

CENTRO: FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

**MEMBRANAS SOSTENIBLES DE
INTERCAMBIO ANIÓNICO PARA
APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS.
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.**

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

Alumno: Aitor Marcos Madrazo

Fecha

17/11/2017

Firma



Directora: Clara Casado Coterillo

Curso Académico: 2017-18

ÍNDICE

ABSTRACT.....	II
Key Words.....	II
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	3
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	4
2.1. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y RELLENOS CON CU	4
2.1.1. Materiales y reactivos.....	4
2.1.2. Preparación de los sólidos laminares.....	4
2.1.3. Preparación de las membranas	6
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.	7
2.2.1. Viscosidad de las disoluciones y color	7
2.2.2. Espesor, capacidad de retención de agua (WU) y capacidad de intercambio iónico (IEC).....	8
2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y contenido de agua (WC)	9
2.2.4. Conductividad.....	9
2.2.5. Permeación de vapor de agua (WVP)	9
2.2.6. Contenido de cobre. Absorción Atómica.	10
2.3. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)	10
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	13
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS	13
3.1.1. Viscosidad de las disoluciones y color.....	13
3.1.2. Espesor, capacidad de retención de agua (WU) y capacidad de intercambio iónico (IEC).....	16
3.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y contenido de agua (WC)	18
3.1.4. Conductividad.....	20
3.1.5. Permeación de vapor de agua (WVP)	23
3.1.6. Contenido de cobre. Absorción Atómica.	24
3.2 ANÁLISIS DE VARIANZA	25
4. CONCLUSIONS	28
5. NOMENCLATURA	29
6. REFERENCIAS.....	31
ANEXO I	34
ANEXO II.....	35
ANEXO III	36
ANEXO IV	37

ABSTRACT

Ion exchange membranes (IEMs) are used in many applications related with sustainable development. In particular, they are currently investigated in the conversion of CO₂ to high added value products as a way of mitigating climate change. Employing low-cost or renewable polymers, as well as non-toxic inorganic fillers in the synthesis of new membranes is also a way of improving the sustainability of the process. In this work, ion exchange membranes based on a polymeric blend of chitosan and poly(vinyl) alcohol were prepared. We have characterized the most relevant properties related to the behavior of IEMs in an electrochemical device: ion exchange capacity (IEC), conductivity, and some hydrophilic properties by the water uptake (WU) and the water vapor permeability (WVP). We have studied the influence of adding different loads of diverse fillers containing copper, as this metal is the main catalyst for the electro-reduction of CO₂ to CH₄: unsupported Cu nanoparticles, Cu-exchanged nanoporous layered titanosilicate AM-4 and stannosilicate UZAR-S3, and zeolites Y, MOR and BEA, in order to facilitate the membrane fabrication process and the mechanical stability of the resulting membranes. Every property characterized was compared with the results given by a commercial membrane, the FAA-3 from Fumatech GmbH. The results of the characterization showed that the best-prepared IEM was the one containing 10 % wt. of Cu-AM4. In addition, an analysis of variance was performed to explain the effects of the type of filler and the load applied to the physico-chemical properties studied. This analysis determined that the electrochemical properties of the membranes are noticeably affected by both the type and load of filler, but the hydrophilic properties are more influenced by the polymers. Viscosity and porosity of the membrane have more significant effects in the water sorption and transport properties.

Key Words

Ion exchange membranes, renewable and economic polymers, copper based fillers, ANOVA.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN

En la actualidad, el ser humano se enfrenta al difícil desafío de mantener los niveles de producción que han permitido alcanzar los estándares actuales de calidad de vida, pero sin comprometer el equilibrio medioambiental, amenazado por los 9 Límites del Planeta (Stockholm Resilience Centre (2017)), ni ahondar en las desigualdades sociales y económicas que se dan a lo largo del mundo. Esto solo es posible aplicando las pautas del desarrollo sostenible. La ingeniería química tiene la posibilidad de ejercer un papel fundamental en dicho desarrollo (European Federation of Chemical Engineering (2017)).

Surge de esta forma la necesidad de un producto esencial, con aplicaciones de gran interés en la industria química de procesos como son la producción de energía limpia mediante celdas de combustible, o la desalación de agua salobre mediante electrodiálisis que permita el acceso al agua en zonas de difícil abastecimiento: las membranas de intercambio iónico, IEM por sus siglas en inglés.

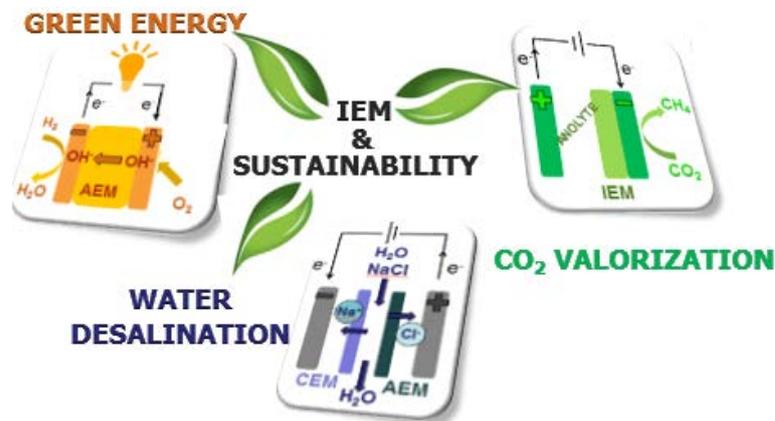


Figura 1. Representación de algunas de las aplicaciones de las IEM.

Centrándonos en el reciente desarrollo de procesos electroquímicos para la conversión de las emisiones de CO₂ en productos de valor añadido como hidrocarburos o ácido fórmico, dependiendo del catalizador empleado (Albo y cols. (2015); Del Castillo y cols (2015)), otra potencial aplicación de las IEMs es la valorización de CO₂. Ma y cols. (2016) enumeran ciertos metales que han demostrado poseer propiedades catalíticas en la electro-reducción de CO₂, siendo el cobre el principal cuando el producto deseado es un hidrocarburo como el metano CH₄. Merino-García y cols. (2016) expresan por otro lado la importancia de las IEMs en este proceso electroquímico, puesto que evitan la re-oxidación de los productos y facilitan su separación. También definen distintas configuraciones de reactor en las que la membrana viene acoplada al electrodo, conformado por un colector de corriente y la capa catalítica, dando lugar a un ensamblaje membrana-electrodo, MEA por sus siglas en inglés, y que en general precisan de un electrolito líquido.

Las IEMs son un tipo de membranas cuyos componentes presentan grupos funcionales cargados positiva o negativamente, capaces de interactuar selectivamente con los iones de carga opuesta (Ran y cols. (2017)). Por tanto, existen dos tipos principalmente: membranas de intercambio catiónico (CEM) y membranas de intercambio aniónico

(AEM). Las ventajas del segundo tipo frente al primero, que en su mayoría se deben a la posibilidad de emplear medios alcalinos en lugar de ácidos, son las siguientes:

- El coste de las membranas es menor
- Se evita la necesidad de emplear metales preciados como catalizadores.
- Algunas reacciones son más favorables en medios alcalinos que en medios ácidos.
- Se reduce el fenómeno de crossover y la formación de carbonatos.
- El medio alcalino es menos corrosivo, lo que disminuye riesgos, además de rebajar el coste de los electrodos.

Sin embargo, las AEMs presentan una menor resistencia mecánica, lo que limita su durabilidad. Además, la conductividad aniónica y la capacidad de intercambio iónico (IEC en sus siglas en inglés) no alcanzan los niveles de las CEMs comerciales. Estas limitaciones, junto a la complicada gestión del transporte del agua, hacen cobrar relevancia a la búsqueda de nuevos materiales para preparar AEMs que permitan mejorar sus propiedades (Deng y cols. (2016)). Recientemente, las AEMs han presentado mejor eficacia energética que las CEMs en la electrólisis de CO₂ (Ma y cols. (2016)) dando lugar a nuevos desarrollos para mejorar su funcionamiento electroquímico (Kutz y cols. (2017)).

En aras de la sostenibilidad, tiene especial interés el estudio de polímeros de bajo coste y renovables en contraposición a los materiales costosos y, en algunos casos, tóxicos de las membranas comerciales, como es el caso del tetrafluoretileno, monómero que conforma el Nafion[®], y sus grupos funcionales sulfónicos. Ma y cols. (2016) plantean una alternativa económica y procedente de una fuente renovable: el quitosano (CS). Es un biopolímero derivado de la quitina, que se puede obtener del exoesqueleto de los crustáceos (Krajewska (2001)). El CS presenta grupos aminos capaces de cargarse positivamente, lo que le confiere un carácter potencial de intercambio aniónico. Sin embargo, no ofrece una conductividad que alcance los requisitos de comercialización, que para las AEMs se sitúa en 1 mS/cm, (García-Cruz y cols. (2015)). Además, sus propiedades mecánicas no proporcionan al material una elevada resistencia.

Empleando un segundo componente en la matriz polimérica que interactúe con el CS, se puede preparar membranas más resistentes. Higa y cols. (2013) recuerdan que el poli(vinil) alcohol (PVA) es uno de los polímeros más populares en la fabricación de matrices de membranas, y muy estudiado en aplicaciones electroquímicas (Maiti y cols. (2012)), debido a su carácter semicristalino que le confiere una gran capacidad de formar enlaces moleculares con otros polímeros como el CS, en un fenómeno conocido como *blending* en inglés (Hyder y Chen (2009)).

Por otro lado, tal y como explican García-Cruz y cols. (2016), dadas las limitaciones físico-químicas de las membranas basadas en CS, se ha estudiado en gran medida su preparación incluyendo pequeñas cantidades de algún tipo de relleno que mejore tanto sus propiedades mecánicas como su conductividad, IEC, o transporte de agua e iones, dando lugar a membranas de matriz mixta (MMM).

Además de proveer mejores condiciones físico-químicas, el material de relleno de las MMMs puede conferir otras características a la membrana. La adición de nanopartículas metálicas de Cu puede influir en la conductividad e IEC de las membranas, pero no mejora su resistencia mecánica. De los distintos tipos de rellenos inorgánicos que introduce Kickelbick (2003), las zeolitas presentan capacidad de intercambio iónico que

las hace buenos soportes para catalizadores metálicos (Stephenson y Dryfe (2007)), y los materiales laminares aportan nuevas propiedades catalíticas, biocidas o de barrera selectiva (Pérez-Carvajal y cols. (2012)).

Por tanto, combinar la función de barrera selectiva que ofrece la IEM con la función catalítica de la electro-reducción de CO₂ mediante la adición de Cu, puede llevar al desarrollo de membranas que conformen MEAs más simples y con el catalizador fijado en su matriz polimérica. Las ventajas que ofrecerían este tipo de membranas son principalmente la posibilidad de eliminar la capa extra del electrodo sobre la que se coloca el catalizador, que en el trabajo de Merino-García y cols. (2016) es una muestra de papel de carbono (Toray Inc.), que supone una barrera más para el transporte de materia, evitar la pérdida de material catalítico, mejorar la conductividad y el IEC de la membrana y sustituir el electrolito líquido por una membrana polielectrolita sólida, aumentando la durabilidad del sistema (García-Cruz y cols. (2016)).

1.2. OBJETIVOS

Este trabajo se centra en la preparación y caracterización físico-química de AEMs compuestas por una mezcla polimérica de CS y PVA, con distintos rellenos basados en Cu, que es el catalizador preferente para la electro-reducción de CO₂ a CH₄. El estudio de tres materiales diversos como relleno en cantidades variables tiene como objetivo determinar las mejores condiciones para la preparación de estas membranas. Con el objeto de analizar la influencia del tipo de relleno y de su carga en las propiedades de las membranas, se ha llevado a cabo un Análisis de Varianza (ANOVA).

La caracterización comprende un estudio de las propiedades hidrófilas de las membranas y la relación de estas con las propiedades de mayor relevancia para su comportamiento en un reactor electroquímico: conductividad, IEC y transporte de agua. Asimismo, se han comparado los resultados de las membranas desarrolladas con los de una membrana comercial, la FAA-3 de Fumatech[®].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y RELLENOS CON CU

2.1.1. Materiales y reactivos

Los polímeros usados en este estudio para la preparación de membranas fueron CS, quitosano (en polvo) con un peso molecular entre 310.000 y 375.000 y un grado de desacetilación del 75 % (obtenido de Sigma Aldrich, España) y PVA, poli(vinil) alcohol (polvo) con un peso molecular de 85.000-124.000, 99+ % hidrolizado (Sigma Aldrich, España).

Se emplearon tres tipos de materiales como relleno en las MMM:

- Nanopartículas de cobre, con tamaño de partícula de 60-80 nm (Sigma Aldrich, España).
- Sólidos laminares microporosos sintetizados en el laboratorio, el titano-silicato AM-4 y el estaño-silicato UZAR-S3, intercambiados con Cu^{2+} .
- Zeolitas con capacidad de intercambio iónico suministradas por la Universidad de Zaragoza, España: zeolita Y (Y), mordenita (MOR) y zeolita beta (BEA), tras un intercambio con Cu.

Para las síntesis de los materiales laminares, los reactivos empleados fueron: una disolución de silicato de sodio (2 wt. % SiO_2 , 8 wt. % Na_2O , Merck), además de óxido de titanio (IV), anatasa (Sigma Aldrich, España) en la síntesis de AM-4 y cloruro de estaño (II) di-hidratado (Sigma Aldrich, España) en la síntesis de UZAR-S3. El resto de productos químicos utilizados fueron ácido acético (glacial), ácido clorhídrico (37 %) e hidróxido de sodio (pastillas), todos ellos suministrados por PANREAC. Se empleó agua ultrapura (18,2 M Ω) destilada en la Universidad de Cantabria, España.

2.1.2. Preparación de los sólidos laminares

La síntesis de los materiales nanoporosos laminares usados como soporte del catalizador ha sido realizada según el método resumido en la tesis de Beatriz Murillo.

Síntesis AM-4

La síntesis de AM-4 se realizó mediante el método de sembrado, para el cual se preparó una disolución de silicato de sodio en medio alcalino, con 10,05 g de solución Na_2SiO_3 , 1,42 g de NaOH y 6,54 mL de agua ultra pura. Se añadieron 0,77 g de anatasa (TiO_2), dando una mezcla tipo gel de pH cercano a 12,1. Se añadieron 0,08 g (0,45 % de la masa total de la mezcla) de AM-4 previamente sintetizado como semilla para favorecer la cristalización. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora. Finalmente, se vertió en el recipiente de teflón de un autoclave con 35 mL de capacidad y se calentó en una estufa a 230 °C durante 6 horas. La cantidad típica de AM-4 obtenida es de 2 g.

Síntesis de UZAR-S3

Para la síntesis de UZAR-S3, se preparó una nueva disolución con 10,05 g de solución Na_2SiO_3 , 1,42 g de NaOH y 6,54 mL de agua ultra pura, a la que se añadieron 2,41 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se agitó a temperatura ambiente durante 90 minutos. El pH resultante fue

de 12,1. La mezcla reaccionó en un autoclave a 230 °C durante 96 horas. La cantidad típica de UZAR-S3 obtenida es de 4 g.

En ambas síntesis, el sólido formado en el autoclave se lavó y filtró repetidas veces con 50 ml de agua ultra pura. Posteriormente se secó en la estufa a 70 °C.

En las Figura 2 y 3 se muestra una comparación de los análisis de Difracción de Rayos X (XRD) realizados por separado a una muestra de silicato laminar de un trabajo previo, una muestra del mismo silicato sintetizado para este estudio y una muestra del material tras el proceso de intercambio iónico con Cu^{2+} , con el objeto de comprobar la bondad de la síntesis y los posibles cambios estructurales ocasionados por el intercambio iónico.

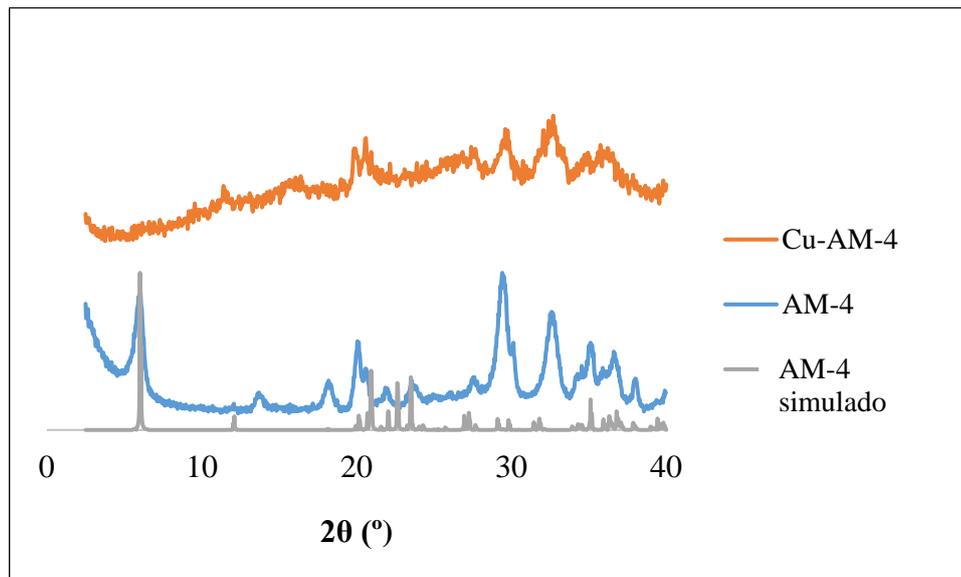


Figura 2. Resultados del análisis XRD de las tres muestras de AM-4.

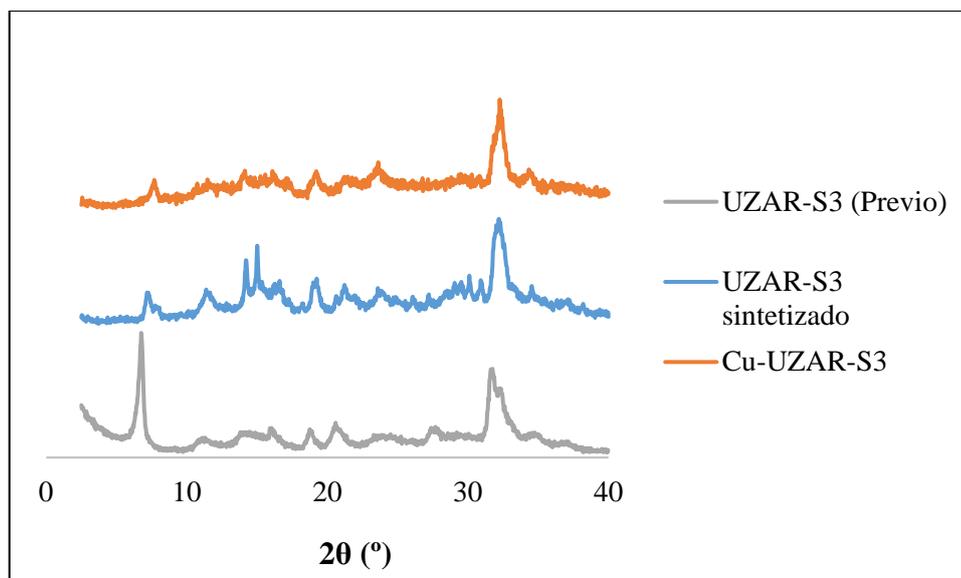


Figura 3. Resultados del análisis XRD de las tres muestras de UZAR-S3.

A excepción del primero de los picos, que presenta una intensidad mucho menor en el material sintetizado frente a la muestra del estudio previo, el resto coincide a lo largo de

los distintos ángulos de difracción. La diferencia puede ser debida a las diferencias entre los equipos de medida.

Intercambio de Cu

Al igual que en el trabajo de Pérez-Carvajal y cols. (2012), la inclusión de Cu en la estructura de los silicatos laminares sintetizados se realizó mediante un proceso de intercambio iónico, por el cual parte de los iones Na^+ del material fueron sustituidos por iones Cu^{2+} . Para ello, se preparó una disolución acuosa de 50 mL de nitrato de cobre (II), con una concentración de 10 mM. En un vaso de precipitados se añadieron 0,5 g del silicato laminar a la disolución y se agitó. El proceso de intercambio iónico se realizó en 30 minutos, y se controló midiendo el pH de la mezcla cada 10 segundos; cuando el valor se estabilizó el intercambio iónico alcanzó su equilibrio. Se apreció un cambio del color blanco del sólido sintetizado al azul tras el intercambio iónico. El material obtenido se lavó y se recuperó de la disolución mediante un proceso de centrifugado a 9500 rpm durante 10 minutos. El producto final, polvo de color azul, se secó a 90 °C.

En ambos casos el pH se estabilizó al minuto prácticamente, por lo que se redujo el tiempo de agitado a los 10 minutos para disminuir el riesgo de disolución del material, pero asegurando que alcanzase el equilibrio. El pH medido durante el proceso se muestra en la Figura 4.

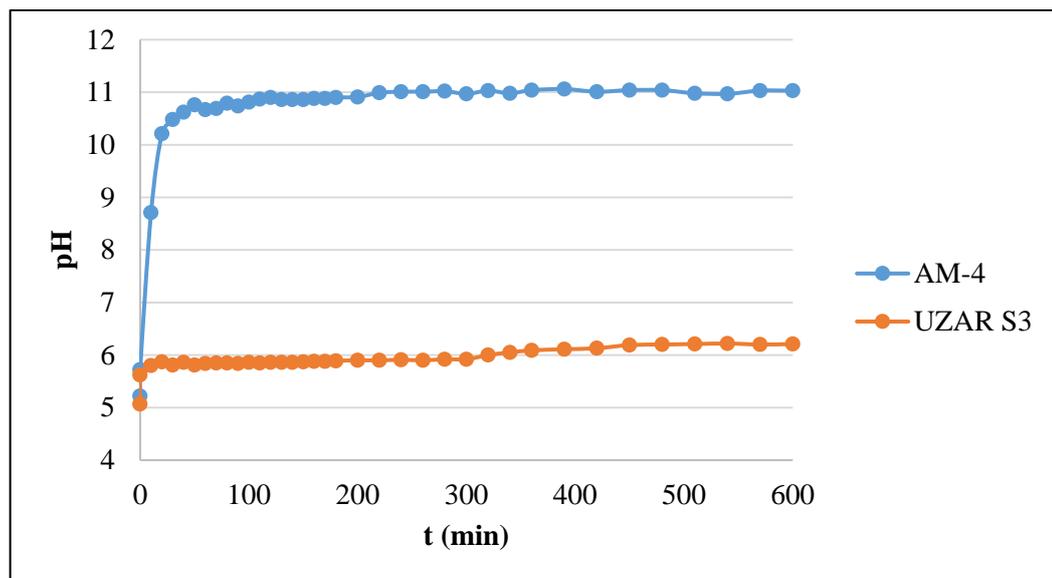


Figura 4. Incremento del pH de la disolución de nitrato de Cu (II) durante el intercambio iónico.

La diferencia en el pH final tras el proceso con el AM-4 y con el UZAR S3 indica que el intercambio iónico fue más intenso con el primer silicato.

2.1.3. Preparación de las membranas

Primeramente, se prepararon las disoluciones de ambos polímeros. La disolución de CS 1 % en peso se preparó disolviendo el polvo en una solución acuosa de ácido acético 2 % en peso, agitando durante 24 h a temperatura ambiente. El PVA se disolvió en agua ultra pura agitando durante 24 h a 85°C, dando una disolución de 4 % en peso. Las soluciones poliméricas se filtraron a vacío para evitar impurezas en las membranas.

Se tomaron las cantidades apropiadas de ambas disoluciones para que la matriz de la membrana CS-PVA presentase una composición del 50 % en peso de cada polímero. Se agitó la mezcla polimérica durante 24 horas para asegurar su homogeneidad. Las MMM se prepararon al añadir distintas cargas de los diversos rellenos a la mezcla polimérica homogénea. Las cargas fueron del 5 % y 10 % en peso con respecto a la cantidad de polímero total. Los tres tipos de relleno (nanopartículas de Cu, silicatos laminares y zeolitas con Cu) se dispersaron en aproximadamente 2 mL de agua ultra pura previamente. La mezcla polímero-relleno se agitó durante 24 h. Se realizó una desgasificación de la mezcla en un baño de ultrasonidos para evitar la formación de burbujas de aire en la membrana. El *casting* de la membrana sin relleno se realizó sobre una placa de vidrio lisa y limpia empleando una cuchilla doctor blade con una apertura de 0,150 mm como en estudios previos (García-Cruz y cols. (2016)). Debido al notable descenso de la viscosidad de la mezcla polimérica con la adición de las nanopartículas de Cu, el casting de las MMM se realizó en una placa Petri de 12 x 12 cm. Se colocaron las membranas en una campana de extracción para su secado. Una vez evaporado el disolvente, y tras tomar tres muestras de la membrana para su caracterización, se realizó un post-tratamiento bañando la membrana en una solución de NaOH 1M para activarla.

En la Tabla 1 se enumeran todas las membranas preparadas, clasificándolas según el tipo y la carga de relleno. La nomenclatura empleada es XCu-Y/CS-PVA, donde Y es el tipo de relleno empleado como soporte inorgánico del catalizador y X el contenido en % en peso.

Tabla 1. Lista de las composiciones de las membranas preparadas y caracterizadas.

Clasificación	Nombre	Tipo de relleno	Carga del relleno (% en peso)
Polimérica	CS-PVA	-	-
NPs	5Cu/CS-PVA	Nanopartículas Cu	5
	10Cu/CS-PVA	Nanopartículas Cu	10
Silicatos laminares	5Cu-UZAR-S3/CS-PVA	UZAR-S3 con Cu	5
	10Cu-UZAR-S3/CS-PVA	UZAR-S3 con Cu	10
	5Cu-AM-4/CS-PVA	AM-4 con Cu	5
	10Cu-AM-4/CS-PVA	AM-4 con Cu	10
Zeolitas	5Cu-Y/CS-PVA	Zeolita Y con Cu	5
	10Cu-Y/CS-PVA	Zeolita Y con Cu	10
	5Cu-MOR/CS-PVA	Mordenita con Cu	5
	10Cu-MOR/CS-PVA	Mordenita con Cu	10
	5Cu-BEA/CS-PVA	Zeolita Beta con Cu	5
	10Cu-BEA/CS-PVA	Zeolita Beta con Cu	10

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

2.2.1. Viscosidad de las disoluciones y color

La viscosidad de las disoluciones se midió con un viscosímetro Fungilab (España) tras agitar durante 24 h a 25°C.

Además, se anotaron los cambios en el color de las disoluciones poliméricas con la adición de los distintos rellenos, así como el de las membranas antes y después de la activación con sosa.

2.2.2. Espesor, capacidad de retención de agua (WU) y capacidad de intercambio iónico (IEC)

Con la membrana seca tras la evaporación del disolvente, se tomaron tres muestras distintas y se midieron sus respectivos espesores empleando un micrómetro digital IP-65 con una precisión de 0,001 mm (Mitutoyo Corp., Japón).

$$WU (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \cdot 100 \quad (1)$$

La capacidad de absorción de agua se calculó mediante la Ecuación (1), para lo cual se pesaron las tres porciones en estado seco y en estado húmedo. Para obtener el peso húmedo se bañaron las muestras en agua desionizada durante 24 h a temperatura ambiente. El exceso de agua superficial se eliminó con papel de secado. Tanto el peso seco como el húmedo se midieron en una balanza electrónica con una precisión de 0,001g.

Este método es el habitual para la obtención del WU, como demuestran los trabajos de Geisey cols. (2013), Kikhavani y cols. (2014), y García-Cruz y cols. (2015) entre otros. Sin embargo, Higa y cols. (2013) emplean una ecuación que introduce la influencia del PVA en dicha propiedad, y dado que el CS es el polímero funcional de la mezcla y altamente hidrófilo, resulta interesante conocer el WU de las membranas corrigiendo el efecto del polímero estructural de la matriz, para lo cual se empleó la Ecuación (2).

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\frac{W_{wet} - W_{dry}}{1.0} + \frac{W_{dry}}{1.3}} \cdot 100 \quad (2)$$

En este caso se utilizan las mismas medidas de los pesos húmedo y seco, añadiendo el término de la densidad del agua (1.0) y del PVA (1.3) al cálculo del WU.

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se determinó por medio de una valoración ácido-base, método tomado de la literatura. Se sumergieron las tres muestras en la solución NaOH 1M durante 1 h para activarlas con OH⁻ a través de un intercambio iónico. Posteriormente se lavó cada muestra exhaustivamente con agua ultra pura para eliminar los excesos de álcali superficiales. Se realizó un proceso de intercambio iónico sumergiendo las muestras durante 24 h en una solución de HCl 0,01M, por el cual parte de los aniones OH⁻ fueron sustituidos por Cl⁻. La disolución resultante se valoró con una solución de NaOH 0,01M previamente estandarizada con hidrogenoftalato de potasio, empleando fenolftaleína como indicador. El IEC se obtuvo mediante la ecuación:

$$IEC (mmol/g) = \frac{(V_{NaOH_i} - V_{NaOH_f}) \cdot C_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (3)$$

Donde V_{NaOH_i} y V_{NaOH_f} son los mL de solución NaOH utilizados en la valoración de la solución HCl 0,01 M y en la valoración de la solución resultante tras el intercambio

iónico, respectivamente; C_{NaOH} es la concentración molar de la solución empleada en la valoración y W_{dry} es el peso seco de la muestra de membrana.

2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y contenido de agua (WC)

La estabilidad térmica de los materiales de las membranas se determinó mediante un análisis termogravimétrico (DTA-TGA) empleando una termo balanza (DTG- 60H, Shimadzu, Japón) en aire. Se tomaron muestras de cada trozo de membrana de entre 2-5 mg y se colocaron sobre un crisol de alúmina. El crisol de referencia se dejó vacío. Las muestras se calentaron hasta 650 °C con una tasa de 10 °C/min.

A partir de las curvas de TGA se ha establecido el contenido de agua ligado a la matriz polimérica de la membrana, expresado en porcentaje sobre la masa total. Se tomaron dos valores de masa de cada curva m_1 y m_2 , correspondientes a las temperaturas T_1 y T_2 (rango de temperaturas en el que se aprecia un cambio de masa considerable, entre 119 y la temperatura de descomposición) y se empleó la ecuación de Franck-Lacaze y cols. (2009):

$$WC(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \quad (4)$$

Para cada membrana se realizaron tres TGA para eliminar riesgos de errores experimentales en el análisis.

2.2.4. Conductividad

La conductividad aniónica de las membranas se midió en la Universidad de Alicante, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), como indican García-Cruz, y cols. (2016), en un potenciostato microAutolab. Las membranas se colocaron entre los electrodos de acero con un área de 1,13 cm². El método consiste en aplicar un potencial a la celda EIS y medir la corriente generada a distintas frecuencias, lo que permite obtener la serie de impedancias a cada frecuencia y, en última instancia, la resistencia de la membrana. El potencial aplicado fue de 10 mV y el rango de frecuencias de 1 MHz a 100 Hz. Los experimentos se realizaron a una temperatura controlada de 25 ± 3 °C. Previamente a los experimentos, las membranas se activaron de nuevo en una solución 1M de NaOH durante 24 h, y posteriormente lavadas con agua ultrapura en abundancia. La conductividad iónica se calculó mediante la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{Ra} \quad (5)$$

Donde L es la distancia entre los electrodos (cm), a el área de la membrana expuesta al campo eléctrico (cm²) y R la resistencia de la membrana (Ω).

2.2.5. Permeación de vapor de agua (WVP)

La permeabilidad de las membranas para el agua se ha medido mediante el método ASTM E96-05 modificado por McHugh y cols. (1993), ampliamente empleado en la bibliografía. Entre muchos otros autores, Hosseini y cols. (2016) describen el método de la siguiente forma. Se aplicaron dos copas de vidrio con un diámetro de 39 mm de diámetro, sellando

las muestras de membrana entre las aberturas de cada copa y se colocaron 6 mL de agua destilada en una de ellas, equivalente a las condiciones de 100% humedad relativa. El sistema de permeación se colocó en un desecador, de tal forma que el agua transportada a través de la membrana desde la copa superior hacia la inferior fuese absorbida por el desecante (gel de sílice). La cantidad de agua transportada se controló a través de la pérdida de peso del sistema, medida cada 2 h durante 10 h. Se representó esta pérdida de peso con el tiempo para obtener la pendiente. La WVP se calculó mediante la Ecuación (6):

$$WVP = \frac{WVTR \cdot e}{\Delta P} \quad (6)$$

Donde WVTR es la tasa de transporte de vapor de agua (g/h m^2), que se obtiene de la pendiente de la recta dividida entre el área de membrana expuesta al transporte de agua, e es el espesor de la membrana (mm) y ΔP es la diferencia de presión de vapor (kPa) entre los dos lados de la membrana. Al considerar un 100% de humedad relativa en el lado que contiene el agua y un 0% en el otro, la diferencia de presión de vapor entre ambos lados de la membrana es 2,337 kPa.

2.2.6. Contenido de cobre. Absorción Atómica.

La cantidad de Cu de las membranas con nanopartículas se corresponde con la carga de relleno incluido en la matriz polimérica. Para determinar el contenido de Cu de las membranas con sólidos laminares y con zeolitas se han realizado medidas de absorción atómica. Se pesó una muestra seca de cada membrana y se disolvió en agua regia (1 mL HNO_3 concentrado en 3 mL HCl), diluyendo hasta 100 y 125 mL de disolución en agua.

Se empleó un equipo AA3110 Perkin Elmer para medir la absorbancia de las disoluciones. Se prepararon cuatro disoluciones de 1, 2, 4 y 5 ppm del patrón de Cu para obtener la curva de calibrado Absorbancia-Concentración. En algunos casos hubo que diluir la disolución a caracterizar debido a que el valor de la absorbancia medido superaba el límite que ofrecían los distintos patrones. En estos casos se anotó la dilución realizada para calcular la concentración de la solución inicial.

2.3. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

Mediante este análisis estadístico, se pretende determinar si es significativo el efecto de las variables del proceso de preparación de membranas en las propiedades físico-químicas estudiadas. Las dos variables o factores independientes que se han considerado son el tipo de relleno soporte incluido en la matriz polimérica y su cantidad con respecto a la masa total de la membrana. Con el mismo análisis se ha establecido también si el efecto de la interacción entre ambas variables es significativo con un nivel de confianza $p < 0,05$.

El desarrollo del modelo es el siguiente. A las dos variables independientes se las ha llamado A (tipo de relleno) y B (carga de relleno). Las dos variables son fijas y sus niveles son J y K, respectivamente.

- J = 6 (Nanopartículas de Cu, Cu-UZAR-S3, Cu-AM-4, Cu-Y, Cu-MOR y Cu-BEA).
- K = 2 (5 % y 10 % en masa).

De esta forma, para el ANOVA al IEC tenemos tres muestras para cada nivel, con un total de $N = 36$ valores, como se indica en la Tabla 2, a modo de ejemplo. La distribución de los datos es similar para el WU.

Tabla 2. Estructura de los datos para el ANOVA del IEC.

		A					
		NPs (1)	Cu-UZARS3 (2)	Cu-AM4 (3)	Cu-ZeoY (4)	Cu-MOR (5)	Cu-ZeoBeta (6)
B	5 %	IEC _{1,1,5}	IEC _{1,2,5}	IEC _{1,3,5}	IEC _{1,4,5}	IEC _{1,5,5}	IEC _{1,6,5}
		IEC _{2,1,5}	IEC _{2,2,5}	IEC _{2,3,5}	IEC _{2,4,5}	IEC _{2,5,5}	IEC _{2,6,5}
		IEC _{3,1,5}	IEC _{3,2,5}	IEC _{3,3,5}	IEC _{3,4,5}	IEC _{3,5,5}	IEC _{3,6,5}
	10 %	IEC _{1,1,10}	IEC _{1,2,10}	IEC _{1,3,10}	IEC _{1,4,10}	IEC _{1,5,10}	IEC _{1,6,10}
		IEC _{2,1,10}	IEC _{2,2,10}	IEC _{2,3,10}	IEC _{2,4,10}	IEC _{2,5,10}	IEC _{2,6,10}
		IEC _{3,1,10}	IEC _{3,2,10}	IEC _{3,3,10}	IEC _{3,4,10}	IEC _{3,5,10}	IEC _{3,6,10}

Para la conductividad el factor A solo presenta 3 niveles, puesto que no tenemos aún datos de las membranas con zeolitas intercambiadas con Cu.

No se ha incluido en el análisis a la membrana polimérica porque se generaría un modelo jerarquizado, en el que no habría valores de la propiedad caracterizada en todos los niveles de ambos factores. Por ejemplo, no habría valor de IEC para la variable $A = \text{sin relleno}$ y la variable $B = 5 \%$. Al incluir solo las membranas con relleno, tenemos un modelo equilibrado, con el inconveniente de no analizar el efecto de no incluir relleno alguno.

El modelo matemático para este sistema es:

$$Y_{jk} = \mu + A_j + B_k + (AB)_{jk} + \epsilon_{jk} \quad (7)$$

Donde Y_{jk} representa el conjunto de valores posibles de la variable dependiente (una de las propiedades caracterizadas), j y k son cada uno de los posibles niveles de los factores A y B respectivamente, μ es la media general, A_j es el efecto aditivo del factor A en el nivel j , B_k es el efecto aditivo del factor B en el nivel k , $(AB)_{jk}$ es el efecto de la interacción entre los dos factores y ϵ_{jk} es el error del modelo.

El ANOVA parte de dos hipótesis para los efectos de cada factor. Por un lado, la hipótesis nula:

- $H_{0(A)}: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_6$
- $H_{0(B)}: \mu_5 = \mu_{10}$

Esta hipótesis establece que las medias de cada nivel son iguales, y que por tanto no hay efectos del factor en la variable de pendiente ($A_1 = A_2 = \dots = A_6 = 0$; $B_5 = B_{10} = 0$). Por otro lado, la alternativa:

- $H_{1(A)}: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_6$
- $H_{1(B)}: \mu_5 \neq \mu_{10}$

Según esta hipótesis las medias de cada nivel son diferentes porque existe un efecto de la variable independiente en la propiedad estudiada.

De forma análoga se enuncia un par de hipótesis (nula y alternativa) para la interacción entre los factores. Se deben evaluar los tres pares de hipótesis por separado, puesto que puede ser significativo el efecto de uno de los factores y el del otro no, o no haber interacción, etc.

Para evaluar las hipótesis, se necesita obtener una serie de estadísticos para cada factor y para la interacción, que llevan a la obtención del estadístico F y de su valor crítico.

Tabla 3. Resumen de los estadísticos del ANOVA.

Origen de las variaciones	Suma de Cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Promedio de los cuadrados (MC)	F
Factor A	SCA	J-1	SCA/GLA	MCA/MCE
Factor B	SCB	K-1	SCB/GLB	MCB/MCE
Interacción	SCAB	(J-1)(K-1)	SCAB/GLAB	MCAB/MCE
Error	SCE	N-JK	SCE/GLE	
Total	SCT	N-1	SCT/GLT	

La obtención de estos estadísticos y del valor crítico de F, para un nivel de confianza del 95 % ($\alpha = 0,05$), se ha realizado mediante la herramienta correspondiente de EXCEL. Para las propiedades IEC, WU y conductividad se utilizó la herramienta de “análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo”, tomando en los dos primeros casos los resultados de las tres distintas muestras caracterizadas, y en el caso de la conductividad, se tomaron los valores de las distintas muestras analizadas en la Universidad de Alicante. Debido a que solo poseemos una medida del WVP, para el ANOVA de esta propiedad se ha empleado la herramienta “análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo”.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

3.1.1. Viscosidad de las disoluciones y color

La importancia de la viscosidad de la disolución polimérica radica en que su valor facilitará la fabricación y manipulación de las membranas, por ejemplo, realizando el *casting* de una forma u otra. El método empleado inicialmente para la membrana sin relleno requiere que la disolución presente una viscosidad suficientemente elevada para que al verterla sobre la placa de vidrio no desborde antes de pasar la cuchilla *doctor blade*. En la Tabla 4 se indican las viscosidades de cada disolución. El notable descenso de la viscosidad al añadir las nanopartículas de Cu a la disolución polimérica impide realizar el casting con la cuchilla *doctor blade*, haciendo necesaria la utilización de placas Petri 12 x 12 cm para evitar los derrames.

Tabla 4. Valores de la viscosidad de las disoluciones y cambios en el color disolución-membrana.

Membrana	Viscosidad (mPa · s)	Color disolución	Color membrana seca
CS-PVA	223	Transparente/ amarillento	Transparente
5Cu/CS-PVA	7,8	Gris/Verde	Azul oscuro
10Cu/CS-PVA	4,5	Gris/Verde	Verde
5Cu-UZAR-S3/CS-PVA	119,6	Azul claro	Azul claro
10Cu-UZAR-S3/CS-PVA	114,1	Azul claro	Azul claro
5Cu-AM-4/CS-PVA	126,2	Azul claro	Azul claro
10Cu-AM-4/CS-PVA	123	Azul claro	Azul claro
5Cu-Y/CS-PVA	117,3	Blanco	Transparente
10Cu-Y/CS-PVA	110,1	Blanco	Transparente
5Cu-MOR/CS-PVA	115,7	Blanco	Transparente
10Cu-MOR/CS-PVA	111,3	Blanco	Transparente
5Cu-BEA/CS-PVA	120,6	Blanco	Transparente
10Cu-BEA/CS-PVA	114,5	Blanco	Transparente

Sin embargo, la dispersión de la disolución es menos homogénea que empleando la cuchilla, lo que implica variaciones en el contenido de Cu y en el espesor entre distintas partes de la membrana. Esta es una de las razones por las que se ha introducido en el presente estudio el Cu soportado en distintos tipos de rellenos inorgánicos, como los silicatos laminares y las zeolitas, antes de su dispersión en la solución polimérica. De esta manera, la viscosidad de la mezcla no desciende de manera tan extremada, permitiendo preparar las MMMs de igual forma que la membrana polimérica, con la cuchilla *doctor*

blade, facilitando el procesado y potencial escalado futuro. No obstante, la membrana polimérica y las MMM con silicatos laminares y zeolitas también se han preparado sobre la placa Petri, para que el método de *casting* no influyera en el análisis de los distintos resultados de la caracterización físico-química.

Por otro lado, el color de las disoluciones y de las membranas tras la evaporación del disolvente es un indicativo de la presencia de Cu. La disolución polimérica no presenta color, más allá de los tonos amarillentos propios del CS. De la misma forma, la membrana resultante sigue siendo transparente. La presencia de Cu modifica el color de la disolución de distinta forma dependiendo del tipo de relleno inorgánico añadido y, en el caso de las nanopartículas, de la cantidad.

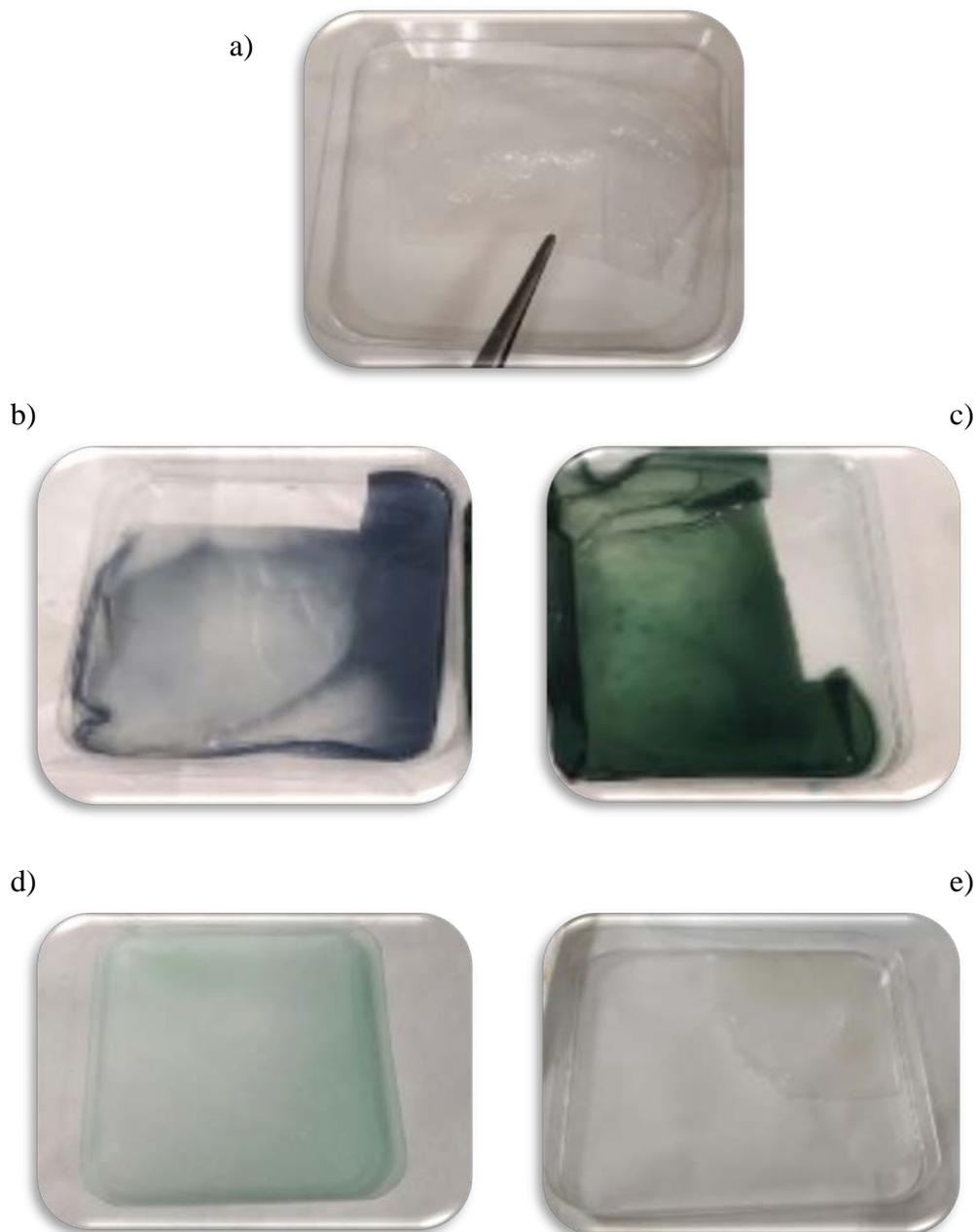
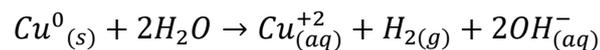
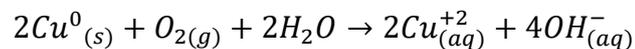


Figura 5. Fotografías tomadas a una membrana de cada tipo: a) Polimérica, b) NPs, 5Cu/CS-PVA, c) NPs, 10Cu-CS-PVA, d) Silicato laminar, 10Cu-AM4/CS-PVA y e) Zeolitas, 10Cu-ZeoY/CS-PVA

El color de las nanopartículas de Cu es el habitual de este metal, y la disolución polimérica torna marrón-rojiza nada más añadirlas. Sin embargo, atendiendo a los cambios en el color, a lo largo del proceso de preparación de las membranas es muy probable que el Cu varíe su estado de oxidación. Como se puede comprobar en la Figura 5, las membranas con carga del 5% en peso presentan un color azul, típico del Cu (II), que podría deberse a las reacciones de oxidación del Cu metálico en presencia de oxígeno y agua, como describe De Godoi, y cols. (2011):



Sin embargo, cuando la carga de nanopartículas es del 10% sobre la masa total de sólidos, la membrana adquiere un color verde, lo que parece indicar presencia de mezclas de distintos estados de oxidación (Marcos-Madrado, (2016)).

Esta inestabilidad del catalizador en la matriz de CS-PVA no se produce cuando se encuentra soportado en los silicatos laminares y las zeolitas, si bien es significativa la diferencia de color entre ellos tras añadir el Cu mediante el proceso de intercambio iónico, que se puede apreciar en la Figura 6. El AM-4 y el UZAR-S3 sintetizados, y las zeolitas adquiridas de la Universidad de Zaragoza, tienen un color blanco. Tanto el AM-4 como el UZAR-S3 adquieren un tono azul tras el intercambio iónico, lo que demuestra la presencia de Cu en su estructura. Sin embargo, las zeolitas no tienen esa tonalidad, mantienen el color blanco. Esto se traduce en que el color de las membranas preparadas con los distintos rellenos también es diferente, siendo el de las membranas con zeolitas intercambiadas con Cu prácticamente idéntico en aspecto al de la membrana sin relleno, como se puede observar en la Figura 5. Esto parece indicar que el carácter laminar de AM-4 y UZAR-S3, con mayor capacidad de intercambio iónico superficial, permite que las membranas fabricadas con ellos posean más contenido en Cu que las membranas fabricadas con zeolitas intercambiadas.



Figura 6. Fotografía que muestra las diferencias en el color de los rellenos. De izquierda a derecha: AM-4 sintetizado en el laboratorio, AM-4 intercambiada con Cu (Cu-AM-4) y Zeolita Y intercambiada con Cu (Cu-Y).

3.1.2. Espesor, capacidad de retención de agua (WU) y capacidad de intercambio iónico (IEC)

Los resultados del valor de WU de la Tabla 5, presentados como la media de los valores obtenidos para las tres muestras de cada membrana caracterizadas y su desviación estándar, muestran el gran carácter hidrófilo de las membranas preparadas. Debido a la elevada afinidad al agua de los dos polímeros empleados, el valor de WU de la membrana CS-PVA es hasta 5 veces superior al de la membrana comercial estudiada, la FAA de Fumatech. Los resultados de la columna de la izquierda son los obtenidos mediante la Ecuación 1 y los de la derecha son los corregidos para mezclas con PVA mediante la Ecuación 2. En el Anexo I se detallan las medidas de cada muestra caracterizada.

Tabla 5. Resultados obtenidos de la caracterización de las membranas.

Membrana	Espesor (mm)	WU (%) [Ec. 1]	WU (%) [Ec. 2]	IEC (mmol/g)
CS-PVA	0,211 ± 0,004	116,71 ± 14	60,13 ± 2,89	0,274 ± 0,033
5Cu/CS-PVA	0,127 ± 0,089	69,12 ± 7	47,23 ± 2,81	0,367 ± 0,119
10Cu/CS-PVA	0,094 ± 0,062	82,09 ± 13	51,39 ± 4,29	0,285 ± 0,040
5Cu-UZAR S3/CS-PVA	0,149 ± 0,007	100,58 ± 13	56,50 ± 3,32	0,270 ± 0,013
10Cu-UZAR S3/CS-PVA	0,187 ± 0,052	113,01 ± 6	59,47 ± 1,28	0,451 ± 0,054
5Cu-AM 4/CS-PVA	0,334 ± 0,009	119,65 ± 8	60,82 ± 1,67	0,223 ± 0,025
10Cu-AM 4/CS-PVA	0,223 ± 0,024	140,99 ± 7	64,67 ± 1,20	0,464 ± 0,068
5Cu-ZeoY/CS-PVA	0,277 ± 0,139	101,52 ± 2	56,89 ± 0,67	0,297 ± 0,033
10Cu-ZeoY/CS-PVA	0,276 ± 0,108	99,07 ± 3	56,28 ± 0,92	0,292 ± 0,021
5Cu-ZeoMOR/CS-PVA	0,050 ± 0,009	77,66 ± 17	49,83 ± 5,59	0,115 ± 0,029
10Cu-ZeoMOR/CS-PVA	0,062 ± 0,006	71,62 ± 12	47,98 ± 4,42	0,338 ± 0,046
5Cu-ZeoBEA/CS-PVA	0,041 ± 0,017	114,40 ± 3	59,79 ± 0,75	0,239 ± 0,022
10Cu-BEA/CS-PVA	0,029 ± 0,001	109,51 ± 23	58,27 ± 5,55	0,206 ± 0,023
FAA-3 (sin refuerzo)	0,041 ± 0,002	23,61 ± 4	-	0,364 ± 0,021

Además, las medidas del valor de WU indican cómo afecta cada relleno al carácter hidrófilo de la membrana. Al añadir un 5% de carga de nanopartículas de Cu, WU disminuye hasta 69,12%, y vuelve a aumentar ligeramente al incrementar la carga de nanopartículas metálicas. Cuando el Cu está soportado en UZAR-S3, se mantiene un WU similar al de la membrana sin relleno, mientras que en AM-4, que resulta ser el material más hidrófilo de todos, se eleva el valor de WU hasta 141% en el caso de la membrana 10Cu-AM 4/CS-PVA. Las membranas con zeolitas también presentan resultados dispares dependiendo del tipo de zeolita, aunque en líneas generales se observa una disminución del WU con respecto a la membrana polimérica. Cu-MOR es el material que más reduce esta propiedad.

También es importante resaltar que una vez aplicada la corrección para tener en cuenta la presencia de PVA en la matriz polimérica, los valores de WU (Ec. 2) de las membranas preparadas, son todavía superiores al de la membrana FAA-3, pero se encuentran en el rango de otras membranas aniónicas publicadas en la bibliografía (Geise y cols. 2013).

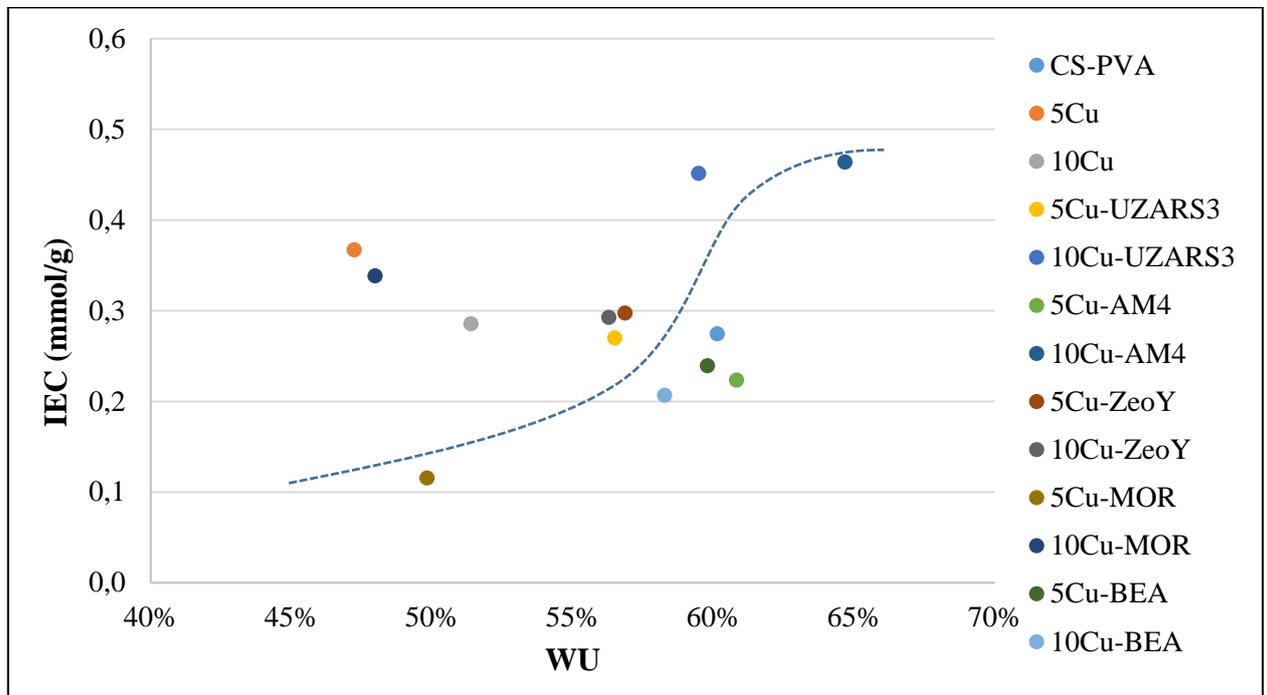


Figura 7. Representación de la tendencia del IEC con el WU. La línea discontinua es una “guía al ojo” de la tendencia.

El valor de WU es importante como primer indicador de las propiedades hidrófilas de las membranas, y es que está íntimamente relacionado con las propiedades físico-químicas más relevantes que determinan el comportamiento de una membrana de intercambio iónico en un sistema electroquímico: la conductividad y el valor de IEC, principalmente, que determinan la migración de iones y agua a través de la membrana (Robeson y cols. (2007)). Para comprobar esa relación se ha representado en la Figura 7 el IEC medio frente al WU medio de todas las membranas preparadas.

Se puede apreciar en la Figura 7 la tendencia del IEC, que aumenta con el WU. Cabe destacar que la membrana con más capacidad de retención de agua, 10Cu-AM-4/CS-PVA, es también la que presenta mayor IEC, siendo este significativamente más alto que el de la FAA. De hecho, el valor obtenido de 0,464 mmol/g es incluso superior al medido para una membrana de Nafion® mediante la misma técnica analítica en un estudio previo (Marcos-Madrado, (2016)), que resultó 0,404 mmol/g. El otro silicato laminar empleado, el UZAR-S3, también confiere un elevado IEC a la membrana al añadir una carga del 10% en peso. El resto de membranas, por lo general, o no llegan a los valores de la membrana comercial o tienen resultados similares.

Además de los valores numéricos obtenidos, el proceso de caracterización de la hidrofiliidad y capacidad de intercambio iónico nos ha proporcionado más información en relación a la resistencia mecánica, en relación con el fenómeno de *swelling* o deformación de la membrana causada por la excesiva absorción de agua. En este sentido, cabe señalar que las membranas preparadas con Cu-UZAR-S3 son las que más deformación presentan, llegando a unos niveles que dificultan su manipulación. Este es

un efecto negativo derivado de la elevada capacidad de retención de agua, que sin embargo no se da, o se da en mucha menor medida, en las membranas preparadas con Cu-AM-4. Es por tanto que la membrana 10Cu-AM-4/CS-PVA presenta unas características mecánicas superiores a las de la membrana 10Cu-UZAR-S3 /CS-PVA. Pese a que el valor de IEC medido para ambas es similar, esta apreciación hace que a priori la primera se distinga como la membrana óptima de entre las preparadas en este trabajo.

3.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y contenido de agua (WC)

En las Figuras 8-10 se muestran las gráficas de TGA para las membranas con nanopartículas de cobre no soportadas, con Cu soportado en silicatos laminares y con Cu intercambiado en zeolitas, respectivamente, que representan el porcentaje de pérdida de masa con la temperatura. En todas las gráficas aparecen también las curvas de la membrana polimérica y de la membrana comercial para compararlas.

La disparidad de la curva de la membrana FAA de Fumatech® con respecto a las membranas basadas en CS-PVA se debe a la función estructural del soporte y a su distinta composición, gracias a la cual permanece térmicamente estable hasta temperaturas más altas que las membranas preparadas. Sin embargo, su descomposición es mucho más repentina, cayendo la masa de forma muy brusca al alcanzar la temperatura de descomposición, mientras que la degradación de las membranas de CS-PVA es paulatina.

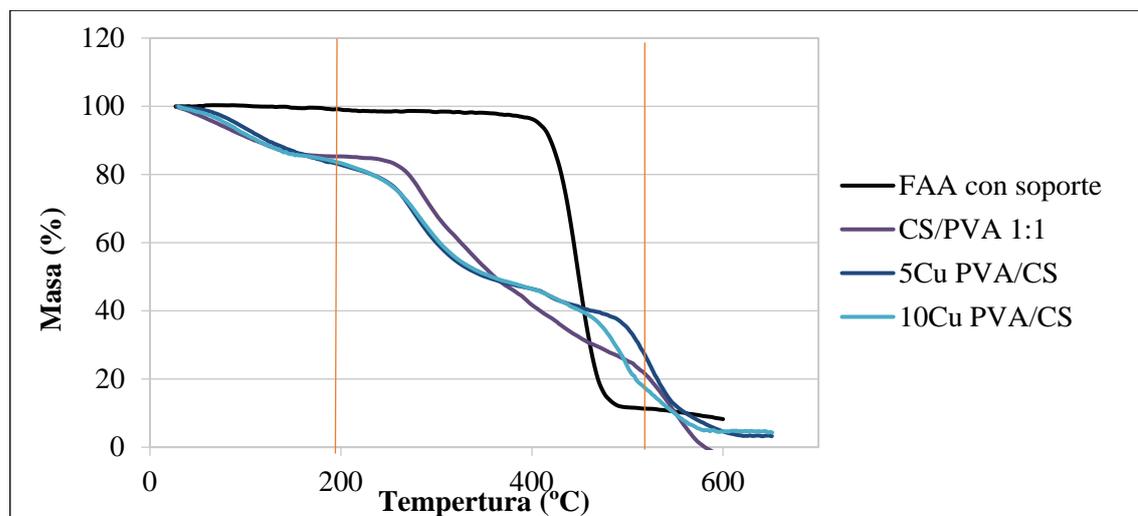


Figura 8. Curvas TGA de las membranas con NPs de Cu no soportadas.

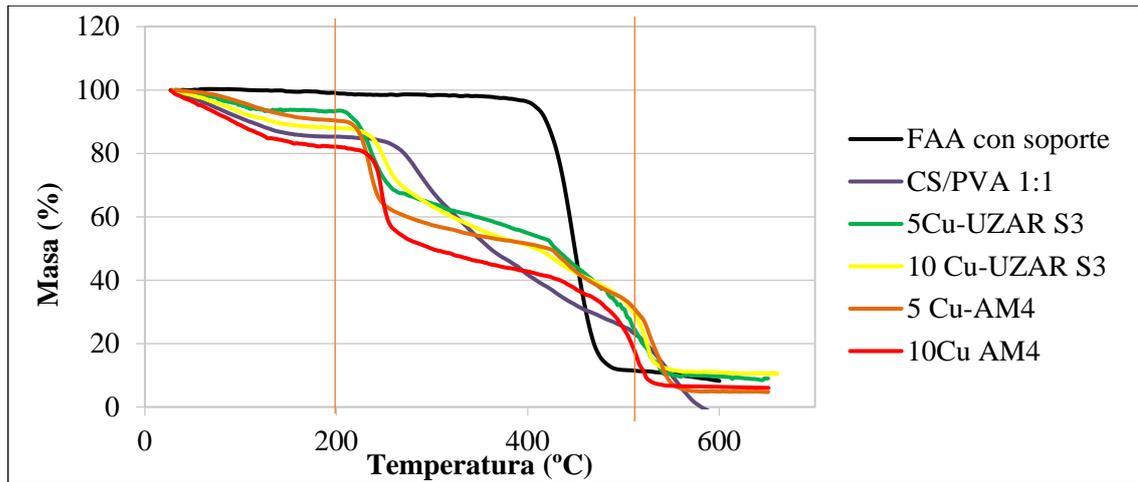


Figura 9. Curvas TGA de las membranas con silicatos laminares intercambiados con Cu.

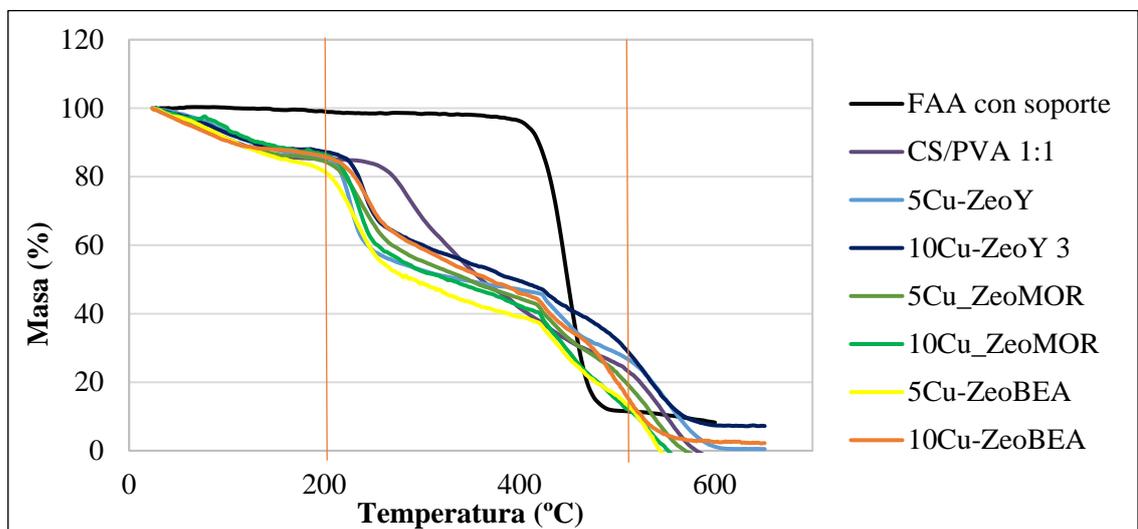


Figura 10. Curvas TGA para las membranas con zeolitas intercambiadas con Cu.

Primero desaparece el agua absorbida por la membrana en los distintos tratamientos, principalmente durante el lavado tras la activación con NaOH y durante la inmersión en agua para obtener el peso húmedo. Posteriormente las membranas pierden el agua que forma parte de la matriz. Cabe destacar la similitud de todas las curvas, en especial en el primer tramo, debido a la pérdida de agua estructural.

El WC de las membranas, calculado mediante la Ecuación 4 y recogido en la Tabla 6, junto con la temperatura de descomposición final de las membranas (T_2 , en la Ecuación 4), es similar entre los distintos tipos de MMM, de igual forma que el WU tras aplicar la corrección del efecto del PVA. El WC total oscila entre el 7 % y el 15 % de la masa de la membrana, muestra del gran carácter hidrófilo de las membranas preparadas. Destaca la hidrofiliicidad de 5CuAM-4/CS-PVA y la elevada desviación estándar del valor de WC obtenido para 10CuUZAR-S3/CS-PVA, atribuido a la tendencia al *swelling* mencionada, El valor de temperatura de descomposición se encuentra en torno a 200°C para todas las membranas, al igual que la membrana sin relleno La membrana comercial apenas contiene agua, porque se degrada por completo en una sola fase.

La segunda fase de caída de masa se da a partir de los 200 °C en todas las membranas y se corresponde con la descomposición de la matriz polimérica. La temperatura de

descomposición más elevada es la de la membrana polimérica, que se sitúa en 260 °C, a excepción de la membrana comercial, cuya degradación comienza a 409 °C.

Finalmente se observa una última fase en la que se estabiliza la masa de la membrana, debido a que el relleno sólido resiste en gran medida a la degradación térmica. La membrana polimérica se degrada por completo debido a la ausencia de relleno. Sin embargo, también caen a 0 las masas de las membranas con Cu-MOR y de la membrana con 5 % en masa de Cu-BEA. Esto puede deberse a que las muestras preparadas en la Placa Petri contenían poca cantidad de relleno inorgánico debido a una irregular dispersión o a un error experimental.

Tabla 6. Porcentaje de masa residual de cada membrana preparada tras el TGA.

Membrana	T ₂ (°C)	W.C. (%) [Ec. 4]	Masa residual (%)
CS-PVA	233 ± 11	4,85 ± 0,32	0,00 ± 0,00
5Cu/CS-PVA	188 ± 51	7,77 ± 3,9	2,65 ± 0,85
10Cu/CS-PVA	187 ± 29	8,11 ± 2,6	4,81 ± 0,71
5Cu-UZAR-S3/CS-PVA	233 ± 11	3,36 ± 1,8	9,01
10Cu-UZAR-S3/CS-PVA	226 ± 4,5	8,33 ± 5,2	10,54
5Cu-AM-4/CS-PVA	218 ± 4,8	20,08 ± 3,49	4,34 ± 0,51
10Cu-AM-4/CS-PVA	184 ± 17	8,31 ± 2,1	5,80 ± 0,33
5Cu-Y/CS-PVA	174 ± 9,8	7,81 ± 1,6	0,49
10Cu-Y/CS-PVA	180 ± 30	8,37 ± 1,11	7,63 ± 0,6
5Cu-MOR/CS-PVA	201 ± 0,07	10,47 ± 0,98	-2,71
10Cu-MOR/CS-PVA	198 ± 5,6	10,11 ± 1,7	-1,06
5Cu-BEA/CS-PVA	201 ± 19	10,45 ± 1,4	-18,52
10Cu-BEA/CS-PVA	213 ± 1,09	10,95 ± 23	2,20
FAA-3 (con refuerzo)	409	0,09	0,00 ± 0,00

En la Tabla 6 se recogen los porcentajes de masas residuales de cada membrana. Se ha calculado la media de los tres análisis realizados a excepción de los casos en los que solo uno de los resultados del TGA se puede tomar como válido.

3.1.4. Conductividad

La conductividad de las AEM es uno de los retos de este tipo de IEM, puesto que por lo general el valor de conductividad aniónica de un material es bastante inferior al de conductividad protónica que caracteriza las CEM. En este sentido, uno de los requerimientos de las AEM es que presenten una conductividad de al menos 1 mS/cm (García-Cruz y cols. (2015); Ran y cols. 2017).

La Tabla 7 muestra en detalle los resultados proporcionados por la Universidad de Alicante para la membrana 10Cu-AM 4/CS-PVA, como ejemplo.

Tabla 7. Resultados del análisis EIS para tres muestras de la membrana 10Cu-AM 4/CS-PVA.

Nº muestra	10CuAM-4/CS-PVA		
	Espesor (cm)	Resistencia (Ω)	Conductividad (mS/cm)
1	0,016	18,587	0,760
2	0,020	28,402	0,625
3	0,012	8,377	1,310
Promedio	0,018	18,455	0,898
Desviación	0,003	10,013	0,363

La conductividad de la muestra resaltada en negrita superó el valor del requerimiento indicado, dando una conductividad de 1,31 mS/cm, si bien el valor medio es inferior debido a la irregularidad de la dispersión de las membranas fabricadas en placa Petri para caracterización. Empleando la cuchilla en la preparación se obtiene un espesor más uniforme.

En la Tabla 8 se recogen los valores de conductividad aniónica medidos por EIS en la Universidad de Alicante, expresados como la media de las muestras analizadas para cada material y la desviación estándar.

Tabla 8. Resultados de la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica

	Membrana	Conductividad (mS/cm)
Polimérica	CS-PVA	0,257 \pm 0,065
NPs	5Cu/CS-PVA	Frágil (rompe)
	10Cu/CS-PVA	0,218
Silicatos laminares	5Cu-UZAR S3/CS-PVA	0,276 \pm 0,002
	10Cu-UZAR S3/CS-PVA	0,710 \pm 0,096
	5Cu-AM 4/CS-PVA	0,250 \pm 0,140
	10Cu-AM 4/CS-PVA	0,900 \pm 0,360

Los resultados de la membrana polimérica sin relleno están lejos del valor objetivo y las nanopartículas no parecen tener mucha influencia en esta propiedad, como se ha observado en trabajos previos (Marcos-Madrado, 2016; García-Cruz y cols. 2015). Por otro lado, los silicatos laminares aumentan de forma considerable la conductividad aniónica de la membrana cuando la cantidad añadida es del 10% en peso. En especial el Cu-AM-4 proporciona a la membrana una conductividad media de 0,9 mS/cm.

De nuevo, la membrana 10Cu-AM 4/CS-PVA presenta los mejores resultados. Para observar la relación entre la conductividad y el valor de WU, en la Figura 11 se han

representado ambas propiedades, tomando los datos de WU con la corrección del efecto del PVA en las membranas preparadas en este trabajo.

Se puede apreciar la relación entre la conductividad aniónica y la capacidad de retención de agua de las membranas, en la Figura 11. Se aprecia es la tendencia de la conductividad, que aumenta con un mayor carácter hidrófilo de la membrana, de manera similar a lo que ocurría para el IEC en la Figura 7. Los dos puntos que se desvían corresponden a la membrana sin relleno inorgánico y a la membrana 5Cu-AM-4/CS-PVA, pudiendo atribuirse la diferencia al elevado carácter hidrófilo de estas membranas frente a las demás.

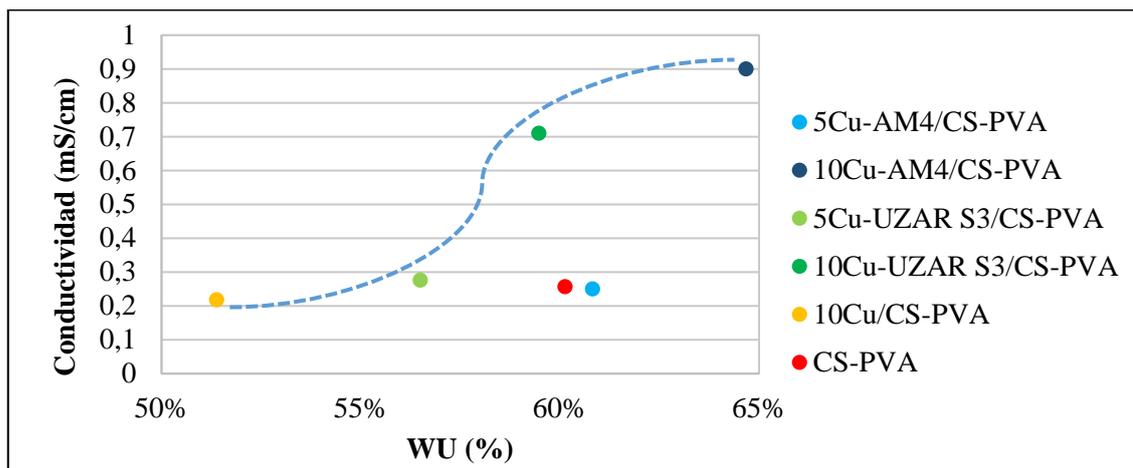


Figura 11. Tendencia de la conductividad al aumentar la capacidad de absorción de agua. La línea discontinua es una "guía al ojo" de la tendencia.

De forma que, al representar en la Figura 12 la conductividad frente al valor de IEC, la tendencia se ajusta a una relación exponencial empírica como de la Ecuación 8.

$$\sigma = 0,0565e^{5,7151 \cdot IEC} \quad (8)$$

Con un error cuadrático de $R^2 = 0,92$.

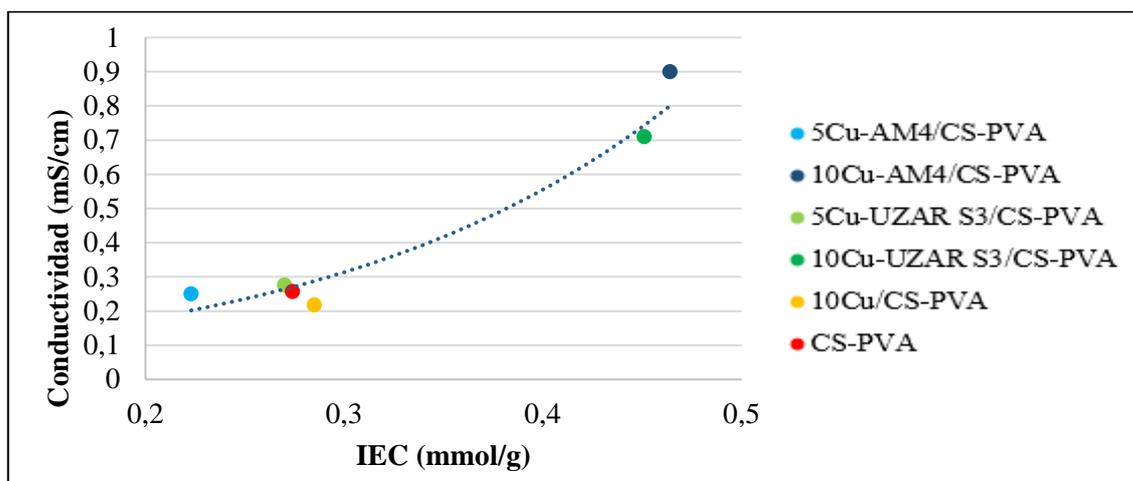


Figura 12. Tendencia de la conductividad al aumentar el IEC.

Las dos membranas con mayor carga de Cu soportado en los silicatos laminares, que tienen valores de IEC más alto, sobresalen también en conductividad aniónica. Queda reflejada la íntima relación entre la facilidad para el transporte de la carga eléctrica y la facilidad para el intercambio de iones con el medio, así como de la relación de la carga de catalizador metálico con las propiedades de las membranas.

En cuanto a la comparación con la membrana comercial, García-Cruz y cols. (2016) indican que la conductividad aniónica de la membrana FAA de Fumatech es de 2,92 mS/cm. Si bien los valores obtenidos para nuestras membranas no alcanzan el nivel de la comercial, los resultados de la membrana 10Cu-AM-4/CS-PVA se sitúan cerca del objetivo marcado y son un buen punto de partida para continuar la investigación.

3.1.5. Permeación de vapor de agua (WVP)

El transporte de agua en las celdas electroquímicas aniónicas es de gran relevancia debido a la generación de agua como producto de las reacciones en los electrodos. Con respecto a la electro-reducción de CO₂, también resulta interesante en función de la configuración del reactor o de las condiciones de la corriente gaseosa, siendo necesario un aporte adicional de agua, como en el trabajo de Merino-García y cols. (2017), donde estudian el efecto de humidificar el CO₂ borboteándolo en agua en el rendimiento de la reacción.

Con el objeto de correlacionar el carácter hidrófilo y de intercambio iónico de las membranas estudiadas en este trabajo, en la Tabla 9 se recogen los valores de WVP medidos para cada membrana.

Tabla 9. Resultados del WVP obtenido por el método ASTM E96-05 mediante la ecuación (6).

Clasificación	Membrana	WVP (g mm/m ² h kPa)
Comercial	FAA-3	1,159
Polimérica	CS-PVA	0,258
NPs	5Cu/CS-PVA	2,239
	10Cu/CS-PVA	Frágil (se rompe)
Silicatos laminares	5Cu-UZAR-S3/CS-PVA	2,049
	10Cu-UZAR-S3/CS-PVA	2,573
	5Cu-AM-4/CS-PVA	4,332
	10Cu-AM-4/CS-PVA	3,294
Zeolitas	5Cu-Y/CS-PVA	1,050
	10Cu-Y/CS-PVA	0,388
	5Cu-MOR/CS-PVA	0,494
	10Cu-MOR/CS-PVA	0,369
	5Cu-BEA/CS-PVA	0,228
	10Cu-BEA/CS-PVA	0,316

En el Anexo III se recogen las líneas de caída de masa frente al tiempo de donde se obtuvieron los valores de WVTR.

Los resultados obtenidos se encuentran en el rango de los que presentan Hosseini y cols. (2016) para membranas con nanopartículas de CS, así como los mostrados por McHugh y cols. (1993) para distintas membranas hidrófilas, que superan en gran medida los valores de WVP para membranas hidrófobas del mismo estudio cuyo rango es de 10^{-3} g mm/m² h kPa.

Las membranas preparadas que tienen valores más altos de WU también presentan los valores más elevados de WVP. Son las dos membranas que contienen Cu-AM-4 como relleno, el material que ha demostrado aportar el mayor carácter hidrófilo y de intercambio iónico a la membrana, en correspondencia con la bibliografía (Geise y cols. (2013)). La relación entre estas dos propiedades en las membranas con silicatos laminares puede ser de gran ayuda a la hora de controlar la gestión del agua en la celda electroquímica (Deng y cols. (2017)). Por el contrario, las membranas de zeolitas presentan resultados más bajos de WVP, en especial las que contienen Cu-BEA, lo que permite esperar un futuro control del transporte de agua a partir de la composición de las MMM.

3.1.6. Contenido de cobre. Absorción Atómica.

En la Tabla 10 aparecen los valores de absorbancia medidos para cada membrana tras el calibrado del equipo en días diferentes, como se detalla en el Anexo IV

Tabla 10. Contenido de Cu calculado a partir de la absorbancia medida.

	W dry (g)	V(L)	Abs	Cu (ppm)	Cu(mg)	Cu (% en peso)
5CuUZAR-S3/CS-PVA	0,0597	0,100	0,087	1,632	0,163	0,273%
5CuAM-4/CS-PVA	0,0772	0,125	0,238	4,559	0,570	0,738%
10CuUZAR-S3/CS-PVA	0,1478	0,100	0,200	3,823	0,382	0,259%
10CuAM-4/CS-PVA	0,1039	0,062	0,142	2,689	0,336	0,323%
10Cu-Y/CS-PVA	0,0270	0,004	0,024	0,410	0,00164	0,006%
10Cu-MOR/CS-PVA	0,0110	0,004	0,051	0,861	0,00344	0,031%
10Cu-BEA/CS-PVA	0,0066	0,0008	0,190	3,186	0,01274	0,193%

Del contenido de Cu calculado en esta Tabla 10 se confirma la suposición basada en el color de los distintos sólidos y de las membranas derivadas, y que las membranas con el Cu soportado en los silicatos laminares presentan una mayor cantidad de catalizador que las membranas con zeolitas intercambiadas con Cu.

El contenido en Cu en las membranas con nanopartículas no soportadas se corresponde con la cantidad de relleno real corregido para el porcentaje de peso residual de cada membrana tras el análisis TGA dado que al contrario que la matriz polimérica el sólido no se desintegra. De esta forma se determina que el contenido en Cu real de las membranas 5Cu/CS-PVA y 10 Cu/CS-PVA es 2,65 % y 4,81 % en masa,

respectivamente, como se observa en la Tabla 6. Esta reducción de la carga de Cu con respecto a la nominal se debe a la dispersión irregular de las nanopartículas en la matriz polimérica de las membranas debido al método de preparación utilizado (i.e. Placa Petri), especialmente en estas membranas por la baja viscosidad de su solución mixta. Aun así, el contenido de Cu más alto es el de las membranas con nanopartículas, como cabía esperar, ya que el Cu es la totalidad del relleno inorgánico añadido a la matriz polimérica. Estas medidas resultan de gran interés como primera aproximación al estudio de las propiedades catalíticas de las membranas. Aunque es de suponer que una mayor cantidad de Cu en la membrana favorezca la electro-reducción de CO₂, de momento existe un compromiso entre el contenido de Cu en las distintas formas de relleno de las membranas preparadas, siendo la membrana 10Cu-AM-4/CS-PVA, la que presenta las propiedades físico-químicas más relevantes en aplicaciones electroquímicas, como son WU, IEC, conductividad y WVP.

3.2 ANÁLISIS DE VARIANZA

A continuación, vamos a tratar de analizar este compromiso mediante un análisis de varianza realizado en Excel para las distintas propiedades estudiadas, recogido en la Tabla 11 para el IEC, la Tabla 12 para el WU, la Tabla 13 para la conductividad y la Tabla 14 para WVP, ya que los resultados del análisis estadístico dependen de cada propiedad.

En todos los casos el Factor B presenta dos niveles, sin embargo, para la conductividad solo hay datos de tres membranas, y solo dos datos por cada una, con lo que se reducen los grados de libertad. Lo mismo ocurre en el ANOVA del WVP, para el que solo hay un valor por cada membrana.

Para descartar la hipótesis nula, es decir, para afirmar que existe efecto de un factor en la propiedad estudiada, el valor de F tiene que sobrepasar el valor crítico.

Tabla 11. Resumen del ANOVA para el valor de IEC.

	SC	GL	MC	F	Probabilidad	F crítico
Factor B	0,069	1	0,069	27,631	2,173E-05	4,260
Factor A	0,105	5	0,021	8,397	1,052E-04	2,620
Interacción	0,153	5	0,031	12,268	5,653E-06	2,620
Error	0,060	24	0,002			
Total	0,387	35				

En el análisis al IEC, el valor de F sobrepasa el valor crítico ocurre para los dos factores, así como para la interacción entre ellos. Por tanto, queda patente la influencia del tipo de relleno en esta propiedad y también de la carga, lo cual concuerda con que los silicatos laminares ofrezcan mayores valores de IEC que el resto de rellenos inorgánicos, y que aumenten al aumentar la carga, del 10% en peso respecto a los del 5%.

Por el contrario, el único factor que tiene un efecto significativo en el WU es el tipo de relleno (A en la Tabla 12). Cu-AM-4 es el relleno inorgánico más hidrófilo, mientras que

las nanopartículas metálicas y Cu-MOR son los de menor carácter hidrófilo. El hecho de que la cantidad de relleno añadido no influya significativamente en esta propiedad se debe a que el carácter hidrófilo está principalmente determinado por la mezcla de polímeros empleados en la matriz, especialmente el CS (Casariego y cols. (2009)), mientras que el IEC está más condicionado por las propiedades del relleno inorgánico. Por ello la pequeña diferencia entre las dos cargas estudiadas con respecto al total de la masa de la matriz no supone grandes diferencias en el valor de WU.

Tabla 72. Resumen del ANOVA para el valor de WU (tomados los resultados corregidos con la Ecuación 2).

	SC	GL	MC	F	Probabilidad	F crítico
Factor B	0,001	1	0,001	1,164	0,291	4,260
Factor A	0,092	5	0,018	17,482	2,598E-07	2,620
Interacción	0,006	5	0,001	1,103	0,384	2,620
Error	0,025	24	0,001			
Total	0,124	35				

De forma similar al IEC, hay influencias significativas de los dos factores A y B sobre la conductividad aniónica de la membrana resultante. Sin embargo, en este caso no existe interacción entre ellos (el tipo de relleno inorgánico en que se soporta el catalizador, y la cantidad).

Tabla 13. Resumen del ANOVA para la conductividad.

	SC	GL	MC	F	Probabilidad	F crítico
Factor B	0,690	1	0,690	22,894	0,003	5,987
Factor A	0,609	2	0,304	10,103	0,012	5,143
Interacción	0,164	2	0,082	2,718	0,144	5,143
Error	0,181	6	0,030			
Total	1,643	11				

Por último, no parece que haya influencias significativas de ninguno de los factores sobre el transporte de agua, WVP, a través de la membrana. Como se observó para el valor de WU, se trata de una propiedad relacionada con la interacción de la membrana con el agua y por tanto el efecto de los polímeros hidrófilos es mucho más notable que el del relleno. Esto está de acuerdo con las observaciones de Hosseini y cols. (2016) para la incorporación de componentes más hidrófobos en una matriz hidrófila de CS.

Tabla 84. Resumen del ANOVA para el WVP.

	SC	GL	MC	F	Probabilidad	F crítico
Factor B	1,055	1	1,055	2,146	0,203	6,608
Factor A	19,582	5	3,916	7,967	0,020	5,050
Error	2,458	5	0,492			
Total	23,095	11				

Kikhavani, y cols. (2014) realizaron un análisis estadístico similar en el que también demostraron la elevada influencia de la cantidad de relleno en el valor del IEC de las IEMs. Esto se debe a que al ser mayor el cociente relleno/polímero la accesibilidad hacia las partículas es mayor, mejorando las propiedades electroquímicas de la membrana y previsiblemente las catalíticas. El tipo de relleno influye también, dada la diversa capacidad de intercambio iónico de los distintos soportes para el Cu.

En el caso del WU, Kikhavani, y cols. (2014) también describen la influencia de la accesibilidad. Pese a que en nuestro estudio se ha determinado que no hay efecto significativo de la cantidad de relleno en esta propiedad, la accesibilidad está también relacionada con la viscosidad de la solución polimérica. Disoluciones más viscosas generan tras el *casting* membranas menos porosas en las que se da una elevada compresión de las cadenas poliméricas, que recubren en mayor medida las partículas de relleno y los grupos activos del polímero, disminuyendo su accesibilidad. Por tanto, la elección de la mezcla polimérica y del disolvente, lo que determina la viscosidad de la disolución, posee mayor influencia en el WU que la cantidad de relleno. El hecho de que el ANOVA refleje que el tipo de relleno sí influya significativamente en el WU se debe precisamente al marcado efecto del Cu no soportado en la viscosidad de la disolución.

Con respecto a la conductividad, las conclusiones son similares a las del IEC, porque como se ha mostrado, están relacionados a través de la Ecuación 8. Tanto el tipo de relleno como la cantidad influyen en gran medida: a mayor carga, mayor conductividad.

Por último, el WVP al igual que el WU se ve afectado por la viscosidad y la porosidad de la membrana. Una membrana poco porosa debido al empaquetamiento de las cadenas poliméricas, causado a su vez por una elevada viscosidad de la disolución, dificultará el transporte de agua a través de la misma. Por tanto, la mezcla polimérica es más determinante en el valor del WVP que el relleno inorgánico.

4. CONCLUSIONS

Anion-exchange membranes are used in a wide range of applications related with the sustainable development, and are being recently studied in the electrolysis of CO₂ to alcohols and hydrocarbons as a way of helping the mitigation of climate change. If we employ low-cost and renewable polymers in the development of novel membranes, we can improve the sustainability of the processes.

In this work, we have prepared membranes with equimolar blends of CS-PVA and MMM by adding different loads of catalyst Cu, which is the preferred catalyst for the electro-reduction of CO₂ to CH₄, unsupported as commercial nanoparticles and supported by ion-exchange in diverse inorganic fillers (laminar titanosilicate AM-4, laminar stannosilicate UZAR-S3, and zeolites Y, MOR and BEA supplied by the University of Zaragoza) to improve processability and mechanical resistance. We have studied the relationship between the membranes composition and the most relevant physico-chemical properties in electrochemical applications: thickness, water uptake, ion-exchange capacity, anionic conductivity and water transport.

The CS-PVA blend has produced membranes with a high hydrophilic character, that is, with high water uptake, which is related to the anionic conductivity of the membrane. With the addition of Cu-based filler the physico-chemical properties of the membranes vary noticeably. AM-4 exchanged with Cu, Cu-AM-4, is the filler that provides the best results compared to the commercial membrane. Thus, in the case of the 10Cu-AM4/CS-PVA membrane the values of anion exchange capacity and water retention exceed those of the FAA-3 from Fumatech, membrane studied as reference, reaching a conductivity of 0.9 mS/cm, which approaches the value required for AEMs to offer an alternative in electrochemical applications.

This is despite the Cu content in this kind of membranes where the catalyst is supported in laminar nanoporous materials is significantly lower than in the membranes with Cu nanoparticles, unsupported. The addition of Cu-AM-4 also improves the mechanical manipulation and reduces the swelling of the membrane compared to the Cu-UZAR-S3 membranes.

Finally, we have verified the significance of the strong effect of the filler type and loading in the ion exchange capacity and the anionic conductivity of the membranes by statistical analysis of variance. To this end, there is no such effect in the hydrophilic properties measured by water uptake and water vapor permeability, which seem more influenced by the polymer properties than by the fillers'.

Overall, the results obtained suggest that the inclusion of the catalyst supported in highly ion exchange laminar materials in the MMM made of biopolymers and low-cost polymers provide good physico-chemical and transport properties of new IEMs with sustainability criteria. Further work will include the study of the catalytic properties of the new IEMs in the electro-reduction of CO₂, the complete characterization of the conductivity of the membranes and the mechanical properties and their relationship with the catalyst content.

5. NOMENCLATURA

SÍMBOLOS

$(AB)_{jk}$	Efecto de la interacción entre los factores A y B en el ANOVA (Ecuación 7).
A_j	Efecto aditivo del factor A en el nivel j (Ecuación 7).
A	Variable independiente o factor del ANOVA, tipo de relleno (Tabla 2).
a	Área de la membrana expuesta al campo eléctrico en las medidas de conductividad, cm^2 (Ecuación 5).
B_k	Efecto aditivo del factor B en el nivel k (Ecuación 7).
B	Variable independiente o factor del ANOVA, carga de relleno (Tabla 2).
C_{NaOH}	Concentración de la solución de NaOH empleada en la valoración de la disolución de HCl resultante tras el intercambio iónico, mol L^{-1} (Ecuación 3).
Cu	Contenido de cobre de las membranas, ppm, mg, % en masa (Tabla 10).
e	Espesor de la membrana, mm (Ecuación 6).
F	Estadístico F del ANOVA.
GLA	Grados de libertad para el factor A del ANOVA.
GLAB	Grados de libertad para la interacción entre factores A y B del ANOVA.
GLB	Grados de libertad para el factor B del ANOVA.
GLE	Grados de libertad para el Error del ANOVA.
GLT	Grados de libertad Total del ANOVA.
IEC	Capacidad de intercambio iónico, mmol g^{-1} .
J	Número de niveles de la variable independiente A en el ANOVA.
K	Número de niveles de la variable independiente B en el ANOVA.
MCA	Media de los cuadrados para el factor A.
MCAB	Media de los cuadrados para la interacción entre factores.
MCB	Media de los cuadrados para el factor B.
MCE	Media de los cuadrados para el Error.
L	Distancia entre los electrodos del potenciostato microAutolab, cm (Ecuación 5).
m_1	Masa de la muestra de membrana a la temperatura T_1 del TGA, g (Ecuación 4).
m_2	Masa de la muestra de membrana a la temperatura T_2 del TGA, g (Ecuación 4).
N	Número de datos totales en el ANOVA.
ΔP	Diferencia de presión de vapor entre los dos lados de la membrana, kPa (Ecuación 6).
R	Resistencia de la membrana medida con el potenciostato microAutolab, Ω (Ecuación 5).
SCA	Suma de cuadrados para el factor A del ANOVA.

SCAB	Suma de cuadrados para la interacción de factores del ANOVA.
SCB	Suma de cuadrados para el factor B del ANOVA.
SCE	Suma de cuadrados para el error del ANOVA.
SCT	Suma de cuadrados total del ANOVA.
T_1	Temperatura que marca el inicio del cambio de masa considerable del TGA, °C (Ecuación 4).
T_2	Temperatura que marca el final del cambio de masa considerable del TGA, °C (Ecuación 4).
V_{NaOH}	Volumen de NaOH empleado en la valoración de la disolución de HCl en la medida del intercambio iónico, L.
W_{dry}	Peso húmedo de la membrana o de una muestra, g.
W_{wet}	Peso seco de la membrana o de una muestra, g.
WC	Contenido de agua de la membrana extraído del TGA, % en masa.
WU	Capacidad de retención de agua de la membrana % en masa.
WVP	Permeabilidad de vapor de agua de las membranas, g mm h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹ .
WVTR	Tasa de transporte de vapor de agua a través de la membrana, g h ⁻¹ m ⁻² (Ecuación 6).
Y_{jk}	Conjunto de valores posibles de la variable dependiente (una de las propiedades caracterizadas) en el nivel j del factor A y el nivel k del factor B (Ecuación 7).

SÍMBOLOS GRIEGOS

α	Rango del intervalo de confianza del ANOVA.
ϵ_{jk}	Error del modelo del ANOVA.
μ	Media global del modelo del ANOVA.
σ	Conductividad aniónica de la membrana, mS/cm.

6. REFERENCIAS

- Albo, J., Sáez, A., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Applied Catalysis B, Environmental*, 176-177, 709-717. (2015).
- Casariogo, A., Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Díaz, R., Vicente, A. A. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1895-1902. (2009).
- De Godoi, F. C., Rabelo, R. B., Da Cruz Vasconcellos, F., Beppu, M. M. Preparation of copper nanoparticles in chitosan membranes and their application as irreversible humidity indicators. *Chemical Engineering Transactions* 24, 217-222 (2011).
- Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, A. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. *Applied Energy*, 157, 165-173. (2015).
- Deng, H., Wang, D., Xie, X., Zhou, Y., Yin, Y., Du, Q., Jiao, K. Modeling of hydrogen alkaline membrane fuel cell with interfacial effect and water management optimization. *Renewable Energy*, 91, 166-177. (2016).
- Franck-Lacaze, L., Sístat, P., Huguet, P. Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage. *Journal of Membrane Science*, 326(2), 650-658. (2009).
- García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., Irabien, Á. Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(29), 1-10. (2015).
- García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., Irabien, Á. Chitosan: Poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. *Journal of Membrane Science*, 498, 395-407. (2016).
- Geise, G. M., Hickner, M. A., Logan, B. E. Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(20), 10294-10301. (2013).
- Higa, M., Kobayashi, M., Kakihana, Y., Jikihara, A., Fujiwara, N. Charge mosaic membranes with semi-interpenetrating network structures prepared from a polymer blend of poly(vinyl alcohol) and polyelectrolytes. *Journal of Membrane Science*, 428, 267-274. (2013).
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., Farahmandghavi, F. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chemistry*, 194, 1266-1274. (2016).
- Hyder, M. N., y Chen, P. Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan-poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS-PVA blending ratios. *Journal of Membrane Science*, 340(1-2), 171-180. (2009).

- Kickelbick, G.. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale . *Prog Polym Sci*, (Vol. 28). (2015)
- Kikhavani, T., Ashrafizadeh, S. N., Van Der Bruggen, B. Identification of optimum synthesis conditions for a novel anion exchange membrane by response surface methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3), 1-16. (2014).
- Krajewska, B. Diffusional properties of chitosan hydrogel membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(6), 636-642. (2001).
- Kutz, R. B., Chen, Q., Yang, H., Sajjad, S. D., Liu, Z., Masel, I. R. Sustainion Imidazolium-Functionalized Polymers for Carbon Dioxide Electrolysis. *Energy Technology*, 5(6), 929-936. (2017).
- Ma, S., Sadakiyo, M., Luo, R., Heima, M., Yamauchi, M., Kenis, P. J. A. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. *Journal of Power Sources*, 301, 219-228. (2016).
- Maiti, J., Kakati, N., Lee, S. H., Jee, S. H., Viswanathan, B., Yoon, Y. S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? *Journal of Power Sources*, 216, 48-66. (2012).
- Marcos-Madrado, A. Preparation and characterization of anion-exchange membranes for CO₂ electroreduction. *Trabajo de fin de grado*, Universidad de Cantabria, (2016).
- McHugh, T. H., Avenabustillos, R., Krochta, J. M. Hydrophilic Edible Films - Modified Procedure for Water-Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *J Food Sci*, 58(4), 899-903. (1993).
- Merino-Garcia, I., Albo, J., Irabien, A. Productivity and Selectivity of Gas-Phase CO₂ Electroreduction to Methane at Copper Nanoparticle-Based Electrodes. *Energy Technology*. (2017).
- Merino-Garcia, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A. Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 305, 104-120. (2016).
- Pérez-Carvajal, J., Lalueza, P., Casado, C., Téllez, C., Coronas, J. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Applied Clay Science*, 56, 30-35. (2012).
- Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Xu, T. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*, 522, 267-291. (2017).
- Robeson, L. M., Hwu, H. H., McGrath, J. E. Upper bound relationship for proton exchange membranes: Empirical relationship and relevance of phase separated blends. *Journal of Membrane Science*, 302(1-2), 70-77. (2007).
- Stephenson, M. J., Dryfe, R. A. W. Electrochemically controlled ion exchange: Copper ion exchange with sodium zeolite Y. *Electrochimica Acta*, 53(3 SPEC. ISS.), 1183-1189. (2007).

Stockholm Resilience Centre [sitio web]. Stockholm University: Stockholm Resilience Centre, Research, Planetary Boundaries. [Consulta 15-11-2017]. Disponible en: <http://www.stockholmresilience.org/research/planetary-boundaries/planetary-boundaries/about-the-research/the-nine-planetary-boundaries.html>

ANEXO I

Caracterización de membranas: Espesor, WU, IEC.

Tabla A1. Datos de las tres muestras caracterizadas para la medida de espesor, WU e IEC.

Membrana	Muestra	Espesor (mm)	W _{wet} (g)	W _{dry} (g)	V _{NaOH} (mL)	WU (%) (EC.1)	WU (%) (EC.2)	IEC (mmol/g)
CS-PVA	1	0,210	0,128	0,063	8,6	103,2	57,3	0,251
	2	0,216	0,207	0,096	7,8	115,6	60,0	0,259
	3	0,208	0,192	0,083	7,7	131,3	63,1	0,313
5Cu/CS-PVA	1	0,027	0,045	0,028	8,8	60,7	44,1	0,484
	2	0,156	0,144	0,082	7,3	75,6	49,6	0,372
	3	0,198	0,260	0,152	6,7	71,1	48,0	0,245
10Cu/CS-PVA	1	0,050	0,080	0,048	8,8	66,7	46,4	0,283
	2	0,066	0,144	0,076	7,8	89,5	53,8	0,327
	3	0,166	0,270	0,142	6,9	90,1	54,0	0,247
5Cu-UZARS3/CS-PVA	1	0,156	0,160	0,080	8,0	100,0	56,5	0,283
	2	0,150	0,208	0,097	7,8	114,4	59,8	0,256
	3	0,142	0,133	0,071	8,3	87,3	53,2	0,271
10Cu-UZARS3/CS-PVA	1	0,152	0,216	0,102	5,4	111,8	59,2	0,510
	2	0,247	0,202	0,092	6,4	119,6	60,9	0,442
	3	0,163	0,216	0,104	6,3	107,7	58,3	0,402
5Cu-AM4/CS-PVA	1	0,323	0,209	0,092	7,5	127,2	62,3	0,209
	2	0,338	0,263	0,119	7,0	121,0	61,1	0,209
	3	0,341	0,274	0,130	6,3	110,8	59,0	0,252
10Cu-AM4/CS-PVA	1	0,205	0,270	0,116	5,2	132,8	63,3	0,390
	2	0,251	0,312	0,128	3,8	143,8	65,1	0,477
	3	0,215	0,313	0,127	3,3	146,5	65,6	0,525
FAA	1	0,043	0,055	0,043	8,2	27,6	26,4	0,341
	2	0,040	0,050	0,042	8,1	20,5	21,0	0,381
	3	0,039	0,063	0,052	7,8	21,6	21,9	0,371
5Cu-ZeoY/CS-PVA	1	0,185	0,158	0,079	7,7	99,2	56,3	0,270
	2	0,209	0,249	0,122	5,8	104,6	57,6	0,335
	3	0,437	0,421	0,210	3,9	100,4	56,6	0,286
10Cu-ZeoY/CS-PVA	1	0,398	0,373	0,184	4,5	102,7	57,2	0,294
	2	0,239	0,247	0,124	6,0	99,2	56,3	0,313
	3	0,192	0,250	0,128	6,4	95,3	55,3	0,271
5Cu-ZeoMOR/CS-PVA	1	0,040	0,141	0,079	8,9	77,5	50,2	0,116
	2	0,057	0,069	0,035	9,3	94,9	55,2	0,144
	3	0,054	0,115	0,071	9,2	60,6	44,1	0,086
10Cu-ZeoMOR/CS-PVA	1	0,060	0,047	0,026	9,0	79,9	51,0	0,315
	2	0,056	0,053	0,030	8,9	77,2	50,1	0,308
	3	0,069	0,074	0,047	8,0	57,8	42,9	0,391
5Cu-ZeoBEA/CS-PVA	1	0,031	0,089	0,042	8,9	114,7	59,9	0,221
	2	0,032	0,057	0,027	9,1	110,7	59,0	0,263
	3	0,062	0,048	0,022	9,3	117,8	60,5	0,233
10Cu-ZeoBEA/CS-PVA	1	0,031	0,045	0,020	9,4	131,1	63,0	0,208
	2	0,029	0,021	0,011	9,6	83,9	52,2	0,182
	3	0,028	0,038	0,018	9,4	113,5	0,596	0,229

ANEXO II

Caracterización de membranas: Conductividad.

Tabla A2. Medidas detalladas del análisis EIS de a Universidad de Alicante.

Membrana	Espesor (cm)	Resistencia (Ω)	Conductividad (mS/cm)
CS-PVA	0,015	43,733	0,303
	0,014	59,003	0,211
10Cu/CS-PVA	0,011	46,082	0,222
5Cu-UZARS3/CS-PVA	0,017	57,285	0,274
	0,021	68,990	0,277
10Cu-UZARS3/CS-PVA	0,014	15,680	0,782
	0,014	19,437	0,713
5Cu-AM4/CS-PVA	0,031	184,533	0,150
	0,027	69,265	0,351
10Cu-AM4/CS-PVA	0,016	18,587	0,760
	0,020	28,402	0,625
	0,012	8,377	1,310

ANEXO III

Caracterización: WVP

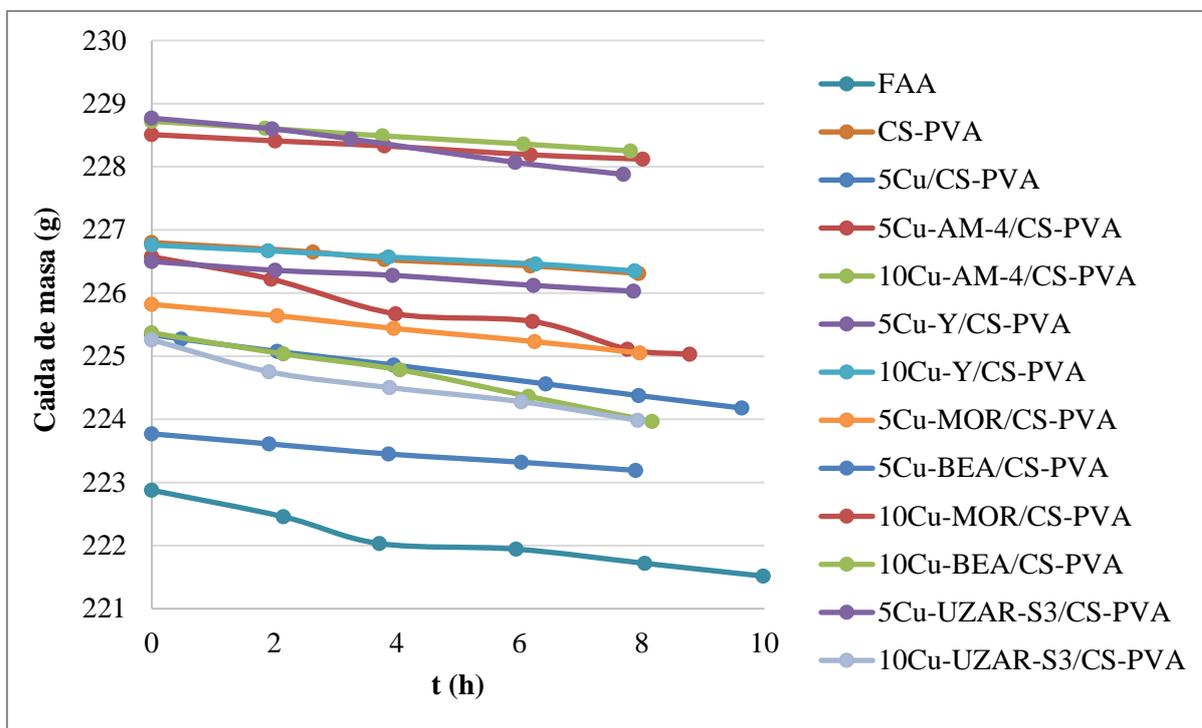


Figura A3. Representación de la caída de peso de la celda de permeación. Todas las membranas presentan una caída lineal con $R^2 > 0,9$.

Tabla A3. Datos detallados para el cálculo de WVP.

	Pendiente (g/h)	s (m ²)	WVTR (g/m ² h)	e (mm)	ΔP (kPa)	WVP (g mm/m ² h kPa)
FAA	0,108	4,778E-03	22,665	0,101	2,337	1,159
CS-PVA	0,061	4,778E-03	12,808	0,047	2,337	0,258
5Cu CS-PVA	0,120	4,778E-03	25,155	0,208	2,337	2,239
5Cu-UZAR-S3/CS-PVA	0,120	4,778E-03	25,071	0,191	2,337	2,049
10Cu-UZAR-S3/CS-PVA	0,157	4,778E-03	32,858	0,183	2,337	2,573
5Cu-AM-4/CS-PVA	0,176	4,778E-03	36,812	0,275	2,337	4,332
10Cu-AM4/CS-PVA	0,171	4,778E-03	35,807	0,215	2,337	3,294
5Cu-Y/CS-PVA	0,059	4,778E-03	12,389	0,198	2,337	1,050
10Cu-Y/CS-PVA	0,051	4,778E-03	10,673	0,085	2,337	0,388
5Cu-MOR/CS-PVA	0,097	4,778E-03	20,258	0,057	2,337	0,494
10Cu-MOR/CS-PVA	0,049	4,778E-03	10,380	0,083	2,337	0,369
5Cu-BEA/CS-PVA	0,073	4,778E-03	15,214	0,035	2,337	0,228
10Cu-BEA/CS-PVA	0,060	4,778E-03	12,536	0,059	2,337	0,316

ANEXO IV

Caracterización: Absorción atómica

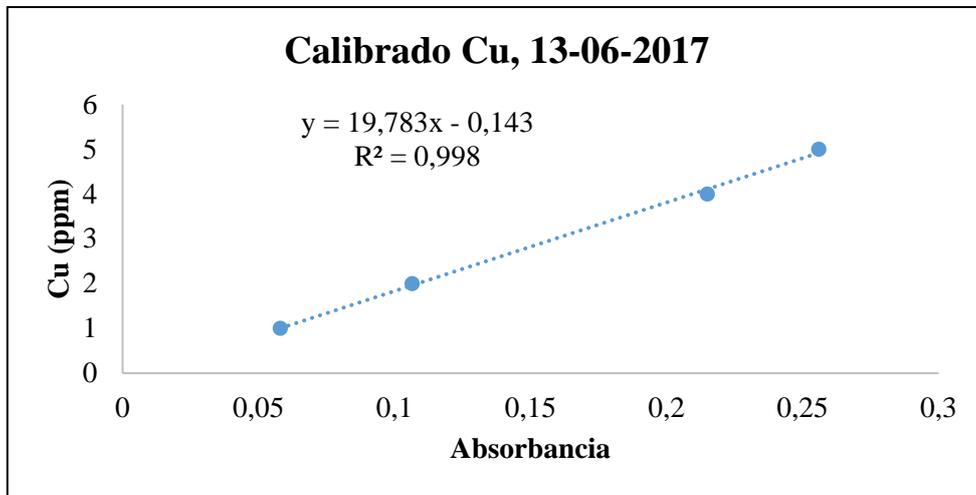


Figura A4.1. Recta de calibrado para la absorción atómica, tomada para las membranas con silicatos laminares intercambiados con Cu.

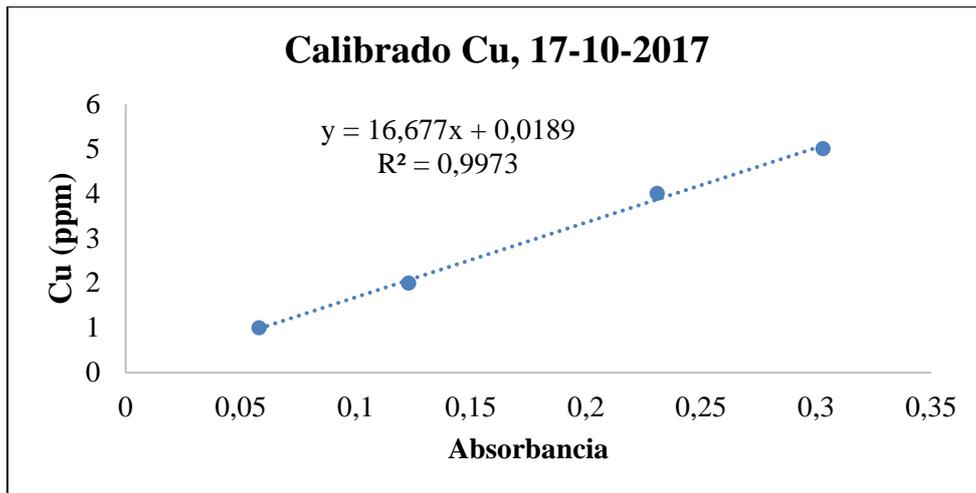


Figura A4.2. Recta de calibrado para la absorción atómica, tomada para las membranas con zeolitas intercambiadas con Cu.