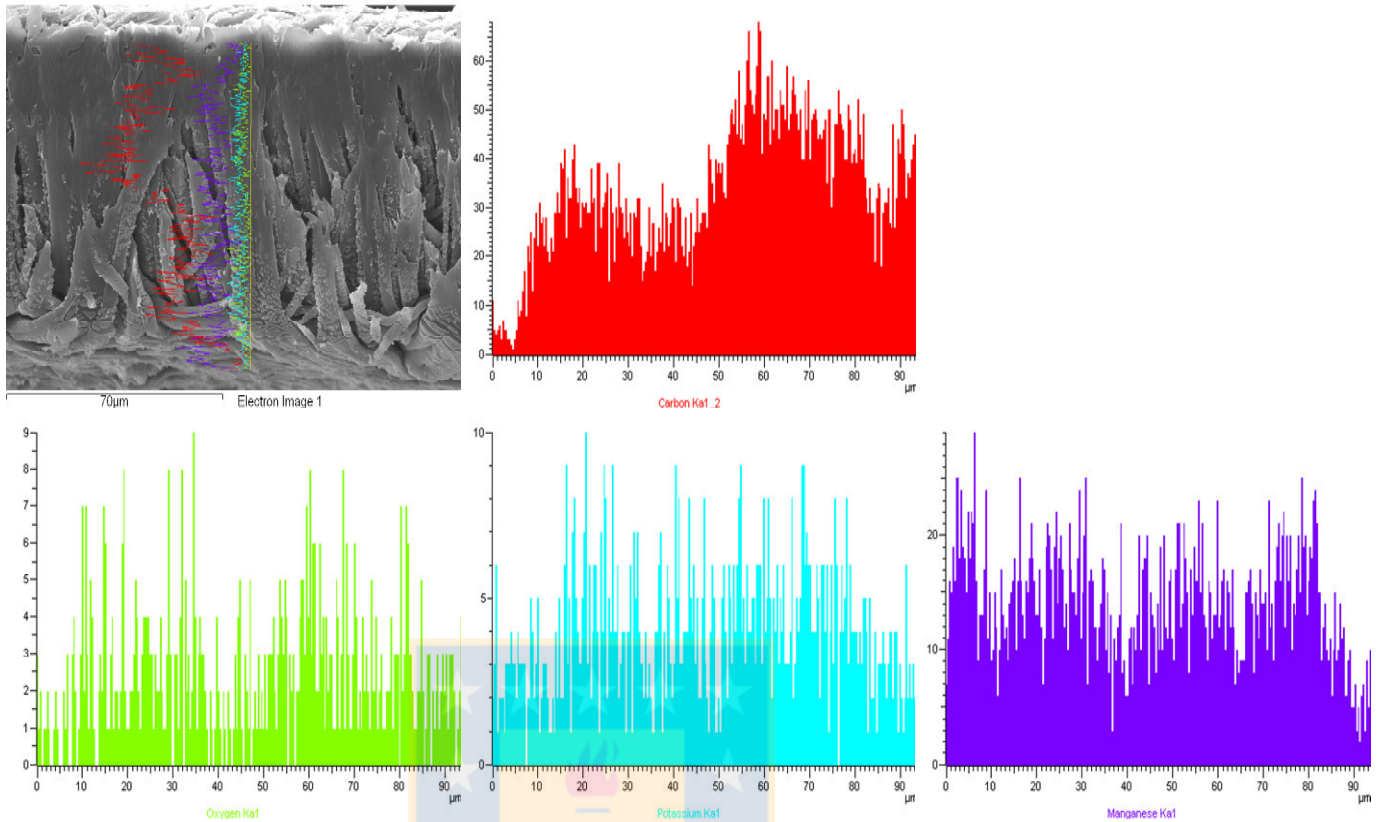


Figura 82. Imagen SEM/EDS de la MP(NMG)8% después del contacto con la disolución de 2% p/v KMnO_4 . La grafica roja hace referencia a la concentración de carbono en la membrana, la grafica verde a la concentración de oxígeno adherido a la superficie, la grafica azul celeste hace referencia a la concentración de potasio y la grafica morada hace referencia a la concentración de manganeso en la estructura de la membrana.

Conclusión

La evaluación de la estabilidad química de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y de una muestra MPP en diferentes disoluciones (dicromato de potasio, permanganato de potasio, nitrato de cromo (III) nonahidratado en pH ácido, agua a pH 3.0, agua a pH 9.0, cloroformo deutereado y ácido acético) solo genera cambios en el hinchamiento de la red funcional pero no afecta al polipropileno. Solo las disoluciones de dicromato de potasio y permanganato producen deterioro de las membranas MPP, MPVA, MPEI, MplasmaCl, MplasmaNa, y MP(NMG)8%.

1.d. Otras caracterizaciones

1.d.1. Cambios de fase. Análisis de la difracción de rayos X (DRX)

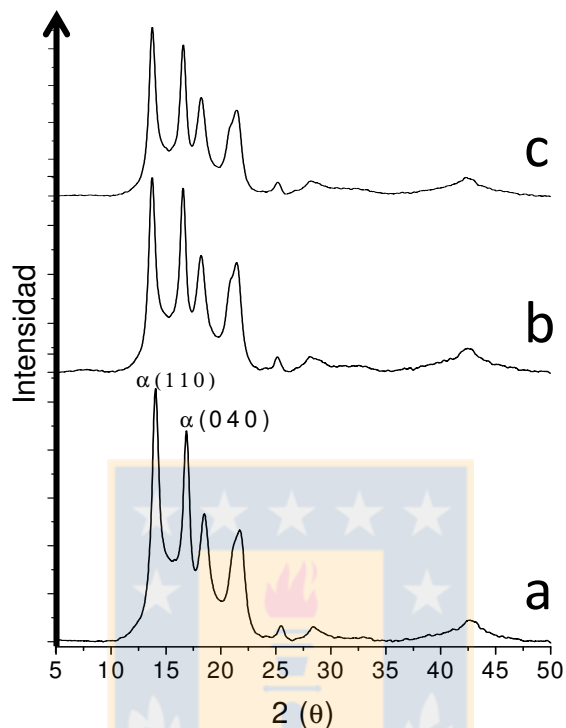


Figura 83. Análisis de la difracción de rayos X (DRX) de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y no modificada. a. MPP. b. M416%PNa. c. M612%0Cl.

En las Figura 83 a y Figura 84 a, se indican las fases cristalinas características del polipropileno isotáctico MPP. La fase monoclinica alfa con reflexión en el plano $\alpha(110)$ y $\alpha(040)$, ambas son perpendiculares entre si [340].

Para las membranas M416%PNa (3893.28) (Figura 83 b) y M612%0Cl (4480.58) (Figura 83 c), alcanzan valores de intensidad del plano $\alpha(110)$ menores que los valores de la MPP (5093.12). De la misma forma estas membranas poseen valores de intensidad del plano $\alpha(040)$ (M416%PNa (3628.61) (Figura 83 b) y M612%0Cl (3965.32) (Figura 83 c), en comparación al valor de la MPP (4192.65).

Por otro lado los valores de 2θ presenta el siguiente orden: para el plano $\alpha(110)$ MPP(14°) > M416%PNa(13.73°) > M612%0Cl(13.71°); y para el plano $\alpha(040)$ MPP(16.79°) > M416%PNa(16.53°) > M612%0Cl(16.51°).

Los valores de intensidad de los planos $\alpha(110)$ y $\alpha(040)$, de las membranas MPCIVBTA10% (6538, plano $\alpha(110)$; 5585, plano $\alpha(040)$ Figura 84 b), y MPSSNa6% (6194, plano $\alpha(110)$; 5393, plano $\alpha(040)$ Figura 84 d), son mayores a los obtenidos para MPP (5093.12, plano $\alpha(110)$ y 4192.65,

plano $\alpha(040)$). Sin embargo la membrana MPMPS15% (4145, plano $\alpha(110)$; 4050, plano $\alpha(040)$) Figura 84 c), alcanza valores menores a los mostrados por la MPP.

Y los valores de 2θ presenta el siguiente orden: para el plano $\alpha(110)$, MPP(14°)m = MPCIVBTA10%(14°) > MPSSNa6%(13.94°) > MPMPS15%(13.65°); y para el plano $\alpha(040)$, MPP(16.8°) = MPCIVBTA10%(16.8°) > MPSSNa6%(16.76°) > MPMPS15%(16.44°).

Estos resultados indican que los valores de 2θ disminuyen cuando las membranas de polipropileno son modificadas con las redes interpoliméricas, lo cual indica cambios en la cristalinidad del polipropileno soporte de las membranas [341].

Es posible que ciertos dominios de las redes interpoliméricas de P(CIVBTA), P(SSNa) y MP(AMPS) fueran injertados químicamente en las fibras de polipropileno. En otras investigaciones que trabajaron en la modificación del polipropileno y polietileno injertando poliestireno químicamente, seguido de procesos de sulfonación, al analizar la cristalinidad de las películas por DRX se encontró una disminución de la cristalinidad [177]. Estos cambios se midieron por los desplazamientos del ángulo 2θ y la intensidad.

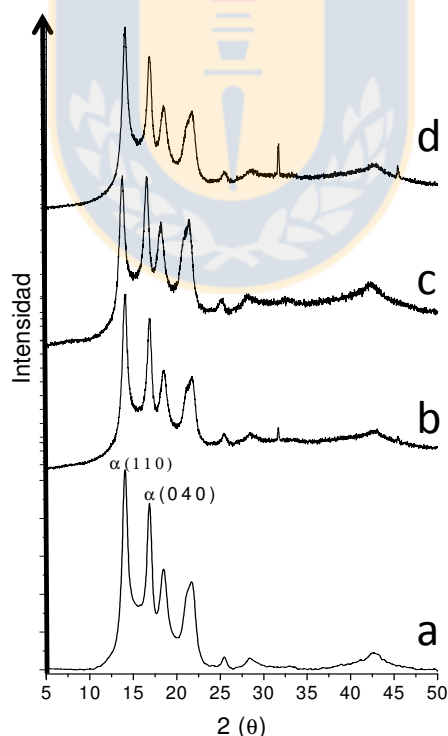


Figura 84. Análisis de la difracción de rayos X (DRX) de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas y no modificada. a. MPP. b. MPCIVBTA10%. c. MPMPS15%. d. MPSSNa6%.

1.d.2. Voltamperometría cíclica

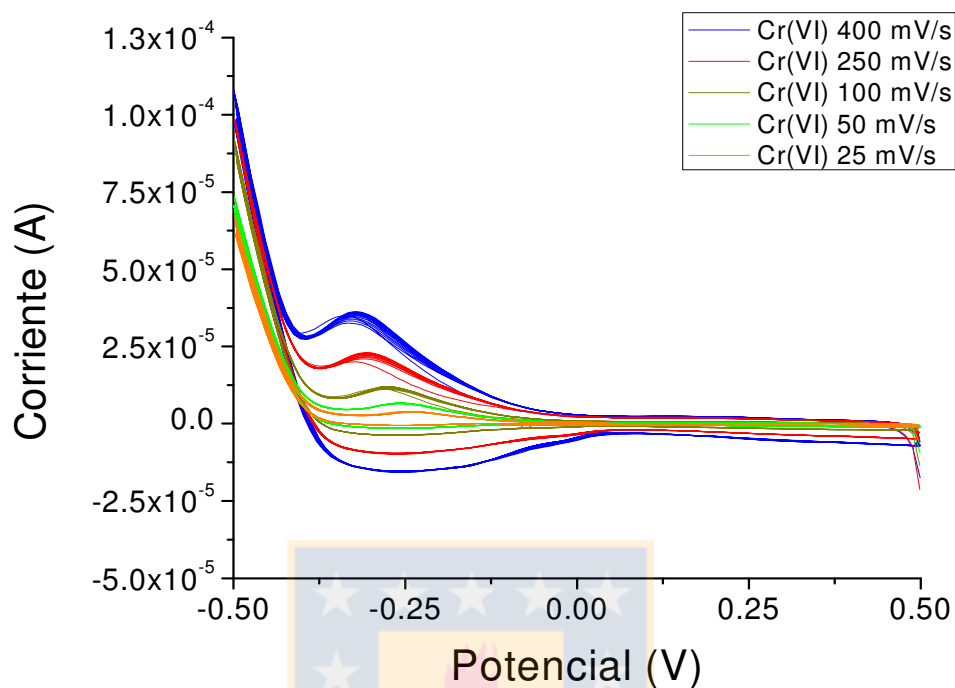


Figura 85. Voltamperograma de 15 ciclos de una disolución blanco de Cr(VI) en ácido nítrico. Velocidad de barrido entre 400-25 mV/s y electrodo plata-cloruro de plata como referencia.

En la Figura 85, se muestra el voltamperograma de una disolución de iones Cr(VI), usando electrodos de trabajo y contra electrodo de platino. Las corrientes de los picos anódico y catódico, junto con los potenciales anódico y catódico disminuyen, si la velocidad de barrido se hace cada vez menor.

No fue posible obtener un voltamperograma para una membrana de polipropileno MPP sin modificar debido a que este polímero se emplea como un material aislante, además es completamente hidrófobo.

Tabla 22. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(CIVBTA). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electroósmotico β .

Muestra	$D_{[Cr(VI)]}$ (cm^2/s)	β $\left[\frac{cm^3}{A \times s} \right]$
M232%0Cl	2.51×10^{-13}	31141.0
M432%0Cl	3.27×10^{-13}	8481.8
M418%0Cl	2.51×10^{-13}	25336.3
M418%PCl	2.51×10^{-13}	11384.3
M416%PCl	4.15×10^{-13}	27639.6
M414%PCl	5.12×10^{-13}	34026.2
MPP	---	---

En la Figura 86 a y b se muestran los voltamperogramas de las membranas M432%0Cl y M418%PCl, y se observan señales del intercambio iónico que se produce en la estructura de las membranas y de la reacción de reducción de Cr(VI) a Cr(III):



En el electrodo de trabajo puede estar ocurriendo la ecuación 1 ó la ecuación 2, con los iones Cr(VI) que difunden a través de las membranas con la red de P(CIVBTA) [16, 22]. De igual forma las señales de intercambio iónico por la difusión de los iones Cr(VI) se obtienen en los voltamperogramas que usan las membranas M414%0Na (Figura 86 c) y M418%0Na (Figura 86 d), pero de menor intensidad que las obtenidas cuando se usan las membranas M432%0Cl y M418%PCl.

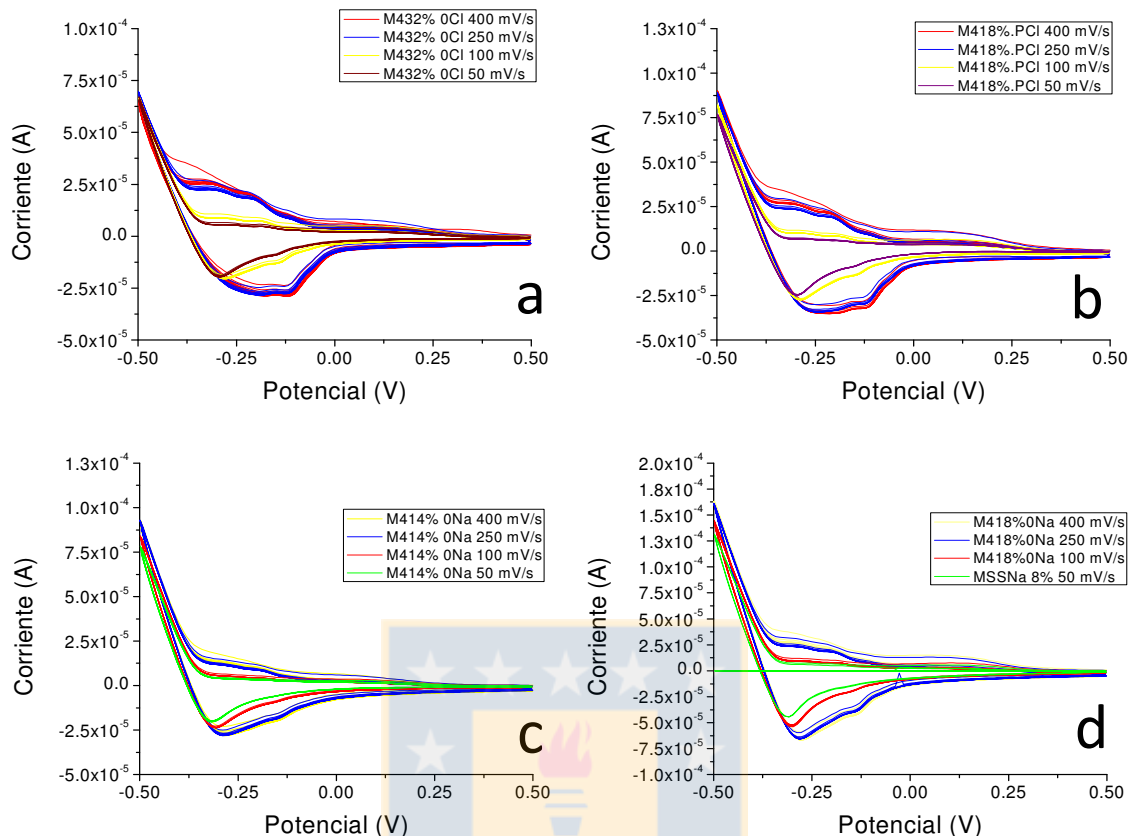


Figura 86. Voltamperograma de 15 ciclos para evaluar la difusión de los iones Cr(VI) en medio ácido, con velocidad de barrido entre 400-50 mV/s. a. M432%0Cl. b. M418%.PCI. c. M414%0Na. d. M418%0Na.

Tabla 23. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(SSNa). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electroosmótico β .

Muestra	$D_{[Cr(VI)]}$ (cm ² /s)	β $\left[\frac{cm^3}{A \times s} \right]$
M432%0Na	1.84×10^{-13}	20056.2
M418%0Na	2.04×10^{-12}	18518.5
M414%0Na	8.48×10^{-14}	11598.2
M418% PNa	5.11×10^{-13}	18624.9
M416% PNa	2.04×10^{-12}	15854.9
M414% PNa	5.11×10^{-13}	14057.6
MPP	---	---

En ambos casos cuando se usan las membranas con la red de P(CIVBTA) o P(SSNa), se obtiene que las corrientes de pico anódico y catódico; junto con los potenciales anódico y catódico, disminuyen

conforme disminuye la velocidad de barrido, de forma similar al comportamiento que se encontró en el blanco [22].

De los voltamperogramas fue posible determinar el coeficiente de difusión del ion Cr(VI), a través de la estructura de la membrana. En la Tabla 22, se indican los valores del coeficiente de difusión de Cr(VI) a través de la estructura de las membranas con la red P(CIVBTA). El coeficiente de difusión en estas membranas presentan el siguiente orden decreciente: M414%PCI > M416%PCI > M432%0Cl > M418%PCI = M418%0Cl = M232%0Cl.

El fenómeno de electroósmosis se debe al movimiento de las moléculas de agua a través de la estructura de la membrana por el efecto de un campo eléctrico y se desarrolla en conjunto con el proceso de intercambio iónico [342]. Este fenómeno se determinó a través del coeficiente electroosmótico β , y los resultados se organizan en orden decreciente: M232%0Cl > M432%0Cl > M418%0Cl > M416%PCI > M414%PCI > M418%PCI.

Por otro lado, los resultados del coeficiente de difusión de los iones Cr(VI) a través de la estructura de las membranas con la red P(SSNa) presentan el siguiente orden: M416% PNa = M418%0Na > M414%PNa = M418%PNa > M432%0Na > M414%0Na. Y para el coeficiente electroosmótico β , se tiene: M414%0Na > M414% PNa > M432%0Na > M418%0Na > M416% PNa > M418% PNa.

Este conjunto de resultados indican que las moléculas de agua pueden difundir en la estructura de la membrana de forma individual por una diferencia de presión (efecto electroosmótico) o ligándose a los iones Cr(VI), de todas formas esto confirma la hidrofilia de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas.

Las membranas interpoliméricas que se hidrofilizan por el injerto de PVA y luego se impregnan para la formación de la red funcional se les evaluó la difusión del ion Cr(VI), a través de su estructura y el coeficiente electroosmótico (Tabla 24 y Figura 87). El coeficiente de difusión del Cr(VI) se ordena de la siguiente forma: MPCIVBTA10% > MPNMG10% > MPAA10% > MPSSNa10%. En las pruebas se disminuyó la velocidad de barrido y esto produce una disminución de las corrientes de pico anódico y catódico junto con los potenciales anódico y catódico respectivamente [22]. Las membranas modificadas se pueden organizar de acuerdo al coeficiente electroosmótico β , de acuerdo a: MPNMG10% > MPCIVBTA10% > MPSSNa10% > MPAA10%.

Tabla 24. Caracterización electroquímica de las membranas con las redes interpoliméricas de P(SSNa), P(AA), P(CIVBTA) y P(GMA-NMG). Coeficiente de difusión de los iones Cr(VI), coeficiente electrosmótico β .

Muestra	$D_{[Cr(VI)]}$ (cm^2/s)	β $\left[\frac{cm^3}{A \times s} \right]$
MPSSNa10%	1.2×10^{-13}	14416.1
MPAA10%	1.5×10^{-13}	13828.3
MPCIVBTA10%	3.1×10^{-13}	22425.3
MPNMG10%	2.6×10^{-13}	17686.1

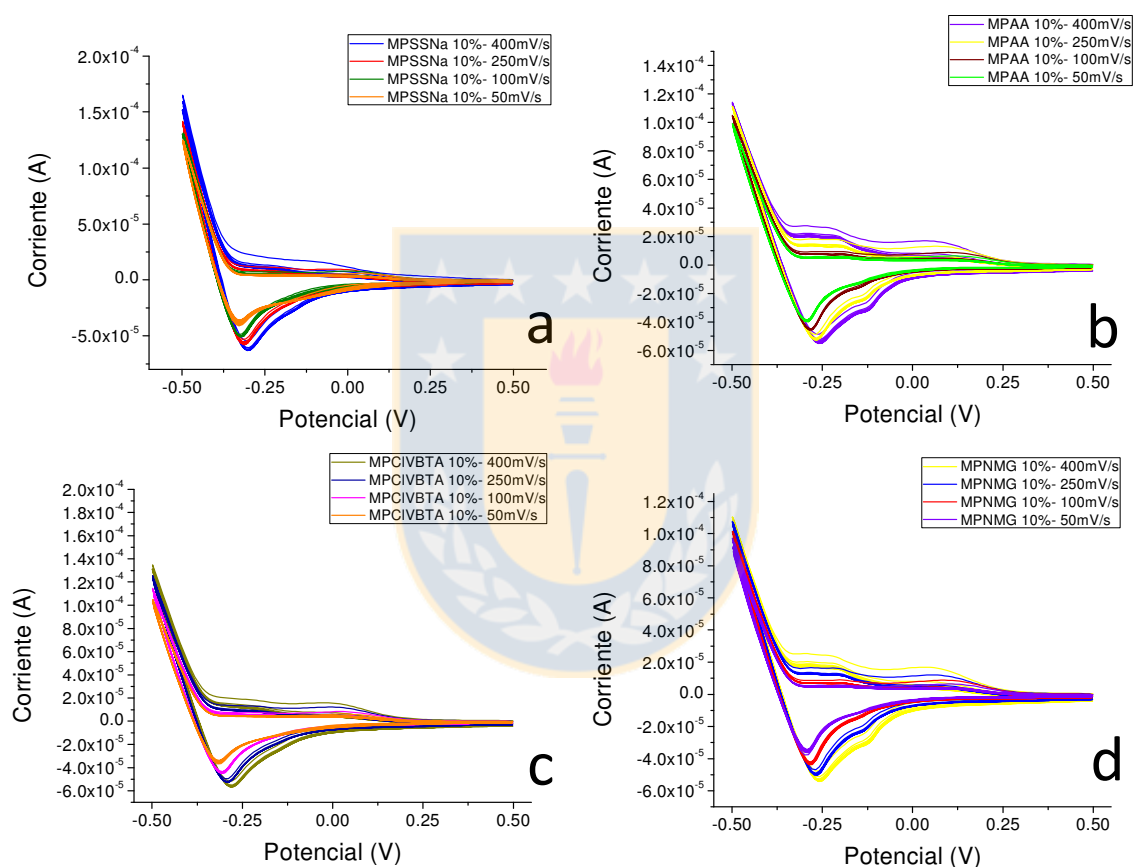


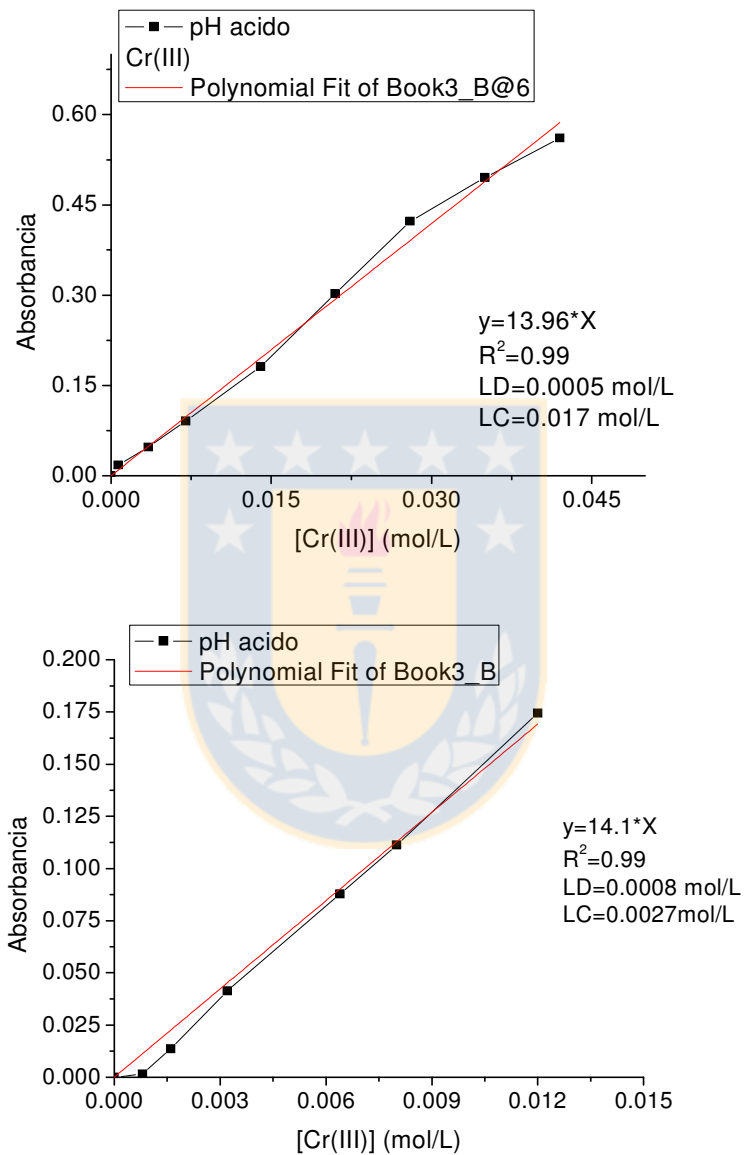
Figura 87. Voltamperograma de 15 ciclos para evaluar la difusión de los iones Cr(VI) en medio ácido, con velocidad de barrido entre 400-50 mV/s. a. MPSSNa10%. b. MPAA10%. c. MPCIVBTA10%. d. MPNMG10%.

Anexo 3.

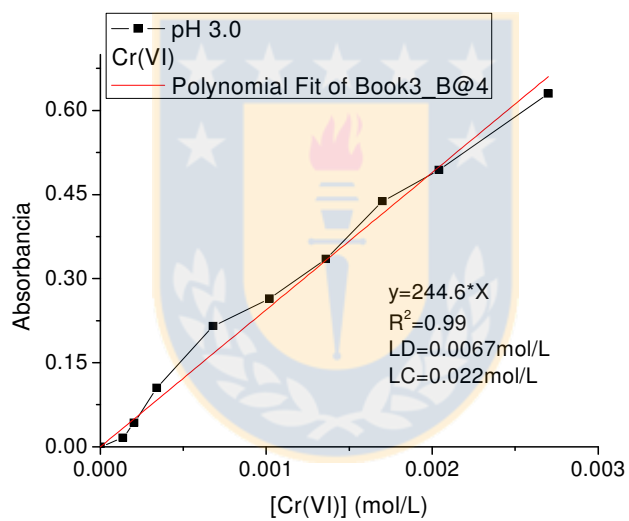
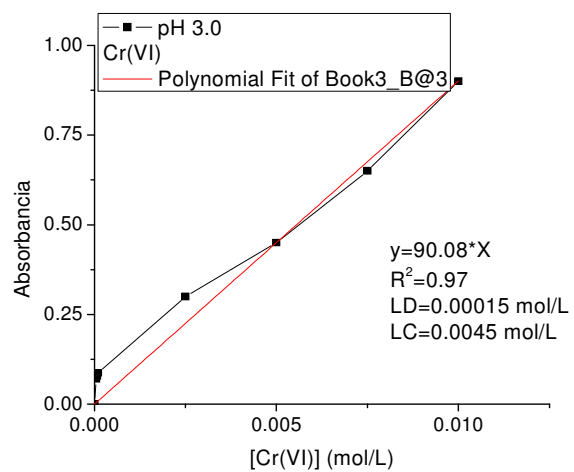
Curvas de calibración y propiedades fundamentales

Espectrofotometría UV-visible.

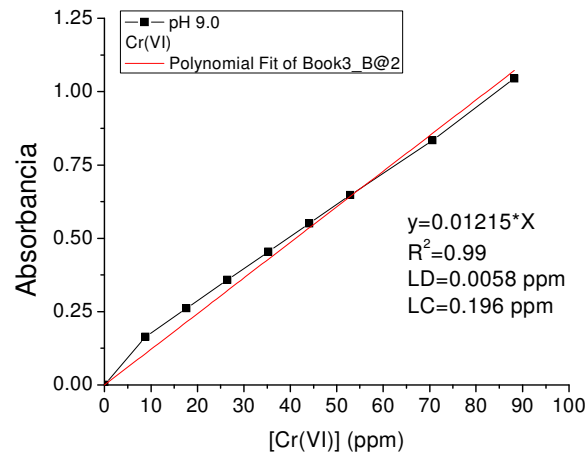
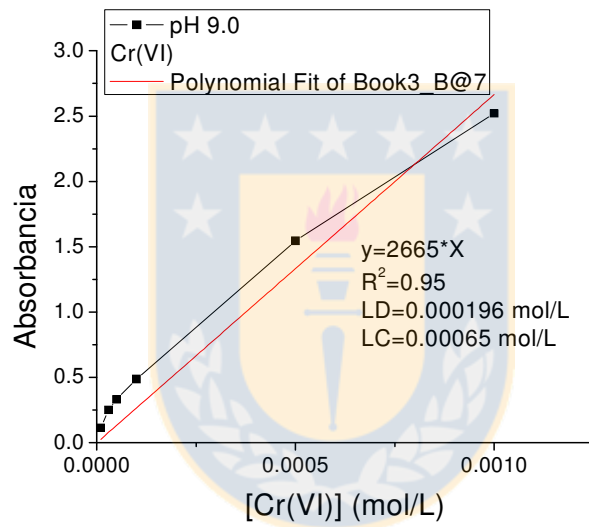
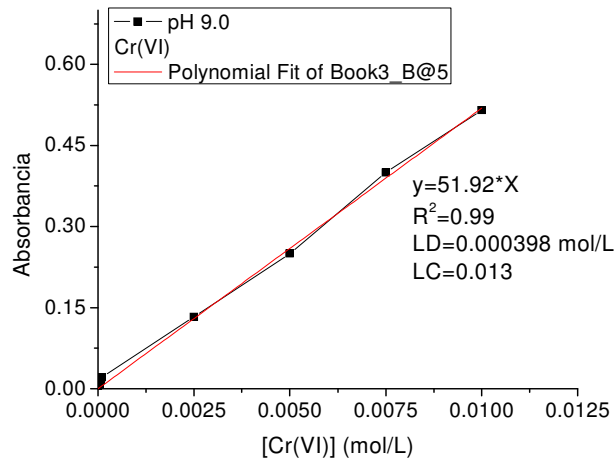
La concentración del ion Cr(III) se determino a pH ácido y 573 nm a través de



Para el ion Cr(VI) a pH 3.0, y 350 nm se tiene

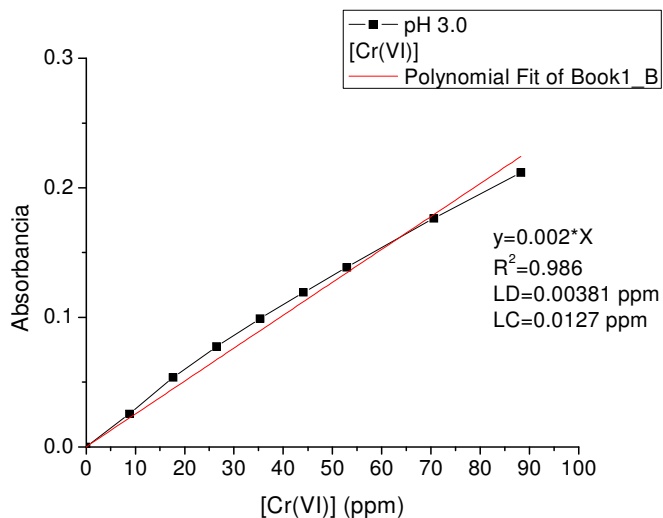


Para el ion Cr(VI) a pH 9.0 y 370 nm

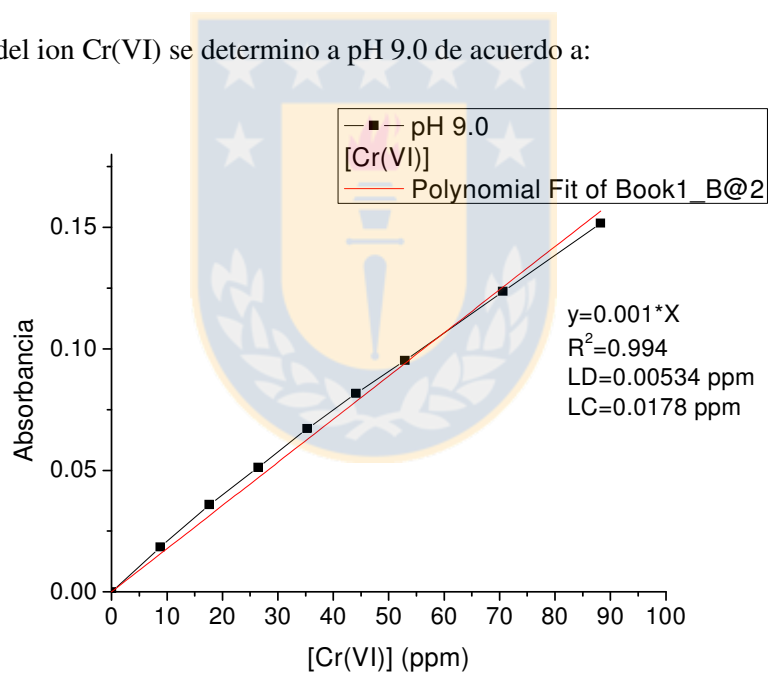


Espectroscopia de absorción atómica.

La concentración del ion Cr(VI) se determino a pH 3.0 de acuerdo a:

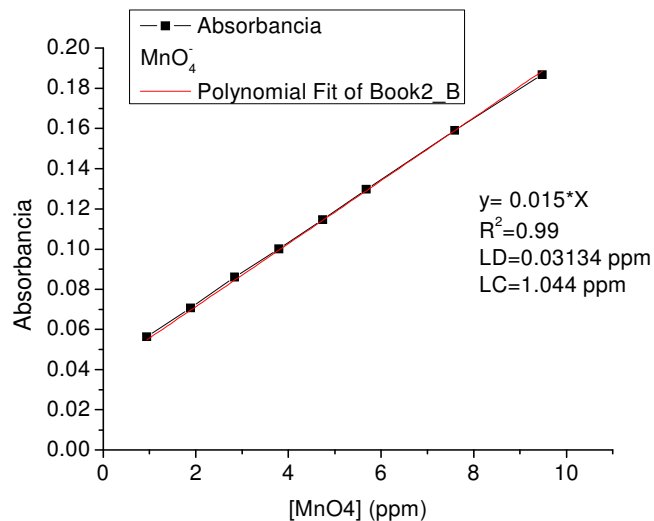


La concentración del ion Cr(VI) se determino a pH 9.0 de acuerdo a:

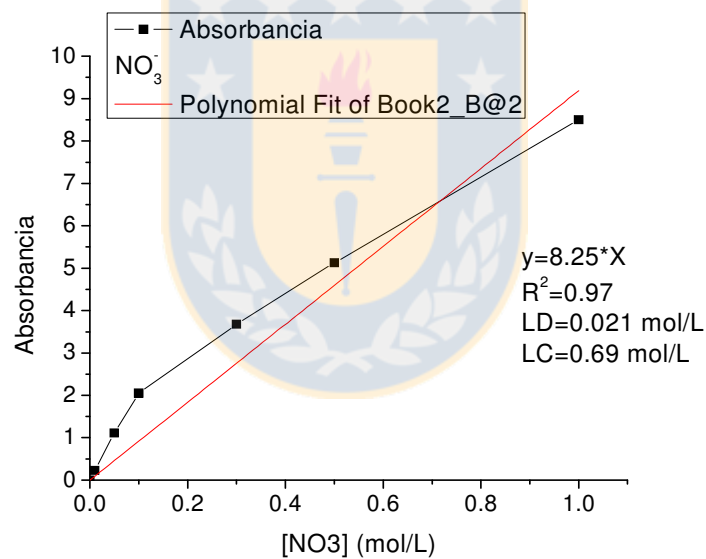


Espectrofotometría UV-visible.

La concentración del ion MnO_4^- , se determino a través de UV-visible a pH 3.0 y pH 9.0 a 525nm.



La concentración del ion NO_3^- , se determino a través de UV-visible a pH 9.0 a 301 nm.



LD es el límite de detección y LC es el límite de cuantificación.

$LD = 3 \times \frac{S_{y/x}}{m}$ y $LC = 10 \times \frac{S_{y/x}}{m}$. Donde m , es la pendiente de las graficas y $S_{y/x}$, es desviación estándar de los residuales.

Tabla 25. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación $\%G_M$, capacidad de absorción de agua $\%A_A$, capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q_t , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Redes interpoliméricas P(CIVBTA) y P(SSNa) formadas a través de una impregnación a presión o la activación superficial de las fibras de polipropileno a través de un reactor plasma.

Muestra	$\% \Delta G_M \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$\% A_A \pm 1 \times 10^{-2}$	Q_t $\pm 1.4 \times 10^{-3}$ [mmol/g]	Flujo volumétrico [$L \times (m^{-2} \times h^{-1})$] $\pm 1.2 \times 10^{-4}$
M232%0Cl	2.6	22.8	74.5	62.6
M432%0Cl	3.9	20.3	106.2	60.2
M612%0Cl	5.3	15.0	158.3	43.2
M418%0Cl	1.7	27.5	121.0	63.9
M416%0Cl	3.5	15.0	140.1	36.9
M414%0Cl	2.7	20.7	100.7	48.6
M418%PCl	3.4	22.5	94.5	54.5
M416%PCl	4.4	13.2	165.2	43.9
M414%PCl	3.7	22.9	120.0	50.6
MplasmaCl	4.1	12.5	150.1	38.5
M432%0Na	3.4	28.4	70.2	72.7
M418%0Na	2.0	17.4	95.6	80.0
M416%0Na	2.7	19.1	128.6	35.1
M414%0Na	1.8	16.1	114.6	81.1
M418%PNa	3.2	18.6	84.0	43.6
M416%PNa	2.8	16.7	126.1	49.1
M414%PNa	3.5	19.5	128.7	38.7
MplasmaNa	3.5	20.4	156.8	40.0
MPP	---	---	---	90.3

Tabla 26. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación $\%G_M$, capacidad de absorción de agua $\%A_A$, capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q_t , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Análisis de las membranas de polipropileno que fueron activadas por el injerto de PVA 15 kDa, y luego modificadas por la impregnación a presión de las disoluciones reactivas de los monómeros funcionales.

Muestra	$\%G_M \pm 6.2 \times 10^{-2}$	$\%A_A \pm 2 \times 10^{-5}$	Q_t [mmol/g] $\pm 1.2 \times 10^{-3}$	Flujo volumétrico [L/m ² h] $\pm 1.3 \times 10^{-4}$
MPAA6%	2.1	21.2	71.9	58.9
MPAA10%	4.1	19.2	67.4	49.2
MPAA15%	5.2	16.5	54.9	28.3
MPSSNa6%	1.9	38.2	164.8	64.6
MPSSNa10%	3.7	31.5	117.7	50.5
MPSSNa15%	4.4	29.7	95.8	23.3
MPGA6%	4.5	14.8	49.8	41.0
MPGA15%	5.1	11.3	32.5	26.2
MPMPS6%	3.9	24.4	90.4	44.6
MPMPS15%	4.2	20.9	67.2	27.9
MPCIVBTA6%	3.6	36.3	203.0	48.5
MPCIVBTA10%	3.7	33.9	137.3	49.8
MPCIVBTA15%	4.5	27.9	98.9	24.6
MPNMG6%	0.9	18.7	156.5	74.7
MPNMG10%	1.1	17.2	98.8	65.8
MPNMG15%	1.9	15.9	74.7	40.7
MPCIAETA6%	1.6	33.2	154.5	64.4
MPCIAETA15%	2.1	22.1	65.7	38.5
MPP	---	---	---	90.3

Tabla 27. Valores óptimos del porcentaje del grado de modificación $\%G_M$, capacidad de absorción de agua $\%A_A$, capacidad de intercambio hacia los iones Cr(III) ó Cr(VI) Q_t , y flujo volumétrico de agua a través de la membrana. Análisis de las membranas de polipropileno que fueron activadas por el injerto de PVA 15 kDa, y luego modificadas por la impregnación a presión de las disoluciones reactivas con el monómero de N-metil-D-glucamina y los monómeros funcionales aniónico, catiónico y ácido débil.

Muestra	$\%G_M \pm 1 \times 10^{-3}$	$\%A_A \pm 1 \times 10^{-2}$	Q_t $\pm 1.4 \times 10^{-3}$ [mmol/g]	Flujo volumétrico $\frac{L}{m^2 \times h} \pm 1 \times 10^{-4}$
MP(NMG)8%	6.1	20.3	112.1	50.3
MP(CIVBTA-NMG)	4.1	26.5	126.0	67.6
MP(AA-NMG)	7.1	29.7	55.7	43.7
MP(AMPS-NMG)	5.4	30.1	60.3	58.2
MPP	---	---	---	90.3

Proceso de activación de las membranas de polipropileno hacia la hidrofilia.

Para activar la superficie de las membranas de polipropileno a través de un proceso de oxidación térmica y proceso asistido por microondas empleando disoluciones sulfocrómica y permanganato ácido. Se evaluó el cambio en el peso de las muestras de membranas analizadas.

Tabla 28. Valores obtenidos del porcentaje del grado de modificación. Muestras tratadas en el proceso de oxidación térmico con una disolución sulfocromica.

Temperatura °C	Prueba	Tiempo [h]	↓ $\% \Delta GM$
65	1	2	0.19
	2	3	0.27
	3	4	0.40
70	4	2	0.24
	5	3	0.57
	6	4	0.52
80	7	2	1.07
	8	3	4.05
	9	4	3.73

En la Tabla 28 y en la Tabla 29, se muestran los valores del cambio del peso obtenidos en la oxidación del polipropileno. Dependiendo de la temperatura o la potencia el peso de las muestras disminuye, indicando que parte del material se está descomponiendo. Cuando se realizó los experimentos con la disolución de permanganato ácido, las muestras de polipropileno se destruyeron completamente, presentaron una coloración morada oscura y algunas se arrugaron o se rompieron. La morfología de la membrana tratada con la disolución sulfocromica presenta deterioro

al romperse en ciertas zonas como se observa en la Figura 88 b y en la Figura 89 b. Con el análisis SEM/EDS se comprobó la presencia de depósitos de óxido de manganeso II en la superficie de las membranas, el cual es muy difícil de remover. Para la remoción del óxido de manganeso II se necesita una disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico del 30 al 40 % peso (ver la Figura 88 c y la Figura 89 c). El parámetro de comparación de la morfología alcanzada es una muestra de polipropileno sin tratar (Figura 88 a).

Tabla 29. Valores obtenidos del porcentaje del grado de modificación. Muestras tratadas en el proceso de oxidación vía microondas con una disolución sulfocrómica.

Potencia W	Prueba	Tiempo [min]	↓ %ΔGM
80	1	1	---
	2	2	---
	3	3	---
60	4	1	4.22
	5	2	---
	6	3	---
40	7	1	0.36
	8	2	0.69
	9	3	3.03
20	10	1	0.06
	11	2	0.23
	12	3	0.37

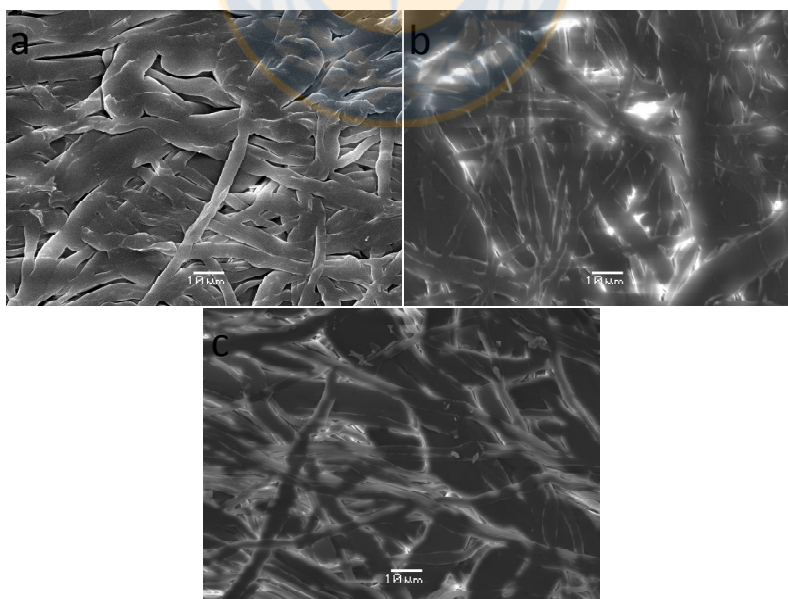


Figura 88. Imágenes SEM de la superficie de las muestras de membrana, a través de un proceso térmico. a. MPP. b. Membrana oxidada con una disolución sulfocrómica. c. Muestra de membrana oxidada con una disolución de permanganato ácido.

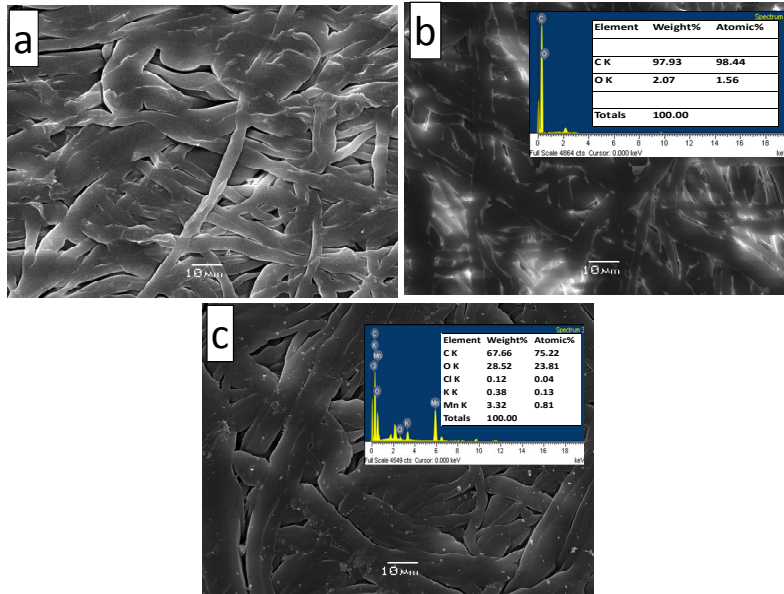
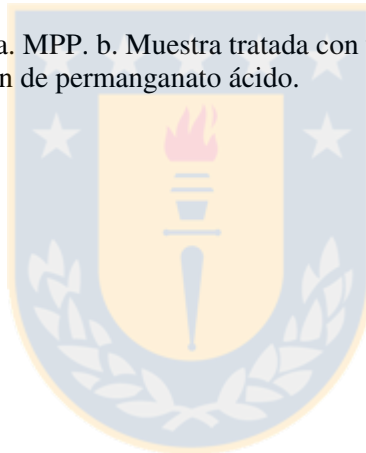


Figura 89. Imágenes SEM/EDS. a. MPP. b. Muestra tratada con una disolución sulfocrómica. c. Muestra tratada con una disolución de permanganato ácido.



Anexo 4. Propiedades electrocinéticas.

Tabla 30. Propiedades electrocinéticas de las membranas funcionales de intercambio iónico. Se reportan los valores de la movilidad iónica (μ_e), potencial electrocinético (ζ) y la densidad de carga (σ^*).

Muestra	pH 3.0		pH 5.0		pH 7.0		pH 9.0	
	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$
M232%0Cl	14.5	5.2	11.2	4.0	7.9	2.8 ²	4.6	1.6
M432%0Cl	9.6	3.4	8.5	3.1	7.5	2.7	6.5	2.3
M612%0Cl	43.9	1.8	33.8	1.3	23.7	9.1	13.6	4.9
M612%0Cl.PEI	38.4	1.5	29.0	1.1	19.7	7.5	10.3	3.7
M432%0Na	-3.3	-1.2	-6.9	-2.5	-10.5	-3.8	-14.1	-5.1
M432%0Na.PVA	-3.2	-1.1	-6.5	-2.3	-9.9	-3.6	-13.3	-4.8
M416%0Cl	16.7	6.1	13.3	4.8	9.8	3.5	6.4	2.3
M416%0Cl.PEI	30.8	1.2	22.5	8.5	14.3	5.3	6.1	2.2
M416%0Na	-3.3	-1.2	-4.6	-1.6	-5.8	-2.1	-7.1	-2.5
M418%PCl	39.9	1.6	29.9	1.2	19.9	7.6	9.8	3.5
M416%PCl	29.4	1.1	22.1	8.3	14.8	5.5	7.6	2.7
M416%PCl.PEI	23.9	8.8	18.0	6.6	12.1	4.4	6.1	2.2
M414%PCl	15.3	5.5	11.9	4.3	8.5	3.1	5.1	1.8
M418% PNa	-5.1	-1.8	-6.8	-2.4	-8.5	-3.0	-10.2	-3.7
M416% PNa	-4.8	-1.7	-6.4	-2.3	-8.0	-2.9	-9.6	-3.4
M414% PNa	-7.4	-2.7	-9.9	-3.6	-12.4	-4.5	-14.8	-5.4
M414% PNa.PVA	-6.0	-2.1	-8.4	-3.0	-10.8	-3.9	-13.2	-4.8
MplasmaCl	36.5	1.4	27.6	1.1	18.7	7.0	9.7	3.5
MplasmaCl.PEI	33.8	1.3	25.2	9.6	16.7	6.2	8.1	2.9
MplasmaNa	-9.6	-3.4	-12.0	-4.3	-14.5	-5.2	-16.9	-6.1
MPP	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 31. Propiedades electrocinéticas de las membranas funcionales de intercambio iónico con grupos funcionales amonio cuaternario, sulfonato, N-metil-D-glucamina y ácido carboxílico. Se reportan los valores del potencial electrocinético (ζ) y la densidad de carga (σ^*).

Muestra	pH 3.0		pH 5.0		pH 7.0		pH 9.0	
	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-2}$
MPAA15%	7.2	2.6	-1.1	-4.0	-7.2	-2.6	-13.3	-4.8
MPAA10%	-2.7	-9.5	-6.6	-2.4	-12.3	-4.4	-18.0	-6.6
MPAA6%	6.5	2.3×10^{-2}	-6.9	-2.5	-9.6	-3.4	-12.3	-4.4
MPSSNa15%	-15.6	-5.6	-30.5	-1.2	-42.4	-1.7	-54.3	-2.3
MPSSNa10%	-10.6	-3.8	-23.1	-8.5	-28.5	-1.1	-33.9	-1.3
MPSSNa6%	-3.2	-1.1	-25.2	-9.4	-30.7	-1.2	-36.2	-1.4
MPGA15%	4.9	1.8	-0.8	-2.8	-6.6	-2.3	-12.3	-4.4
MPGA6%	3.1	1.1	-3.3	-1.2	-9.4	-3.4	-15.4	-5.6
MPMPS15%	-16.7	-6.0	-28.2	-1.1	-38.2	-1.5	-48.1	-2.0
MPMPS6%	-1.6	-5.6	-24.7	-9.1	-30.4	-1.2	-36.2	-1.4
MPCIVBTA15%	41.3	1.6	29.3	1.1	19.9	7.3	10.6	3.8
MPCIVBTA10%	43.3	1.7	13.8	5.0	11.4	4.1	9.1	3.2
MPCIVBTA6%	9.6	3.4	6.7	2.4	5.0	1.8	3.3	1.2
MPNMG15%	8.1	2.9	0.9	3.0	0.3	1.1	-0.2	-7.9
MPNMG10%	9.8	3.5	1.7	6.2	1.1	4.1	0.6	2.0
MPNMG6%	4.2	1.5	1.8	6.6	1.0	3.5	0.1	3.7
MPCIAETA15%	33.9	1.3	24.6	9.1	16.0	5.8	7.4	2.6
MPCIAETA6%	8.4	3.0	4.1	1.5	3.5	1.2	2.9	1.0
MPVA	2.8	9.8	-2.2	-8.0	-4.2	-1.5	-6.2	-2.2
MPEI	29.9	1.1	9.3	3.3	5.2	1.9	1.1	4.0
MPP	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 32. Propiedades electrocinéticas de las membranas copolímeros funcionales de intercambio iónico amonio cuaternario, sulfonato y carboxilato con N-metil-D-glucamina. Se reportan los valores del potencial electrocinético (ζ) y la densidad de carga (σ^*).

Muestra	pH 3.0		pH 5.0		pH 7.0		pH 9.0	
	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-1}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-1}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-1}$	ζ [mV]	σ^* [eq/m ²] $\times 10^{-1}$
MP(CIVBTA-NMG)	32.2	1.2	24.9	9.2	19.3	7.0	10.5	3.8
MP(AA-NMG)	-4.4	-1.6	-15.2	-5.5	-35.2	-1.4	-41.8	-1.7
MP(AMPS-NMG)	-21.6	-7.9	-29.6	-1.1	-39.7	-1.6	-49.0	-2.0
MP(NMG)	13.7	4.9	10.7	3.9	2.3	8.2	1.4	5.1
MPP	---	---	---	---	---	---	---	---

Anexo 5. FT-IR.

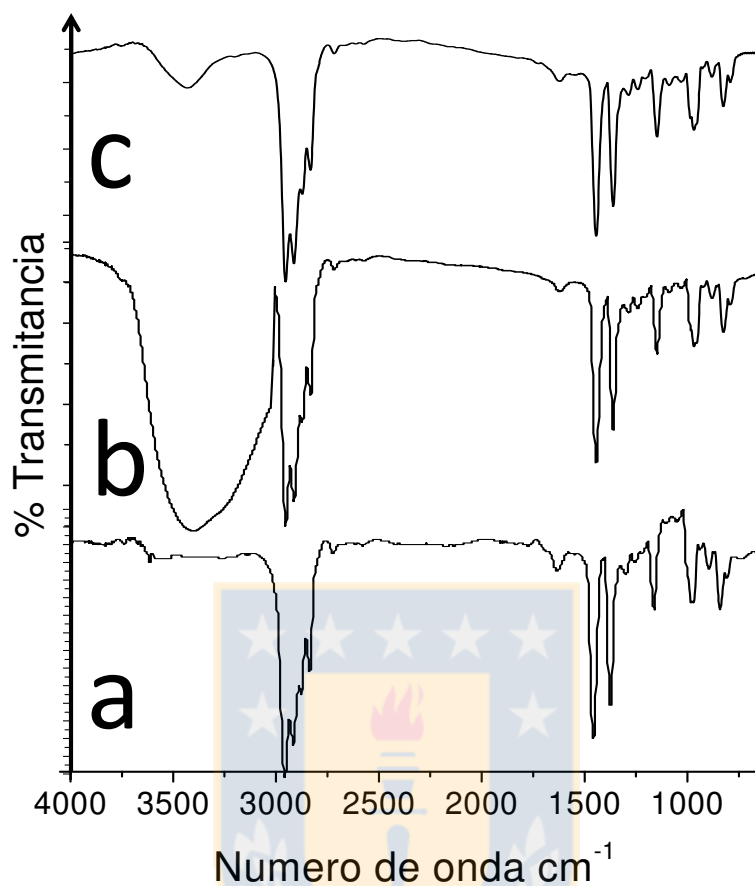


Figura 90. Espectro FT-IR. a. MPP. b. MPVA. c. MPEI.

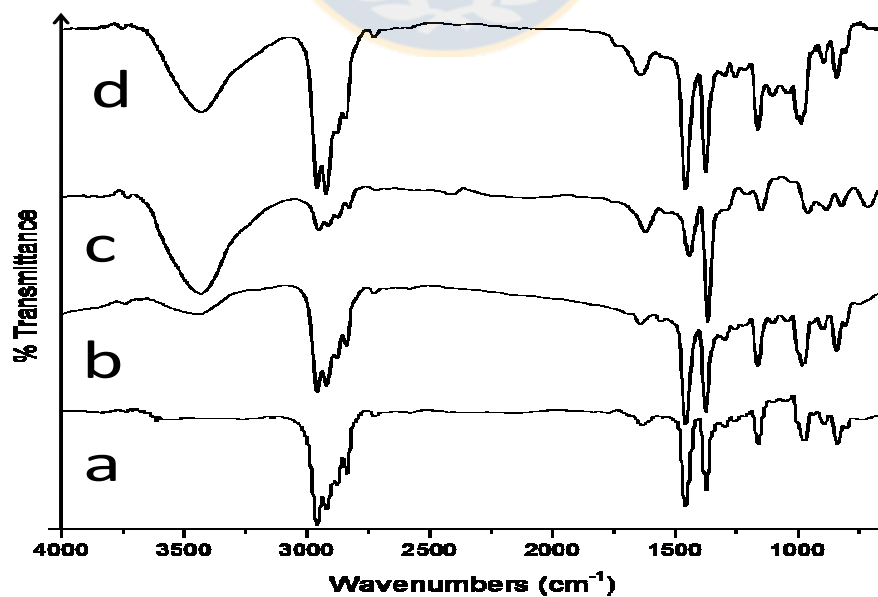


Figura 91. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(CIVBTA). a. MPP. b. MPCIVBTA6%. c. MPCIVBTA10%. d. MPCIVBTA15%.

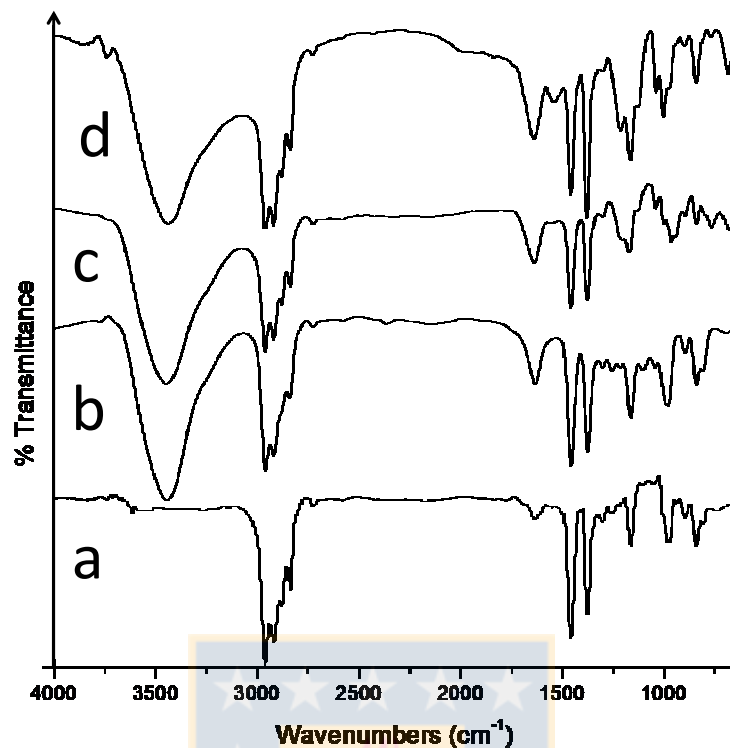


Figura 92. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(SSNa). a. MPP. b. MPSSNa6%. c. MPSSNa10%. d. MPSSNa15%.

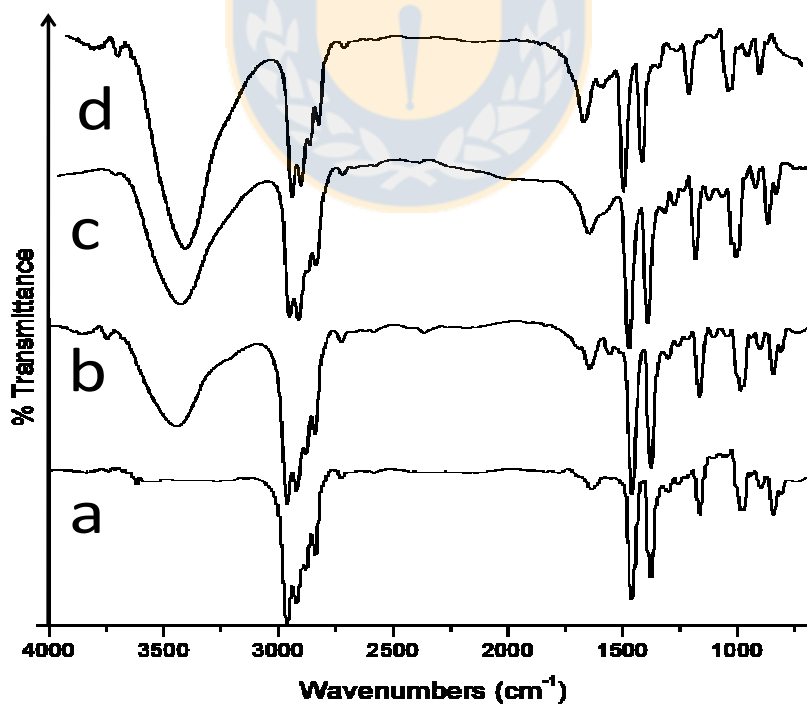


Figura 93. Espectro FT-IR de la membrana con la red P(AA). a. MPP. b. MPAA6%. c. MPAA10%. d. MPAA15%.

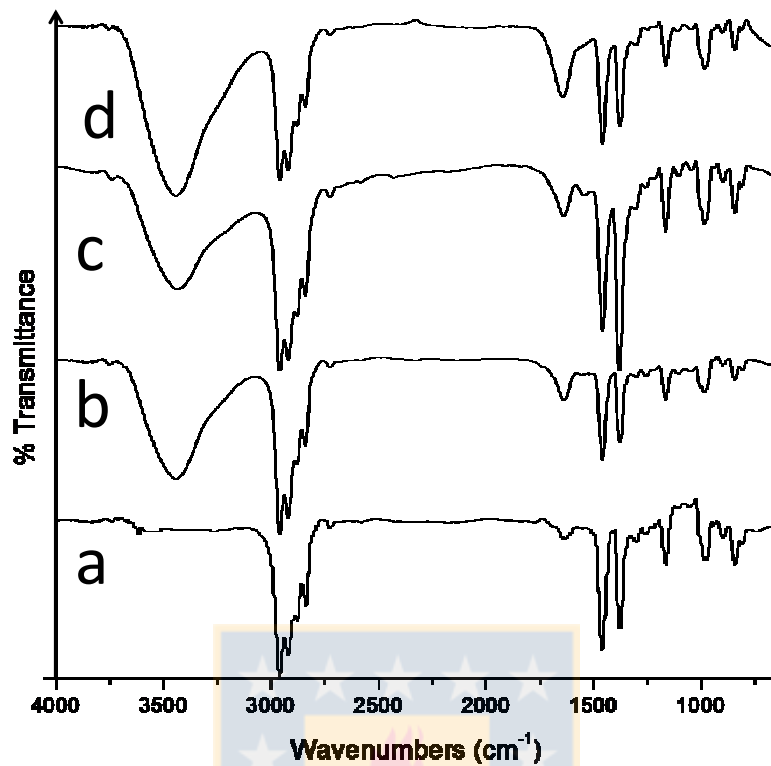


Figura 94. Espectro FT-IR de las membranas con las redes P(GMA-NMG). a. MPP. b. MPNMG6%. c. MPNMG10%. d. MPNMG15%.

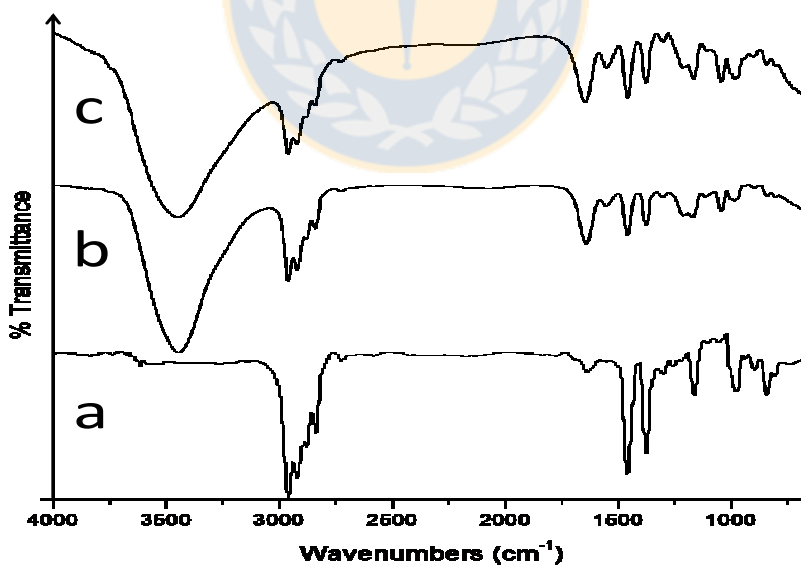


Figura 95. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(AMPS). a. MPP. b. MPMPS6%. c. MPMPS15%.

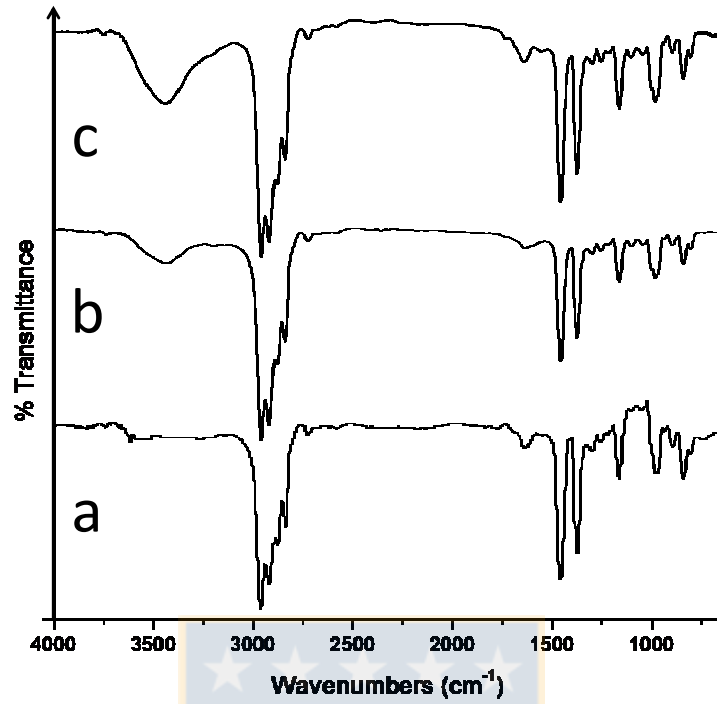


Figura 96. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(CIAETA). a. MPP. b. MPCIAETA6%. c. MPCIAETA15%.

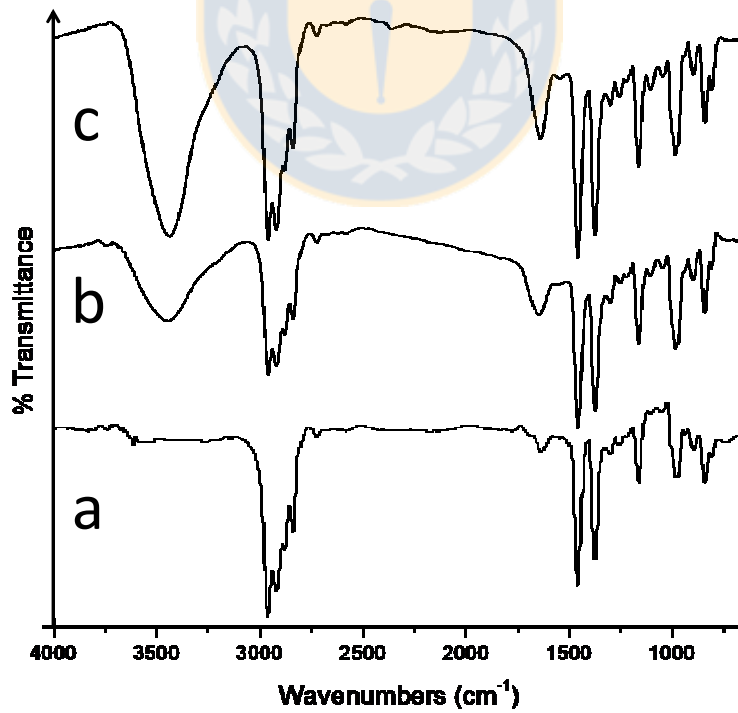


Figura 97. Espectro FT-IR de las membranas con la red P(AGA). a. MPP. b. MPGA6%. c. MPGA15%.

Anexo 6.

En disoluciones básicas por encima de pH 6.0, el CrO_3 , forma el ion crómato tetraédrico CrO_4^{2-} , de color amarillo; en el intervalo de pH 2.0-6.0; se forman el ion crómato ácido (ácido tetraoxocromico (VII)) HCrO_4^- , y el ion dicrómato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, los cuales están en equilibrio; y a valores de pH por debajo de 1.0, la especie principal es H_2CrO_4 . Los equilibrios son los siguientes:



$$\log_{10} \frac{(\text{HCrO}_4^-)}{(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = -0.75 + \text{pH} \quad (73)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{(\text{H}_2\text{CrO}_4)^2} = 0.18 + 2\text{pH} \quad (75)$$



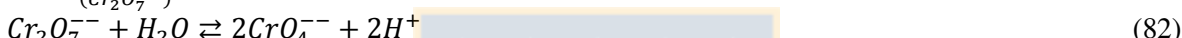
$$\log_{10} \frac{(\text{CrO}_4^{2-})}{(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = -7.20 + 2\text{pH} \quad (77)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{HCrO}_4^-)}{(\text{CrO}_4^{2-})} = -6.45 + \text{pH} \quad (79)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{HCrO}_4^-)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = -1.68 \quad (81)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{CrO}_4^{2-})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = -14.59 + 2\text{pH} \quad (83)$$

Además, existen los equilibrios de hidrólisis básica:



Además, la especie presente depende del ácido que se usa y solo para el HNO_3 y el HClO_4 son los equilibrios que se indican anteriormente.

Los equilibrios que se presentan para el ion Cr(III) en disolución acuosa se indican a continuación:



$$\log_{10} \frac{(\text{CrO}_2^-)}{(\text{Cr}^{+++})} = -26.99 + 4\text{pH} \quad (87)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{CrOH}^{++})}{(\text{Cr}^{+++})} = -3.81 + \text{pH} \quad (89)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{Cr}(\text{OH})_2^+)}{(\text{CrOH}^{++})} = -6.22 + \text{pH} \quad (91)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{CrO}_2^-)}{(\text{Cr}(\text{OH})_2^+)} = -19.96 + \text{pH} \quad (93)$$



$$\log_{10} \frac{(\text{CrO}_3^{---})}{(\text{CrO}_2^-)} = -29.76 + 2\text{pH} \quad (95)$$

Tabla 33. Concentración de las especies Cr(VI) y Cr(III) en función del pH para las fases de alimentación.

[K ₂ Cr ₂ O ₇] mol/L	pH 3.0		pH 9.0
	[Cr ₂ O ₇ ²⁻] mol/L	[HCrO ₄ ⁻] mol/L	[CrO ₄ ²⁻] mol/L
5.0×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴
2.5×10 ⁻⁴	1.2 ×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴
2.4×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	2.4×10 ⁻⁴
1.2×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻⁵	9.3×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁴
1.0×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁵	8.4×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁴

[Cr(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O] mol/L	pH 3.0		
	[Cr ³⁺] mol/L	[CrOH ²⁺] mol/L	---
1.0×10 ⁻²	8.5×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	---
4.0×10 ⁻²	3.4×10 ⁻²	6.2×10 ⁻³	---
6.4×10 ⁻³	5.4×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	---
8.0×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	---

En la Tabla 33 se indican los valores de la concentración de las diferentes especies como presentes en las fases de alimentación.



7. Referencias

- [1] S. McEldowney, D.J. Hardman, S. Waite, Pollution: ecology and biotreatment, Longman Scientific & Technical, 1993.
- [2] I.L. Pepper, C.P. Gerba, T.J. Gentry, R.M. Maier, Environmental Microbiology, Elsevier Science, 2011.
- [3] a.W.s. Cotton, ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY, 6TH ED, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [4] L. Altaş, Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge, Journal of hazardous materials, 162 (2009) 1551-1556.
- [5] A. Blanco, M. Sanpedro, B. Sanz, M.J. Llama, J.L. Serra, Immobilization of non-viable cyanobacteria and their use for heavy metal adsorption from water, Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses. Taylor and Francis, Londres, (2000).
- [6] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC Compendium of chemical terminology, in, International Union of Pure and Applied Chemistry., 2000.
- [7] B. Atkinson, F. Bux, H. Kasan, Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, Water S. A., 24 (1998) 129-135.
- [8] G. Chen, P.A. White, The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review, Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 567 (2004) 151-225.
- [9] J.-f. Peng, Y.-h. Song, P. Yuan, X.-y. Cui, G.-l. Qiu, The remediation of heavy metals contaminated sediment, Journal of hazardous materials, 161 (2009) 633-640.
- [10] P.A. White, L.D. Claxton, Mutagens in contaminated soil: a review, Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 567 (2004) 227-345.
- [11] E. Merian, Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991.
- [12] J. Johnson, L. Schewel, T. Graedel, The contemporary anthropogenic chromium cycle, Environmental science & technology, 40 (2006) 7060-7069.
- [13] C.D. Palmer, R.W. Puls, Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils, in, 1994.
- [14] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, Chemical reviews, 96 (1996) 3327-3350.
- [15] F.C. Richard, A.C. Bourg, Aqueous geochemistry of chromium: a review, Water Research, 25 (1991) 807-816.
- [16] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966.
- [17] S.C. Steinsberger, W.G. DeWees, A.C. Bell, R.A. Finken, J.E. Knoll, M.R. Midgett, Development and validation of the US EPA hexavalent chromium source emissions measurement method, Fuel Processing Technology, 39 (1994) 265-276.
- [18] S.I. Shupack, The chemistry of chromium and some resulting analytical problems, Environmental health perspectives, 92 (1991) 7.
- [19] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, Environmental pollution, 107 (2000) 263-283.
- [20] M. García, A. Acosta, J. Marchese, Emulsion liquid membrane pertraction of Cr (III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier, Desalination, 318 (2013) 88-96.
- [21] D. Mohan, C.U. Pittman, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, Journal of hazardous materials, 137 (2006) 762-811.
- [22] C.M. Welch, O. Nekrassova, R.G. Compton, Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications, Talanta, 65 (2005) 74-80.
- [23] A. Zhitkovich, Importance of chromium-DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium (VI), Chemical research in toxicology, 18 (2005) 3-11.
- [24] R. Eisler, Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, Fish and

Wildlife Service, US Department of the Interior, 1985.

- [25] P. Miretzky, A.F. Cirelli, Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *Journal of hazardous materials*, 180 (2010) 1-19.
- [26] R.A. Anderson, Essentiality of chromium in humans, *Science of the Total Environment*, 86 (1989) 75-81.
- [27] R.R. Azario, S.A. Salvarezza, A. Ibarra, M.d.C. García, Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente sobre el Crecimiento de Escherichia coli ATCC 35218, *Información tecnológica*, 21 (2010) 51-56.
- [28] B. Saha, C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010) 2959-2972.
- [29] W.H. Organization, Guidelines for drinking-water quality: recommendations, World Health Organization, 1993.
- [30] N.F. Gray, *Drinking water quality: problems and solutions*, Cambridge University Press, 2008.
- [31] A.L. Rowbotham, L.S. Levy, L.K. Shuker, Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*, 3 (2000) 145-178.
- [32] L. Fishbein, Sources, transport and alterations of metal compounds: an overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel, *Environmental health perspectives*, 40 (1981) 43.
- [33] L.D. Benefield, J.F. Judkins, B.L. Weand, *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice Hall Inc, 1982.
- [34] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery, H. Ayedi, Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena, *Journal of hazardous materials*, 168 (2009) 983-991.
- [35] G. Trunfio, G. Crini, The dechromatation step in wastewater treatment plants: fundamental role and optimization, *Industrial & engineering chemistry research*, 49 (2010) 12217-12223.
- [36] J. Sun, J.-D. Mao, H. Gong, Y. Lan, Fe (III) photocatalytic reduction of Cr (VI) by low-molecular-weight organic acids with α -OH, *Journal of hazardous materials*, 168 (2009) 1569-1574.
- [37] R. Mu, Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan, S. Zheng, On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr (VI) reduction, *Journal of hazardous materials*, 176 (2010) 495-502.
- [38] N. Wang, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, H. Tang, Visible light photocatalytic reduction of Cr (VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 400-407.
- [39] R. Gherbi, N. Nasrallah, A. Amrane, R. Maachi, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂, *Journal of hazardous materials*, 186 (2011) 1124-1130.
- [40] N. Nasrallah, M. Kebir, Z. Koudri, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the novel hetero-system CuFe₂O₄/CdS, *Journal of hazardous materials*, 185 (2011) 1398-1404.
- [41] T.W. Ng, Q. Cai, C.-K. Wong, A.T. Chow, P.-K. Wong, Simultaneous chromate reduction and azo dye decolourization by *Brevibacterium casei*: azo dye as electron donor for chromate reduction, *Journal of hazardous materials*, 182 (2010) 792-800.
- [42] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol, Adsorption of Cr (VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide, *Journal of hazardous materials*, 142 (2007) 191-198.
- [43] S.-S. Chen, C.-Y. Cheng, C.-W. Li, P.-H. Chai, Y.-M. Chang, Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process, *Journal of hazardous materials*, 142 (2007) 362-367.
- [44] D. Gang, W. Hu, S.K. Banerji, T.E. Cleverger, Modified poly (4-vinylpyridine) coated silica gel. Fast kinetics of diffusion-controlled sorption of chromium (VI), *Industrial & engineering chemistry research*, 40 (2001) 1200-1204.
- [45] T. Shi, Z. Wang, Y. Liu, S. Jia, D. Changming, Removal of hexavalent chromium from

- aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 900-906.
- [46] A. Agrawal, C. Pal, K. Sahu, Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution, *Journal of hazardous materials*, 159 (2008) 458-464.
- [47] J. Pena-Castro, F. Martinez-Jerónimo, F. Esparza-Garcia, R. Canizares-Villanueva, Heavy metals removal by the microalga *Scenedesmus incrassatulus* in continuous cultures, *Bioresource Technology*, 94 (2004) 219-222.
- [48] M. Aldrich, J. Gardea-Torresdey, J. Peralta-Videa, J. Parsons, Uptake and reduction of Cr (VI) to Cr (III) by mesquite (*Prosopis* spp.): Chromate-plant interaction in hydroponics and solid media studied using XAS, *Environmental science & technology*, 37 (2003) 1859-1864.
- [49] C.M. Lytle, F.W. Lytle, N. Yang, J.-H. Qian, D. Hansen, A. Zayed, N. Terry, Reduction of Cr (VI) to Cr (III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification, *Environmental science & technology*, 32 (1998) 3087-3093.
- [50] K. Cheung, J.-D. Gu, Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (2007) 8-15.
- [51] L. Morales-Barrera, E. Cristiani-Urbina, Removal of hexavalent chromium by *Trichoderma viride* in an airlift bioreactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 40 (2006) 107-113.
- [52] J. Juvera-Espinosa, L. Morales-Barrera, E. Cristiani-Urbina, Isolation and characterization of a yeast strain capable of removing Cr (VI), *Enzyme and Microbial Technology*, 40 (2006) 114-121.
- [53] V.K. Gupta, I. Ali, Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *Journal of colloid and interface science*, 271 (2004) 321-328.
- [54] Y.-s. Li, C.-c. Liu, Adsorption of Cr (III) from wastewater by wine processing waste sludge, *Journal of colloid and interface science*, 273 (2004) 95-101.
- [55] K. Selvaraj, S. Manonmani, S. Pattabhi, Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*, 89 (2003) 207-211.
- [56] A.B. Albadarin, H. Ala'a, N.A. Al-Laqtah, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chemical Engineering Journal*, 169 (2011) 20-30.
- [57] Y. Wu, S. Zhang, X. Guo, H. Huang, Adsorption of chromium (III) on lignin, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 7709-7715.
- [58] N. Lazaridis, D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water research*, 37 (2003) 2875-2882.
- [59] A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti, Study of the removal of mercury (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite, *Journal of hazardous materials*, 117 (2005) 243-249.
- [60] D. Petruzzelli, R. Passino, G. Tiravanti, Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes, *Industrial & engineering chemistry research*, 34 (1995) 2612-2617.
- [61] S. Rengaraj, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *Journal of hazardous materials*, 87 (2001) 273-287.
- [62] F. Gode, E. Pehlivan, Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *Journal of hazardous materials*, 136 (2006) 330-337.
- [63] F. Gode, E. Pehlivan, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 100 (2003) 231-243.
- [64] L. Zhu, Y. Liu, J. Chen, Synthesis of N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr (VI), *Industrial & engineering chemistry research*, 48 (2009) 3261-3267.
- [65] F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *Journal of hazardous materials*, 119 (2005) 175-182.

- [66] A.K. Sengupta, D. Clifford, Chromate ion exchange mechanism for cooling water, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 25 (1986) 249-258.
- [67] A. Hafez, S. El-Mariharawy, Design and performance of the two-stage/two-pass RO membrane system for chromium removal from tannery wastewater. Part 3, *Desalination*, 165 (2004) 141-151.
- [68] A. Aliane, N. Bounatiro, A. Cherif, D. Akretche, Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand, *Water research*, 35 (2001) 2320-2326.
- [69] L.M. Ortega, R. Lebrun, I.M. Noël, R. Hausler, Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents, *Separation and Purification Technology*, 44 (2005) 45-52.
- [70] P.K. Ng, D.D. Snyder, Combining electrolysis and dialysis for regeneration of chromic acid etching solution, *Journal of Membrane Science*, 13 (1983) 327-336.
- [71] I. Marzouk, L. Chaabane, L. Dammak, B. Hamrouni, Application of Donnan Dialysis Coupled to Adsorption onto Activated Alumina for Chromium (VI) Removal, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013 (2013).
- [72] C. Korzenowski, M. Rodrigues, L. Bresciani, A. Bernardes, J. Ferreira, Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis, *Journal of hazardous materials*, 152 (2008) 960-967.
- [73] S. Nataraj, K. Hosamani, T. Aminabhavi, Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 217 (2007) 181-190.
- [74] J. Lambert, M. Rakib, G. Durand, M. Avila-Rodríguez, Treatment of solutions containing trivalent chromium by electro dialysis, *Desalination*, 191 (2006) 100-110.
- [75] S.-S. Chen, C.-W. Li, H.-D. Hsu, P.-C. Lee, Y.-M. Chang, C.-H. Yang, Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electro dialysis processes, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 1075-1080.
- [76] B.L. Rivas, E.D. Pereira, M. Palencia, J. Sánchez, Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 294-322.
- [77] S. Saravanan, K.M.S. Begum, N. Anantharaman, Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (2006) 333-342.
- [78] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-*n*-butyl phosphate as carrier, *Hydrometallurgy*, 78 (2005) 107-115.
- [79] A. Bhowal, S. Datta, Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *Journal of membrane science*, 188 (2001) 1-8.
- [80] C. Covarrubias, R. Garcia, R. Arriagada, J. Yanez, H. Ramanan, Z. Lai, M. Tsapatsis, Removal of trivalent chromium contaminant from aqueous media using FAU-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 312 (2008) 163-173.
- [81] K. Pyrzynska, Preconcentration and recovery of metal ions by Donnan dialysis, *Microchimica Acta*, 153 (2006) 117-126.
- [82] V. Volgin, A. Davydov, Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes, *Journal of Membrane Science*, 259 (2005) 110-121.
- [83] S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3 (2004) 361-380.
- [84] G. Sionkowski, R. Wódzki, Recovery and concentration of metal ions. I. Donnan dialysis, *Separation science and technology*, 30 (1995) 805-820.
- [85] M. Şahin, H. Görçay, E. Kır, Y. Şahin, Removal of calcium and magnesium using polyaniline and derivatives modified PVDF cation-exchange membranes by Donnan dialysis, *Reactive and Functional Polymers*, 69 (2009) 673-680.
- [86] H. Strathmann, *Ion-exchange membrane separation processes*, Elsevier, 2004.
- [87] T. Sata, *Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*,

Royal Society of chemistry, 2004.

- [88] Y. Tanaka, S.-H. Moon, V.V. Nikonenko, T. Xu, Ion-Exchange Membranes, *International Journal of Chemical Engineering*, 2012 (2012).
- [89] A.K. Pabby, S.S. Rizvi, A.M.S. Requena, *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*, CRC press, 2008.
- [90] R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane separations technology: principles and applications*, Elsevier, 1995.
- [91] J. Wiśniewski, A. Różańska, Donnan dialysis for hardness removal from water before electrodialytic desalination, *Desalination*, 212 (2007) 251-260.
- [92] A.A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials: Properties and Applications: Properties and Applications*, Elsevier, 2006.
- [93] E.L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge university press, 2009.
- [94] A. Tanioka, H. Matsumoto, R. Yamamoto, Charge effectiveness of sulfonated polymer membranes under low-water-content condition, *Science and Technology of Advanced Materials*, 5 (2004) 461-468.
- [95] J. Mallevialle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, *Water treatment membrane processes*, American Water Works Association, 1996.
- [96] S.G. Schultz, *Basic Principles of Membrane Transport*, Cambridge University Press, 1980.
- [97] W.J. Blaedel, E.L. Christensen, Exchange equilibrium through anion exchange membranes, *Analytical chemistry*, 39 (1967) 1262-1265.
- [98] H.F. Hamil, *Application of Donnan Dialysis to Electroplating Washwater Treatment*, (1982).
- [99] T.A. Davis, J.S. Wu, B.L. Baker, Use of the donnan equilibrium principle to concentrate uranyl ions by an ion-exchange membrane process, *AIChE Journal*, 17 (1971) 1006-1008.
- [100] P.K. Ng, D.D. Snyder, Mass transport characterization of Donnan dialysis: The nickel sulfate system, *Journal of The Electrochemical Society*, 128 (1981) 1714-1719.
- [101] R.M. Wallace, Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 6 (1967) 423-431.
- [102] A. Rozanska, J. Wisniewski, T. Winnicki, Donnan dialysis with anion-exchange membranes in a water desalination system, *Desalination*, 198 (2006) 236-246.
- [103] E. Kir, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, The effect of accompanying anion and the competitive transport of Ni (II) and Fe (III) through polysulfone membranes, *Separation science and technology*, 38 (2003) 2503-2514.
- [104] M. Ersoz, H. Kara, Cobalt (II) and nickel (II) transfer through charged polysulfonated cation exchange membranes, *Journal of colloid and interface science*, 232 (2000) 344-349.
- [105] D.-E. Akretche, H. Kerdjoudj, Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes, *Talanta*, 51 (2000) 281-289.
- [106] A.A. Said, M. Amara, H. Kerdjoudj, The effect of thiourea as a complexing agent on the separation of metallic ions through cation exchange membranes by Donnan dialysis, *Ionics*, 19 (2013) 177-183.
- [107] C.T. Matos, S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, Simultaneous removal of perchlorate and nitrate from drinking water using the ion exchange membrane bioreactor concept, *Water research*, 40 (2006) 231-240.
- [108] D. Berdous, D. Akretche, Recovery of metals by Donnan dialysis with ion exchange textiles, *Desalination*, 144 (2002) 213-218.
- [109] P. Prakash, D. Hoskins, A.K. SenGupta, Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *Journal of Membrane Science*, 237 (2004) 131-144.
- [110] A. Oehmen, R. Viegas, S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor, *Desalination*, 199 (2006) 405-407.
- [111] A.R. Ricardo, S. Velizarov, J.G. Crespo, M.A. Reis, Validation of the ion-exchange

- membrane bioreactor concept in a plate-and-frame module configuration, *Process Biochemistry*, 47 (2012) 1832-1838.
- [112] C.T. Matos, R. Fortunato, S. Velizarov, M.A. Reis, J.G. Crespo, Removal of mono-valent oxyanions from water in an ion exchange membrane bioreactor: Influence of membrane permselectivity, *Water research*, 42 (2008) 1785-1795.
- [113] T.S. Koseoglu, E. Kir, S.P. Ozkorucuklu, E. Karamızrak, Preparation and characterization of P2FAn/PVDF composite cation-exchange membranes for the removal of Cr (III) and Cu (II) by Donnan dialysis, *Reactive and Functional Polymers*, 70 (2010) 900-907.
- [114] B. Gürler, S.P. Özkorucuklu, E. Kir, K. Özdemir, Removal of Cr (III) from aqueous solutions using P-EAn and P-MAn/PVDF composite membranes, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 5721-5726.
- [115] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktaş, Y. Cengelöglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr (III) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science*, 329 (2009) 169-174.
- [116] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal of chromium (III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination*, 263 (2010) 211-216.
- [117] A. Tor, T. Büyükerkek, Y. Çengelolu, M. Ersöz, Simultaneous recovery of Cr (III) and Cr (VI) from the aqueous phase with ion-exchange membranes, *Desalination*, 171 (2005) 233-241.
- [118] T. Sardohan, E. Kir, A. Gulec, Y. Cengelöglu, Removal of Cr (III) and Cr (VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes, *Separation and Purification Technology*, 74 (2010) 14-20.
- [119] R.F. Dalla Costa, M. Antônio Siqueira Rodrigues, J.Z. Ferreira, Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, (1998).
- [120] A. Tor, Y. Çengelöglu, M. Ersöv, G. Arslan, Transport of chromium through cation-exchange membranes by Donnan dialysis in the presence of some metals of different valences, *Desalination*, 170 (2004) 151-159.
- [121] Y. Çengelöglu, A. Tor, E. Kir, M. Ersöz, Transport of hexavalent chromium through anion-exchange membranes, *Desalination*, 154 (2003) 239-246.
- [122] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, Chromium (VI) transport through the Raipore 1030 anion exchange membrane, *Analytica Chimica Acta*, 464 (2002) 15-23.
- [123] E. Castillo, M. Granados, J.L. Cortina, Chemically facilitated chromium (VI) transport throughout an anion-exchange membrane: application to an optical sensor for chromium (VI) monitoring, *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 205-211.
- [124] L. Melita, M. Popescu, Removal of Cr (VI) from industrial water effluents and surface waters using activated composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 312 (2008) 157-162.
- [125] I. Marzouk, L. Dammak, L. Chaabane, B. Hamrouni, Optimization of Chromium (VI) Removal by Donnan Dialysis, (2013).
- [126] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: Experimental study and modelling, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 24-34.
- [127] G. Arslan, A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengelöglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr (VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 337 (2009) 224-231.
- [128] S. Nosrati, N. Jayakumar, M. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, *Desalination*, 266 (2011) 286-290.
- [129] Y.S. Dzyazko, S.L. Vasilyuk, L.M. Rozhdestvenskaya, V.N. Belyakov, N.V. Stefanyak, N. Kabay, M. Yüksel, Ö. Arar, Ü. Yüksel, Electro-deionization of Cr (VI)-Containing Solution. Part II: Chromium transport through inorganic ion-exchanger and composite ceramic membrane, *Chemical Engineering Communications*, 196 (2008) 22-38.

- [130] M. Cheryan, Ultrafiltration handbook, Technomic Publishing Co. Inc., 1986.
- [131] D. Pletcher, T.A. Davis, A first course in ion permeable membranes, The Electrochemical Consultancy, 1997.
- [132] J. Schauer, L. Brožová, Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly (1, 4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties, *Journal of Membrane Science*, 250 (2005) 151-157.
- [133] P. Zschocke, D. Quellmalz, Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone, *Journal of Membrane Science*, 22 (1985) 325-332.
- [134] C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *Journal of Membrane Science*, 120 (1996) 1-33.
- [135] K. Mauritz, A. Hopfinger, Structural properties of membrane ionomers, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, 1982, pp. 425-508.
- [136] Y. Mizutani, Structure of ion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 49 (1990) 121-144.
- [137] I. Tugas, G. Pourcelly, C. Gavach, Electrotransport of protons and chloride ions in anion exchange membranes for the recovery of acids. Part I. Equilibrium properties, *Journal of Membrane Science*, 85 (1993) 183-194.
- [138] B.J. Robbins, R. Field, S. Kolaczowski, A. Lockett, Rationalisation of the relationship between proton leakage and water flux through anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 118 (1996) 101-110.
- [139] F.G. Helfferich, Ion exchange, Courier Corporation, 1962.
- [140] L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet, (Semi-) Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes, *Journal of membrane science*, 368 (2011) 1-17.
- [141] P. Thapliyal, Interpenetrating Polymer Networks, *Composite Interfaces*, 17 (2010) 85-89.
- [142] H.L. Frisch, Interpenetrating polymer networks, *British polymer journal*, 17 (1985) 149-153.
- [143] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 1-35.
- [144] R. Nagarale, G. Gohil, V.K. Shahi, Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119 (2006) 97-130.
- [145] M. Kariduraganavar, R. Nagarale, A. Kittur, S. Kulkarni, Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications, *Desalination*, 197 (2006) 225-246.
- [146] B.-B. Li, Z.-L. Xu, F.A. Qusay, R. Li, Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile)(CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol-water solutions, *Desalination*, 193 (2006) 171-181.
- [147] J. Yu, C.H. Lee, W.H. Hong, Performances of crosslinked asymmetric poly (vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41 (2002) 693-698.
- [148] H.-M. Guan, T.-S. Chung, Z. Huang, M.L. Chng, S. Kulprathipanja, Poly (vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol-water mixture, *Journal of Membrane Science*, 268 (2006) 113-122.
- [149] M. Higa, M. Nishimura, K. Kinoshita, A. Jikihara, Characterization of cation-exchange membranes prepared from poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid), *international journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 6161-6168.
- [150] C.-E. Tsai, C. Lin, J. Rick, B.-J. Hwang, Poly (styrene sulfonic acid)/poly (vinyl alcohol) copolymers with semi-interpenetrating networks as highly sulfonated proton-conducting membranes, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 5470-5477.
- [151] J. Qiao, T. Okada, PVA-PAMPS based semi-IPNs as new type of proton-conducting membranes for low-temperature DMFC, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 10 (2007) 231.
- [152] C.-Y. Tseng, Y.-S. Ye, K.-Y. Kao, J. Joseph, W.-C. Shen, J. Rick, B.-J. Hwang, Interpenetrating network-forming sulfonated poly (vinyl alcohol) proton exchange membranes for

- direct methanol fuel cell applications, *international journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 11936-11945.
- [153] J. Qiao, J. Fu, L. Liu, Y. Liu, J. Sheng, Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly (vinyl alcohol)/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)(PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking, *international journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 4580-4589.
- [154] X. Wu, G. He, S. Gu, Z. Hu, P. Yao, Novel interpenetrating polymer network sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone)/polyacrylic acid proton exchange membranes for fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 295 (2007) 80-87.
- [155] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchère, L. Lebrun, Novel metal-complexing membrane containing poly (4-vinylpyridine) for removal of Hg (II) from aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 8588-8598.
- [156] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchère, L. Lebrun, Mercury removal from wastewater using a poly (vinylalcohol)/poly (vinylimidazole) complexing membrane, *Chemical Engineering Journal*, 164 (2010) 37-48.
- [157] L. Lebrun, F. Vallée, B. Alexandre, Q. Nguyen, Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions, *Desalination*, 207 (2007) 9-23.
- [158] H. Bessbousse, J.-F. Verchère, L. Lebrun, Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 187 (2012) 16-28.
- [159] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchère, L. Lebrun, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly (ethyleneimine) in a poly (vinyl alcohol) matrix, *Journal of Membrane Science*, 307 (2008) 249-259.
- [160] M. Nishimura, M. Higa, K. Akamine, S. Masudaya, Preparation and characterization of anion-exchange membranes with a semi-interpenetrating network structure of poly (vinyl alcohol) and poly (allyl amine), *Desalination*, 233 (2008) 157-165.
- [161] Y. Scindia, A. Pandey, A. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr (VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *Journal of membrane science*, 249 (2005) 143-152.
- [162] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) 143-150.
- [163] S. Suryanarayan, A.M. Mika, R.F. Childs, Gel-filled hollow fiber membranes for water softening, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 397-409.
- [164] S. Suryanarayan, A.M. Mika, R.F. Childs, The effect of gel layer thickness on the salt rejection performance of polyelectrolyte gel-filled nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 290 (2007) 196-206.
- [165] M. Bryjak, I. Duraj, Anion-exchange membranes for separation of borates by Donnan dialysis, *Desalination*, 310 (2013) 39-42.
- [166] D.M. Stachera, R.F. Childs, A.M. Mika, J.M. Dickson, Acid recovery using diffusion dialysis with poly (4-vinylpyridine)-filled microporous membranes, *Journal of Membrane Science*, 148 (1998) 119-127.
- [167] D.M. Stachera, R.F. Childs, Tuning the acid recovery performance of poly (4-vinylpyridine)-filled membranes by the introduction of hydrophobic groups, *Journal of Membrane Science*, 187 (2001) 213-225.
- [168] J. Wolska, K. Smolinska-Kempisty, M. Bryjak, W. Kujawski, Polypropylene membranes with the double sensitivity effect, *Journal of applied polymer science*, 132 (2015).
- [169] M. MARTINELLI, P. FROIMOWICZ, M.C.Y.M. STRUMIA, MATERIALES POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2003) 30-47.
- [170] F. van der Burgt, *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- [171] G.G. Odian, G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience New York, 2004.

- [172] J.T. Pater, G. Weickert, W.P. van Swaaij, Polymerization of liquid propylene with a 4th generation Ziegler–Natta catalyst—influence of temperature, hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 3461-3477.
- [173] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15 (1977) 641-656.
- [174] M. Matos, J.J. Sánchez, M.C. Jiménez, L. Salas, O.O. Santana, A. Gordillo, M.L. Maspoch, A.J. Müller, Propiedades Mecánicas y Comportamiento a Fractura de un Polipropileno Homopolímero comparado con un Copolímero de impacto grado comercial, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 25 (2005) 31-45.
- [175] B. Bae, B.-H. Chun, D. Kim, Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment, *Polymer*, 42 (2001) 7879-7885.
- [176] Z.-M. Liu, Z.-K. Xu, J.-Q. Wang, Q. Yang, J. Wu, P. Seta, Surface modification of microporous polypropylene membranes by the grafting of poly (γ -stearyl-l-glutamate), *European polymer journal*, 39 (2003) 2291-2299.
- [177] T. Maddanimath, I. Mulla, S. Sainkar, K. Vijayamohan, K. Shaikh, A. Patil, S. Vernekar, Humidity sensing properties of surface functionalised polyethylene and polypropylene films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81 (2002) 141-151.
- [178] L. Liang, X. Feng, L. Peurrung, V. Viswanathan, Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes, *Journal of Membrane Science*, 162 (1999) 235-246.
- [179] J. Zhou, R.F. Childs, A.M. Mika, Pore-filled nanofiltration membranes based on poly (2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) gels, *Journal of Membrane Science*, 254 (2005) 89-99.
- [180] S. Yu, I. Benzeval, A. Bowyer, J. Hubble, Preparation of pore-filled responsive membranes using dextran precipitation, *Journal of Membrane Science*, 339 (2009) 138-142.
- [181] H.-Y. Yu, Y.-J. Xie, M.-X. Hu, J.-L. Wang, S.-Y. Wang, Z.-K. Xu, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO₂ plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 254 (2005) 219-227.
- [182] H.-Y. Yu, M.-X. Hu, Z.-K. Xu, J.-L. Wang, S.-Y. Wang, Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment, *Separation and Purification Technology*, 45 (2005) 8-15.
- [183] T. Hirotsu, A. Arita, Plasma graft polymerization of N, N-dimethylaminoethyl methacrylate and water–ethanol separation by pervaporation through the grafted membranes, *Journal of applied polymer science*, 42 (1991) 3255-3261.
- [184] Y.-F. Yang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Surface hydrophilization for polypropylene microporous membranes: a facile interfacial crosslinking approach, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 372-381.
- [185] M. Gryta, Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process, *Journal of Membrane Science*, 287 (2007) 67-78.
- [186] S. Zanini, M. Müller, C. Riccardi, M. Orlandi, Polyethylene glycol grafting on polypropylene membranes for anti-fouling properties, *Plasma chemistry and plasma processing*, 27 (2007) 446-457.
- [187] Z. Xu, J. Wang, L. Shen, D. Men, Y. Xu, Microporous polypropylene hollow fiber membrane: Part I. Surface modification by the graft polymerization of acrylic acid, *Journal of Membrane Science*, 196 (2002) 221-229.
- [188] H.-Y. Yu, Z.-K. Xu, Q. Yang, M.-X. Hu, S.-Y. Wang, Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 658-665.
- [189] M.S. Kang, B. Chun, S.S. Kim, Surface modification of polypropylene membrane by low-temperature plasma treatment, *Journal of applied polymer science*, 81 (2001) 1555-1566.

- [190] J.K. Shim, H.S. Na, Y.M. Lee, H. Huh, Y.C. Nho, Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics, *Journal of Membrane Science*, 190 (2001) 215-226.
- [191] M.-X. Hu, Q. Yang, Z.-K. Xu, Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators, *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 196-205.
- [192] Y.-F. Yang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by the interfacial crosslinking of polyethylenimine, *Journal of Membrane Science*, 337 (2009) 70-80.
- [193] Z.-M. Liu, Z.-K. Xu, L.-S. Wan, J. Wu, M. Ulbricht, Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone): a facile plasma approach, *Journal of Membrane Science*, 249 (2005) 21-31.
- [194] C.-c. Wang, F.-l. Yang, L.-F. Liu, Z.-m. Fu, Y. Xue, Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes, *Journal of Membrane Science*, 345 (2009) 223-232.
- [195] Y.-F. Yang, Y. Li, Q.-L. Li, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by grafting zwitterionic polymer for anti-biofouling, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 255-264.
- [196] H. Mahmud, A. Kumar, R.M. Narbaitz, T. Matsuura, A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers, *Journal of Membrane Science*, 179 (2000) 29-41.
- [197] A.K. Pandey, A. Goswami, D. Sen, S. Mazumder, R.F. Childs, Formation and characterization of highly crosslinked anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 217 (2003) 117-130.
- [198] O. Thomas, C. Burgess, *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Elsevier, 2007.
- [199] R. Burke, R. Mavrodineanu, Acidic potassium dichromate solutions as ultraviolet absorbance standards, in: *Standardization in Spectrophotometry and Luminescence Measurements: Proceedings of a Workshop Seminar Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, November, November 19-20, 1975*, US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1976, pp. 121.
- [200] L. Toledo, B.L. Rivas, B.F. Urbano, J. Sánchez, Novel N-methyl-D-glucamine-based water-soluble polymer and its potential application in the removal of arsenic, *Separation and Purification Technology*, 103 (2013) 1-7.
- [201] Y. Tapiero, B.L. Rivas, S. Julio, Functional ion membranes supported inside microporous polypropylene membranes to transport chromium ions. Determination of mass transport coefficient, *Journal of The Chilean chemical society*, 59 (2014) 2737-2746.
- [202] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, Z. Xie, Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 969-981.
- [203] E. Büyüktuncel, S. Bektas, Ö. Genç, A. Denizli, Poly (vinylalcohol) coated/Cibacron Blue F3GA-attached polypropylene hollow fiber membranes for removal of cadmium ions from aquatic systems, *Reactive and Functional Polymers*, 47 (2001) 1-10.
- [204] B. Zhao, H. Zhao, J. Ni, Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 170-175.
- [205] A. Szymczyk, P. Fievet, J. Reggiani, J. Pagetti, Electrokinetic characterization of mixed alumina-titania-silica MF membranes by streaming potential measurements, *Desalination*, 115 (1998) 129-134.
- [206] J. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, X. Hu, A. Larbot, M. Persin, Electrokinetic characterization of the Al₂O₃ ceramic MF membrane by streaming potential measurements, *Desalination*, 235 (2009) 102-109.
- [207] H.T. Tien, A. Ottova-Leitmannova, *Planar Lipid Bilayers (BLM's) and Their Applications*,

Elsevier, 2003.

- [208] C. Yu, K. Yang, Y. Xie, Q. Fan, C.Y. Jimmy, Q. Shu, C. Wang, Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability, *Nanoscale*, 5 (2013) 2142-2151.
- [209] R.B. Seymour, C.E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Reverté, 1995.
- [210] N.G. Tsierkezos, Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K, *Journal of solution chemistry*, 36 (2007) 289-302.
- [211] S. Chevion, M.A. Roberts, M. Chevion, The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity, *Free Radical Biology and Medicine*, 28 (2000) 860-870.
- [212] H. Pu, *Polymers for PEM Fuel Cells*, Wiley, 2014.
- [213] L. Donato, A. Figoli, E. Drioli, Novel composite poly (4-vinylpyridine)/polypropylene membranes with recognition properties for (S)-naproxen, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 37 (2005) 1003-1008.
- [214] S.-J. Seo, B.-C. Kim, K.-W. Sung, J. Shim, J.-D. Jeon, K.-H. Shin, S.-H. Shin, S.-H. Yun, J.-Y. Lee, S.-H. Moon, Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications, *Journal of membrane science*, 428 (2013) 17-23.
- [215] R.-Q. Fu, J.-J. Woo, S.-J. Seo, J.-S. Lee, S.-H. Moon, Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: preparation and characterizations, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 458-466.
- [216] J. Sun Koo, N.-S. Kwak, T.S. Hwang, Synthesis and properties of an anion-exchange membrane based on vinylbenzyl chloride–styrene–ethyl methacrylate copolymers, *Journal of Membrane Science*, 423 (2012) 293-301.
- [217] R. Liu, L. Wu, J. Pan, C. Jiang, T. Xu, Diffusion dialysis membranes with semi-interpenetrating network for alkali recovery, *Journal of Membrane Science*, 451 (2014) 18-23.
- [218] N. Gizli, S. Çınarlı, M. Demircioğlu, Characterization of poly (vinylchloride)(PVC) based cation exchange membranes prepared with ionic liquid, *Separation and Purification Technology*, 97 (2012) 96-107.
- [219] F. Sun, C. Wu, Y. Wu, T. Xu, Porous BPPO-based membranes modified by multisilicon copolymer for application in diffusion dialysis, *Journal of Membrane Science*, 450 (2014) 103-110.
- [220] A. Khodabakhshi, S. Madaeni, S. Hosseini, Investigation of electrochemical and morphological properties of S-PVC based heterogeneous cation-exchange membranes modified by sodium dodecyl sulphate, *Separation and Purification Technology*, 77 (2011) 220-229.
- [221] C. Wu, J. Gu, Y. Wu, J. Luo, T. Xu, Y. Zhang, Carboxylic acid type PVA-based hybrid membranes for alkali recovery using diffusion dialysis, *Separation and Purification Technology*, 92 (2012) 21-29.
- [222] Y. Ke, P. Stroeve, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Elsevier, 2005.
- [223] A. Szymczyk, P. Fievet, J. Reggiani, J. Pagetti, Characterisation of surface properties of ceramic membranes by streaming and membrane potentials, *Journal of membrane science*, 146 (1998) 277-284.
- [224] Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon*, 41 (2003) 1057-1062.
- [225] D.H. Kim, S.-H. Moon, J. Cho, Investigation of the adsorption and transport of natural organic matter (NOM) in ion-exchange membranes, *Desalination*, 151 (2003) 11-20.
- [226] K. Hu, J.M. Dickson, Modelling of the pore structure variation with pH for pore-filled pH-sensitive poly (vinylidene fluoride)–poly (acrylic acid) membranes, *Journal of membrane science*, 321 (2008) 162-171.
- [227] A. Szymczyk, P. Fievet, B. Aoubiza, C. Simon, J. Pagetti, An application of the space charge model to the electrolyte conductivity inside a charged microporous membrane, *Journal of Membrane Science*, 161 (1999) 275-285.
- [228] J. Cohen, B. Gabriel, J. Teissie, M. Winterhalter, Transmembrane voltage sensor, *Membrane*

Science and Technology, 7 (2003) 847-886.

[229] A. Ciferri, A. Perico, Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules, John Wiley & Sons, 2012.

[230] A. Szymczyk, A. Pierre, J.C. Reggiani, J. Pagetti, Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements, Journal of membrane science, 134 (1997) 59-66.

[231] T. Chiu, A. James, Electrokinetic characterisation techniques on asymmetric microfiltration membranes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301 (2007) 281-288.

[232] P.G. Righetti, Immobilized pH gradients: theory and methodology, Elsevier, 1990.

[233] G. Geise, B. Freeman, D. Paul, Characterization of a sulfonated pentablock copolymer for desalination applications, Polymer, 51 (2010) 5815-5822.

[234] D.B. Burns, A.L. Zydney, Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes, Journal of membrane science, 172 (2000) 39-48.

[235] J. Benavente, A. Muñoz, A. Heredia, Electrokinetic characterization of isolated pepper cuticles in protonic form, Solid State Ionics, 97 (1997) 89-95.

[236] H. Li, Y. Du, X. Wu, H. Zhan, Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 242 (2004) 1-8.

[237] V.P. Hoven, V. Tangpasuthadol, Y. Angkitpaiboon, N. Vallapa, S. Kiatkamjornwong, Surface-charged chitosan: Preparation and protein adsorption, Carbohydrate polymers, 68 (2007) 44-53.

[238] B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink, Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations, Electrophoresis, 25 (2004) 187-202.

[239] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, Desalination, 95 (1994) 269-286.

[240] A. Sainbayar, J. Kim, W. Jung, Y. Lee, C. Lee, Application of surface modified polypropylene membranes to an anaerobic membrane bioreactor, Environmental technology, 22 (2001) 1035-1042.

[241] Z.-M. Liu, Z.-K. Xu, L.-S. Wan, J. Wu, M. Ulbricht, Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone): a facile plasma approach, Journal of membrane science, 249 (2005) 21-31.

[242] D.Y. Xinyuan Zhu, Hongxi Yao and Pingfang Zhu, In situ FTIR spectroscopic study of the regularity bands and partial-order melts of isotactic poly(propylene), Macromolecular Rapid Communications, 21 (2000) 354-357.

[243] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, Structure determination of organic compounds, Springer, 2000.

[244] S. Demirci, T. Caykara, Controlled grafting of cationic poly [*ar*-vinylbenzyl] trimethylammonium chloride] on hydrogen-terminated silicon substrate by surface-initiated RAFT polymerization, Reactive and Functional Polymers, 72 (2012) 588-595.

[245] S.M. Kolhe, A. Kumar, Radiation-induced grafting of vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride onto nylon-6 fabric, Radiation physics and chemistry, 76 (2007) 901-906.

[246] V.V. Khutoryanskiy, Z.S. Nurkeeva, G.A. Mun, A.D. Sergaziyev, Z. Ryskalieva, J.M. Rosiak, Polyelectrolyte complexes of soluble poly-2-[(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride and its hydrogels with poly (acrylic acid), European polymer journal, 39 (2003) 761-766.

[247] J. Sánchez, B.L. Rivas, Cationic hydrophilic polymers coupled to ultrafiltration membranes to remove chromium (VI) from aqueous solution, Desalination, 279 (2011) 338-343.

[248] N. Bıçak, H.O. Oezbelge, L. Yilmaz, B.F. Senkal, Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from *N*-glucitol-*N*-methyl-2-hydroxypropyl methacrylate, Macromolecular Chemistry and Physics, 201 (2000) 577-584.

- [249] N. Biçak, N. Bulutçu, B.F. Şenkal, M. Gazi, Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction, *Reactive and Functional Polymers*, 47 (2001) 175-184.
- [250] S. Lakard, G. Herlem, B. Lakard, B. Fahys, Theoretical study of the vibrational spectra of polyethylenimine and polypropylenimine, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 685 (2004) 83-87.
- [251] J. Jiang, D. Hua, J. Jiang, J. Tang, X. Zhu, Synthesis and property of poly (sodium 4-styrenesulfonate) grafted chitosan by nitroxide-mediated polymerization with chitosan-TEMPO macroinitiator, *Carbohydrate polymers*, 81 (2010) 358-364.
- [252] J. Xu, X. Cui, H. Wang, J. Li, S. Dong, Preparation of ultrafine poly (sodium 4-styrenesulfonate) fibres via electrospinning, *Bulletin of Materials Science*, 34 (2011) 531-533.
- [253] J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, New highly proton conductive polymer membranes poly (vinyl alcohol)-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS), *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 4414-4423.
- [254] R. Coşkun, C. Soykan, A. Delibaş, Study of free-radical copolymerization of itaconic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and their metal chelates, *European polymer journal*, 42 (2006) 625-637.
- [255] B.L. Rivas, A. Maureira, Poly (2-acrylamido glycolic acid): A water-soluble polymer with ability to interact with metal ions in homogenous phase, *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (2007) 151-154.
- [256] B.L. Rivas, B. Urbano, C. Muñoz, Metal ion sorption properties of water-insoluble resins based on sodium styrene sulfonate and different comonomers, *Polymer Bulletin*, 68 (2012) 1537-1549.
- [257] E.Y. Choi, S.H. Moon, Characterization of acrylic acid-grafted PP membranes prepared by plasma-induced graft polymerization, *Journal of applied polymer science*, 105 (2007) 2314-2320.
- [258] S.-A. Riyajan, Y. Sasithornsonti, Chemical Crosslink Degradable PVA Aqueous Solution by Potassium Persulphate, *Journal of Polymers and the Environment*, (2013) 1-7.
- [259] G. Liu, Y. Chen, H. Li, A study on sliding wear mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends, *Wear*, 256 (2004) 1088-1094.
- [260] S. Demirci, A. Celebioglu, T. Uyar, Surface modification of electrospun cellulose acetate nanofibers via RAFT polymerization for DNA adsorption, *Carbohydrate polymers*, 113 (2014) 200-207.
- [261] S. Demirci, A. Celebioglu, Z. Aytac, T. Uyar, pH-responsive nanofibers with controlled drug release properties, *Polymer Chemistry*, 5 (2014) 2050-2056.
- [262] N. Chen, L. Hong, Embedding poly (styrene sulfonic acid) into PVDF matrix—a new type of proton electrolyte membrane, *Polymer*, 45 (2004) 2403-2411.
- [263] R. Feng, C. Wang, X. Xu, F. Yang, G. Xu, T. Jiang, Highly effective antifouling performance of N-vinyl-2-pyrrolidone modified polypropylene non-woven fabric membranes by ATRP method, *Journal of membrane science*, 369 (2011) 233-242.
- [264] Z.-W. Dai, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Glycopolymer-filled microporous polypropylene membranes for pervaporation dehydration, *Journal of membrane science*, 348 (2010) 245-251.
- [265] S.A. Piletsky, H. Matuschewski, U. Schedler, A. Wilpert, E.V. Piletska, T.A. Thiele, M. Ulbricht, Surface functionalization of porous polypropylene membranes with molecularly imprinted polymers by photograft copolymerization in water, *Macromolecules*, 33 (2000) 3092-3098.
- [266] L. Liang, X. Feng, L. Peurrung, V. Viswanathan, Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes, *Journal of membrane science*, 162 (1999) 235-246.
- [267] K. Hu, J.M. Dickson, Development and characterization of poly (vinylidene fluoride)-poly (acrylic acid) pore-filled pH-sensitive membranes, *Journal of membrane science*, 301 (2007) 19-28.
- [268] M. Nasef, N. Zubir, A. Ismail, M. Khayet, K. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T. Ngah, N. Sulaiman, PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation:

preparation and transport characteristics of protons and methanol, *Journal of Membrane Science*, 268 (2006) 96-108.

[269] I.S.M. T. Maddanimath, S.R. Sainkar, K. Vijayamohan, K.I. Shaikh, Patil, S.P. Vernekar, Humidity sensing properties of surface functionalized polyethylene and polypropylene films, *Sensors and Actuators B*, 81 (2002) 141-151.

[270] Q. Yang, Z.-K. Xu, Z.-W. Dai, J.-L. Wang, M. Ulbricht, Surface modification of polypropylene microporous membranes with a novel glycopolymer, *Chemistry of materials*, 17 (2005) 3050-3058.

[271] R.-Q. Kou, Z.-K. Xu, H.-T. Deng, Z.-M. Liu, P. Seta, Y. Xu, Surface modification of microporous polypropylene membranes by plasma-induced graft polymerization of α -allyl glucoside, *Langmuir*, 19 (2003) 6869-6875.

[272] I. Krupa, A. Luyt, Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation, *Polymer degradation and stability*, 72 (2001) 505-508.

[273] J. Gersten, V. Fainberg, G. Hetsroni, Y. Shindler, Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture, *Fuel*, 79 (2000) 1679-1686.

[274] J. Golebiewski, A. Galeski, Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 3442-3447.

[275] Y. Xiong, J. Fang, Q.H. Zeng, Q.L. Liu, Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly (vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of membrane science*, 311 (2008) 319-325.

[276] J. Qiao, J. Fu, R. Lin, J. Liu, J. Ma, Poly (vinyl Alcohol)/Poly (acrylamide-Co-Diallyldimethylammonium Chloride)(PVA/PAADDA) Composite as Novel Anion-Exchange Membranes for Potential Use in Fuel Cells, *ECS Transactions*, 33 (2010) 1915-1922.

[277] J. Fang, Y. Yang, X. Lu, M. Ye, W. Li, Y. Zhang, Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 594-602.

[278] B.F. Urbano, B.L. Rivas, Synthesis, characterization, and sorption properties of water-insoluble poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-montmorillonite composite, *Polymer bulletin*, 70 (2013) 1143-1162.

[279] B. Urbano, B.L. Rivas, Poly (sodium 4-styrene sulfonate) and poly (2-acrylamidoglycolic acid) nanocomposite hydrogels: montmorillonite effect on water absorption, thermal, and rheological properties, *Polymer bulletin*, 67 (2011) 1823-1836.

[280] C.C. Torres, B.F. Urbano, C.H. Campos, B.L. Rivas, P. Reyes, Composite hydrogel based on surface modified mesoporous silica and poly [(2-acryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride], *Materials Chemistry and Physics*, 152 (2015) 69-76.

[281] B.F. Urbano, I. Villenas, B.L. Rivas, C.H. Campos, Cationic polymer-TiO₂ nanocomposite sorbent for arsenate removal, *Chemical Engineering Journal*, 268 (2015) 362-370.

[282] I. Villenas, B.L. Rivas, C. Torres, C. Campos, B.F. Urbano, Effect of functionalized trititanate nanotubes on the properties of crosslinked cationic polymer nano-composite, *Polymer International*, (2015).

[283] B.L. Rivas, M.C. del Aguirre, Water-soluble copolymers in conjunction with ultrafiltration membranes to remove arsenate ions, *Polymer bulletin*, 67 (2011) 441-453.

[284] B.L. Rivas, M.d.C. Aguirre, J. Yáñez, Synthesis and characterization of new water-soluble metal-polymer complex and its application for arsenite retention, *Journal of applied polymer science*, 111 (2009) 2720-2730.

[285] I. Korus, Heavy metals complexes of poly (sodium 4-styrenesulfonate)- thermogravimetric studies, *Polimery*, 57 (2012) 290-295.

[286] C.O. Oriakhi, I.V. Farr, M.M. Lerner, Thermal characterization of poly (styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites, *Clays and clay minerals*, 45 (1997) 194-202.

[287] S. Dubinsky, G.S. Grader, G.E. Shter, M.S. Silverstein, Thermal degradation of poly (acrylic acid) containing copper nitrate, *Polymer degradation and stability*, 86 (2004) 171-178.

- [288] V. Vetrivelvi, R.J. Santhi, Synthesis and Characterization of Poly Acrylic Acid Modified with Dihydroxy Benzene-Redox Polymer Res, *J. Chem. Sci*, 4 (2014) 1-6.
- [289] H. He, B. Adzima, M. Zhong, S. Averick, R. Koepsel, H. Murata, A. Russell, D. Luebke, A. Takahara, H. Nulwala, Multifunctional photo-crosslinked polymeric ionic hydrogel films, *Polymer Chemistry*, 5 (2014) 2824-2835.
- [290] X. Li, R. Liu, S. Wu, J. Liu, S. Cai, D. Chen, Efficient removal of boron acid by N-methyl-d-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism, *Journal of colloid and interface science*, 361 (2011) 232-237.
- [291] M. Naffakh, A.M. Díez-Pascual, Thermoplastic polymer nanocomposites based on inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes, *Inorganics*, 2 (2014) 291-312.
- [292] Z. Wenwei, Z. Xiaoguang, Y. Li, Z. Yuefang, S. Jiazhen, Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis, *Polymer*, 35 (1994) 3348-3350.
- [293] K. Abrol, G. Qazi, A.K. Ghosh, Characterization of an anion-exchange porous polypropylene hollow fiber membrane for immobilization of ABL lipase, *Journal of biotechnology*, 128 (2007) 838-848.
- [294] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching, *Journal of membrane science*, 292 (2007) 62-71.
- [295] M. El-Fray, M. Gryta, Environmental fracture of polypropylene membranes used in membrane distillation process, *Polimery*, 53 (2008) 865-870.
- [296] H.E. Miltner, N. Grossiord, K. Lu, J. Loos, C.E. Koning, B. Van Mele, Isotactic polypropylene/carbon nanotube composites prepared by latex technology. Thermal analysis of carbon nanotube-induced nucleation, *Macromolecules*, 41 (2008) 5753-5762.
- [297] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, Temperature of melting of the mesophase of isotactic polypropylene, *Macromolecules*, 42 (2009) 7275-7278.
- [298] M.F.S. Lima, M.A.Z. Vasconcellos, D. Samios, Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40 (2002) 896-903.
- [299] C. Marco, M. Gómez, G. Ellis, J. Arribas, Highly efficient nucleating additive for isotactic polypropylene studied by differential scanning calorimetry, *Journal of applied polymer science*, 84 (2002) 1669-1679.
- [300] E.R.E. A.E. English, and T. Tanaka, Polymer hydrogel phase transitions, in: Y. Tanaka (Ed.) *Experimental methods in Polymer science. Modern methods in Polymer research and technology*, 2000, pp. 561-575.
- [301] G. Denisov, G. Tishchenko, M. Bleha, L. Shataeva, Theoretical analysis of neutralization dialysis in the three-compartment membrane cell, *Journal of membrane science*, 98 (1995) 13-25.
- [302] P. Schaetzel, D. Amang, Q.T. Nguyen, Batch ion-exchange dialysis to extract nitrate from drinking water: a simplified ion transport model for the best membrane selection, *Desalination*, 164 (2004) 261-268.
- [303] J. Ramkumar, T. Mukherjee, Role of Ion exchange in permeation processes, *Talanta*, 71 (2007) 1054-1060.
- [304] X. Tongwen, H. Binglin, A RAPID METHOD TO DETERMINE DIFFUSION COEFFICIENTS OF COUNTER-IONS IN AN ION-EXCHANGE MEMBRANE, *Chinese J. of Chem. Eng.*, 5 (1997) 81-86.
- [305] A. Elmidaoui, J. Molenat, C. Gavach, Competitive diffusion of hydrochloric acid and sodium chloride through an acid dialysis membrane, *Journal of membrane science*, 55 (1991) 79-98.
- [306] S.D. Kolev, G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, R. Paimin, Mathematical modelling of membrane extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions, *Journal of membrane science*, 137 (1997) 261-269.
- [307] M. Luqman, *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.

- [308] S. Velizarov, Transport of arsenate through anion-exchange membranes in Donnan dialysis, *Journal of membrane science*, 425 (2013) 243-250.
- [309] S.G. Gholap, J.P. Jog, M.V. Badiger, Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane, *Polymer*, 45 (2004) 5863-5873.
- [310] W.M. Deen, *Analysis of Transport Phenomena (Topics in Chemical Engineering)*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [311] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review, *Water, Air, and Soil Pollution*, 200 (2009) 59-77.
- [312] D. Duranoğlu, A.W. Trochimczuk, U. Beker, Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer, *Chemical Engineering Journal*, 187 (2012) 193-202.
- [313] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 2995-2999.
- [314] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 6.—The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298.15 K, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 713-718.
- [315] I. Marzouk, L. Dammak, L. Chaabane, B. Hamrouni, Optimization of Chromium (VI) Removal by Donnan Dialysis, *American Journal of Analytical Chemistry*, 4 (2013).
- [316] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin, Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 223 (2003) 95-101.
- [317] A. Tor, Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition, *Journal of hazardous materials*, 141 (2007) 814-818.
- [318] C. Fontàs, I. Queralt, M. Hidalgo, Novel and selective procedure for Cr (VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 407-413.
- [319] W.G. Cook, R.P. Olive, Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions, *Corrosion Science*, 58 (2012) 291-298.
- [320] B. Zhao, H. Zhao, S. Dockko, J. Ni, Arsenate removal from simulated groundwater with a Donnan dialyzer, *Journal of hazardous materials*, 215 (2012) 159-165.
- [321] I.P. Santander, B.L. Rivas, B. Urbano, L. Leiton, İ.Y. İpek, M. Yüksel, N. Kabay, M. Bryjak, Removal of Cr (VI) by a chelating resin containing N-methyl-d-glucamine, *Polymer bulletin*, 71 (2014) 1813-1825.
- [322] P. Santander, B.L. Rivas, B.F. Urbano, İ.Y. İpek, G. Özkula, M. Arda, M. Yüksel, M. Bryjak, T. Kozlecki, N. Kabay, Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin, *Desalination*, 310 (2013) 102-108.
- [323] S. Sayin, F. Ozcan, M. Yilmaz, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix [4] arene immobilized onto magnetic nanoparticles, *Journal of hazardous materials*, 178 (2010) 312-319.
- [324] C. Huh, S.K. Choi, M.M. Sharma, A rheological model for pH-sensitive ionic polymer solutions for optimal mobility-control applications, *SPE*, 96914 (2005) 9-12.
- [325] P. Cañizares, Á. Pérez, J. Llanos, G. Rubio, Preliminary design and optimisation of a PEUF process for Cr (VI) removal, *Desalination*, 223 (2008) 229-237.
- [326] X. Yu, Z. Wang, J. Zhao, F. Yuan, S. Li, J. Wang, S. Wang, An Effective Method to Improve the Performance of Fixed Carrier Membrane via Incorporation of CO₂-selective Adsorptive Silica Nanoparticles, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19 (2011) 821-832.
- [327] K. Briceño, J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, J. Calvo, D. Montane, R. García-Valls, A. Hernández, F. Rodríguez-Reinoso, Characterization of Carbon Molecular Sieve Membranes Supported on Ceramic Tubes, *Adsorption Science & Technology*, 31 (2013) 233-247.
- [328] B.B. Saha, S. Jribi, S. Koyama, I.I. El-Sharkawy, Carbon dioxide adsorption isotherms on activated carbons, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 1974-1981.

- [329] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon*, 42 (2004) 1233-1242.
- [330] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [331] T. Asakura, A. Aoki, T. Date, M. Demura, T. Asanuma, High Resolution Solid State ¹³C NMR Spectroscopy of Polypropylene with Very High Syndiospecificity, *Polymer journal*, 28 (1996) 24-29.
- [332] T. Asakura, Y. Nishiyama, Y. Doi, Carbon-13 NMR chemical shift of regioirregular polypropylene, *Macromolecules*, 20 (1987) 616-620.
- [333] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds: ¹³C NMR, ¹H NMR, IR, MS, UV/VIS, *Chemical Laboratory Practice*, (1989).
- [334] T.N. Danks, R.C. Slade, J.R. Varcoe, Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 712-721.
- [335] C.K. Na, H.J. Park, Photoinduced grafting of vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride on polyester nonwoven fabric with surfactant coating and its anion-exchange properties, *Journal of applied polymer science*, 132 (2015).
- [336] R.N. Smith, M. McCormick, C.J. Barrett, L. Reven, H.W. Spiess, NMR studies of PAH/PSS polyelectrolyte multilayers adsorbed onto silica, *Macromolecules*, 37 (2004) 4830-4838.
- [337] C. Boyer, G. Boutevin, J.J. Robin, B. Boutevin, Synthesis of macromonomers of acrylic acid by telomerization: Application to the synthesis of polystyrene-g-poly (acrylic acid) copolymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007) 395-415.
- [338] T.R. Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, in, *ASTM West Conshohocken*, 1996.
- [339] J. Vaccari, *Materials handbook*, McGraw Hill Professional, 2002.
- [340] F.G. Ramos Filho, T.J.A. Mélo, M.S. Rabello, S.M. Silva, Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite, *Polymer degradation and stability*, 89 (2005) 383-392.
- [341] J. Villaluenga, M. Khayet, M. Lopez-Manchado, J. Valentin, B. Seoane, J. Mengual, Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes, *European polymer journal*, 43 (2007) 1132-1143.
- [342] Y. Tanaka, Irreversible Thermodynamics, in: Y. Tanaka (Ed.) *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2007, pp. 67-79.