

Modelo mesoscópico de una membrana de intercambio protónico

Mesoscopic model of a proton exchange membrane

Juan David Torrenegra ^a, Juan Pablo Hernández-Ortiz ^{b,c}, & Jarol Molina ^d

^a Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín, Colombia. jdtorrenegar@unal.edu.co

^b Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín, Colombia. jphernandez@unal.edu.co

^c Director of the Colombia/Wisconsin One-Health Consortium

^d Corporación Universitaria Minuto de Dios – UNIMINUTO, Medellín, Colombia. jarol.molina-m@uniminuto.edu.co

Recibido: noviembre 9, 2018. Aceptado: diciembre 22, 2018.

Resumen

Se presenta un modelo mesoscópico multi-escala para una membrana de intercambio protónico de una celda de combustible en el que se emplean condiciones de frontera en la dirección z similares a las que estaría sometida una membrana si estuviera en una celda en operación, en las direcciones y y x se consideran condiciones periódicas. Ya que el modelo tiene características híbridas al ser continuo-discreto, es posible obtener una representación completa de la electrostática del sistema, además de incluir la morfología estructural de las cadenas poliméricas que genera regiones de dominios iónicos percolados.

Palabras Clave: electroquímica, física computacional, dinámica Browniana, celdas de combustible.

Abstract

A discrete multi-scale mesoscopic model is presented for a proton exchange membrane for a fuel cell, where the boundary conditions in the direction are used meanwhile y and x -axis have periodic conditions. It is possible to make a complete representation of the electrostatics of the system by the continuous-discrete hybrid model, as well as to include the structural morphology of the polymer chains that generate regions of percolated ionic domains.

Keywords: Electrochemistry, computational physics, Brownian dynamics, Fuel Cells.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas compuestos por macromoléculas cargadas que interactúan con solventes iónicos son de gran interés en múltiples áreas de investigación; por ejemplo, en biología se encuentran análisis y estudios del ADN [1] y cómo se comporta en entornos confinados [2], cómo afecta las interacciones solvente soluto en la biocompatibilidad de membranas [3], y en el estudio de la formación de complejos entre lisosomas y proteínas [4]. En el ámbito experimental, se ha estudiado el efecto de la solvatación en los espectros de Light Scattered [5]. Y de forma general, se reportan investigaciones acerca de la forma cómo en sistemas coloidales las superficies cargadas modifican las interacciones entre partículas [6]-[15] y en el transporte selectivo de iones en membranas [16], [20].

Este trabajo se centra en el estudio de membranas de intercambio protónico que se emplean en las celdas de combustible, por este motivo se realiza una breve descripción de la operación de una celda de combustible para clarificar la importancia de la membrana en estos dispositivos. Las celdas de membrana polimérica (PEMFC) convierten directamente la energía química en energía eléctrica sin pasar por procesos de combustión. Como se muestra en la figura 1, el combustible es alimentado por una placa bipolar y distribuido por la capa difusiva (GDL Gas Diffusion Layer) al ánodo, en donde mediante una descomposición catalítica se generan electrones y protones además de subproductos como el CO_2 ; de igual forma, en el cátodo se recombinan mediante un proceso catalítico, los protones que viajan por la membrana (derecha de la figura 1) con el oxígeno y los electrones para generar agua. Toda esta serie de reacciones catalíticas ocurre en la MEA, que corresponde al ensamble membrana electrodo membrana (Membrane Electrode Assembly). El corazón de este ensamble es la membrana polimérica, esta separa el ánodo del cátodo, permite el transporte de iones, es el aislante electrónico, además de ser impermeable al paso de combustible, óxidos y demás especies [21].

Este tipo de membranas generalmente están compuestas por un polímero anfílico, donde la parte hidrofóbica da soporte estructural, y la parte hidrofílica, que generalmente es un grupo donador de protones, genera dominios acuosos en los cuales se disocian las contra-cargas y facilitan el transporte iónico [22], [23]. Debido a la función que cumple, la membrana debe ser selectiva al transporte de iones con baja resistencia,

Citar como:

J. Torrenegra, J. Hernández-Ortiz & J. Molina. "Modelo mesoscópico de una membrana de intercambio protónico" Revista CINTEX, Vol. 23(2), pp. 76-85. 2018.

para minimizar pérdidas en la celda y mantener la eficiencia [24]; por esta razón, el estudio del proceso de transporte en las membranas para PEM es de gran importancia. A esto se debe la realización de numerosos estudios teóricos en distintas escalas [4], [25]-[27]; sin embargo, la gran mayoría son estudios atomísticos con escalas temporales y espaciales pequeñas (nm y μ s) [28], [29] y en el caso de los modelos mesoscópicos [26], [30] no consideran interacciones de tipo electrostático.

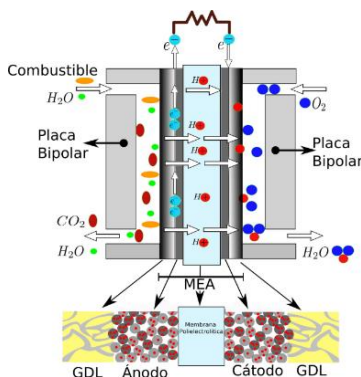


Figura 1. Esquema de una celda de combustible

El problema de considerar cargas en el sistema a nivel mesoscópico, radica en que se combinan dos escalas con tiempos característicos que difieren entre sí en varios órdenes de magnitud, mientras las macromoléculas como las cadenas poliméricas tienen dinámicas que se encuentran en el orden de nano segundos (10^{-9} s), la dinámica de iones en los solventes está en el orden de fento-segundos (10^{-15}) [31]. Por esta razón, modelar estos sistemas con técnicas convencionales, en las que los iones en los solventes son representados por partículas discretas, genera resultados poco precisos. Por otro lado, es inviable determinar la dinámica de las macromoléculas dado el costo computacional que implica alcanzar escalas de nano segundos. Debido a la diferencia de escalas, muchos modelos emplean aproximaciones en el equilibrio como la de Debye-Huckel [30], para obtener el efecto que tienen los iones en solución, y de esta forma evitar el costo computacional que implica la inclusión directa de los iones en solución; la limitante de estas aproximaciones recae en que pierden validez para sistemas fuera del equilibrio.

En este trabajo se emplea una aproximación novedosa mediante partículas discretas (PD) que representan segmentos del polímero y que se modelan mediante simulaciones de Dinámica Browniana [33], [34], en donde el solvente, que se toma como un campo continuo, se incluye en los iones en solución. Este enfoque permite incluir de manera acoplada toda la electrostática de las cargas del solvente continuo, junto con las cargas de las PD de todo el sistema de forma eficiente. De esta forma, la evolución temporal del solvente continuo y las PD se obtiene sin recurrir a aproximaciones de equilibrio. Por lo tanto, este método permite modelar los iones continuos con una aproximación al comportamiento promedio de un colectivo e integrar el medio continuo en una escala temporal mayor; así, la dinámica de las macromoléculas se obtiene en un menor tiempo computacional sin perder detalle de la interacción electrostática del medio continuo.

2. MODELO Y MÉTODO DE SIMULACIÓN EN LA MESO ESCALA

Este trabajo busca una representación de forma precisa y simple de una membrana de intercambio protónico en condiciones regulares de operación. Por lo tanto, el modelo planteado considera un confinamiento entre dos paredes en la dirección z . En la figura 2 una de las paredes representa el ánodo en ($z = 0$), mientras que el otro extremo representa el cátodo ($z = l$). En operación, el lado del ánodo genera protones producto de la reacción electroquímica, lo cual se representa mediante una condición de frontera de tipo Neumann $\frac{dc}{dz} = j$ que corresponde a un flujo constante de iones j , c es la concentración de iones H^+ como se indica en la figura 2; del lado de cátodo se aproxima a una condición de reacción instantánea, por eso se considera que la concentración es igual a cero en la frontera $c = 0$. Para el potencial electrostático en las fronteras se asume una condición homogénea $\phi_l = 0$ y $\phi_0 =$; en las direcciones x, y se emplea la aproximación de condiciones periódicas para todos los fenómenos debido a las dimensiones reales del sistema.

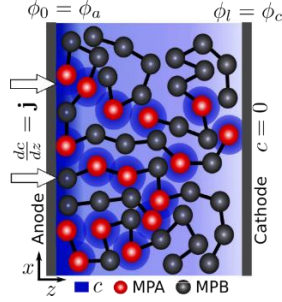


Figura 2. Modelo esquemático de la membrana de intercambio protónico.

El tipo de membrana que se modela es producto de la sulfatación del polímero Poli-eter-eter-cetona o SPEEK. Para este trabajo se empleó el modelo del polímero de grano grueso del SPEEK ya parametrizado [36]-[34]. Estos modelos consisten en agrupar un determinado número de átomos en una entidad que denominaremos mesopartícula (MP), donde el número de átomos óptimo para la agrupación en polímeros está determinado por el segmento de Kuhn (denotado por b); para una cadena de poli-éter-cetona este valor es de 3.73 veces la longitud de un anillo aromático, para el caso de las cadenas de SPEEK completamente sulfonadas, $b = 3.0$. Tomando un promedio simple, para una cadena parcialmente sulfonada se toma como $b = 3.36$ anillos aromáticos, de esta forma se puede estimar que el diámetro de cada MP es de $\sigma = 0.9$ nm, omitiendo las variaciones en tamaño entre las MP sulfonadas (denominadas como MPA) y las no sulfonadas (denotadas como MPB). Las MPA como los grupos sulfónicos tienen carga $z_i = -1$ y las MPB carga sin carga $z_i = 0$; en la figura 3 se muestra de forma esquemática la parametrización del SPEEK para dos segmentos de Kuhn.

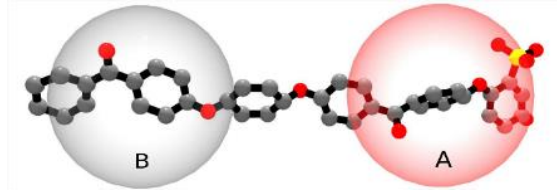


Figura 3. Representación esquemática del modelo de grano grueso del SPEEK.

2.1 Representación de las cadenas de SPEEK

Las cadenas poliméricas están representadas por 100 MP de tipo MPA y MPB con una serie de potenciales que representan el volumen excluido y los enlaces entre MP, específicamente el modelo se conoce como modelo Bead-Spring. Como potencial para la representación del enlace se utiliza el modelo FENE-Fraenkel [37]:

$$F_{vu}^{FF} = H \frac{1-q/Q}{1-[(q_{max}-q)(Q-1)]^2} \quad (1)$$

Aquí H es la constante del resorte, $Q = x_u - x_v$ es el vector entre dos MP subsecuentes, q es la distancia de equilibrio y q_{max} es la extensión máxima del resorte. Para mantener el volumen excluido entre MP-MP y MP-pared se utiliza el potencial Weeks-Chandler-Andersen [38] (WCA).

$$\Phi_{uv} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{uv}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{uv}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Donde σ es el diámetro de la MP, ϵ es la energía, $r_{uv} = x_u - x_v$ es la distancia entre MP y $\Phi = 0$ para $r_{uv} > 2^{1/9}\sigma$.

La fuerza electrostática en cada punto del sistema $F^E(x)$ se evalúa como la carga en el punto x por el campo eléctrico $F^E(x) = z_i E(x)$, con el campo definido como $E(x) = -\nabla\phi(x)$. El campo en toda la región se evalúa mediante la ecuación de Poisson, incluyendo todas las especies cargadas en el sistema.

$$\nabla^2\phi(x) = \frac{\rho(x)}{4\pi\epsilon} \quad (3)$$

Con condiciones de frontera

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz}\phi(x)\Big|_0 &= 0 \\ \frac{d}{dz}\phi(x)\Big|_l &= 0\end{aligned}\quad (4)$$

En la ecuación 3, ϵ corresponde a la permitividad del medio. La correcta solución de la ecuación de Poisson está sujeta a la adecuada definición de la densidad de carga $\rho(x)$ que debe incluir todas las especies cargadas, las discretas que aportan las MP y las continuas que aportan los iones H^+ incluidas en el medio continuo y representadas mediante c . En este caso la densidad de carga se define como se muestra en (5).

$$\rho(x) = \sum_{v=1}^{Np} z_v g_v(x) + z_c F c(x) \quad (5)$$

En (5), la sumatoria de la izquierda se realiza sobre todas la Np MP discretas del sistema, z_v es la valencia de las MP, F corresponde a la constante de Faraday, z_c la valencia de los iones del medio continuo, $c(x)$ la concentración de iones H^+ del medio continuo en la coordenada del espacio x y la función $g_v(x)$ representa una función de regularización de la carga en cada MP y definida en la ecuación 6.

$$g_v(x) = \frac{\zeta^3 e}{\pi^{3/2}} \exp(-\zeta^2 |x_v - x|^2) \quad (6)$$

Donde el parámetro ζ es ajustado para representar el volumen excluido de las MP de forma que $\int g_v(x) dx = 1$, $|x_v - x|$ es la distancia entre cualquier punto x del espacio y el centro de la MP, e es la carga elemental del electrón. Retomando la ecuación (3), con la densidad de carga definida en (5) y su respectiva condición de frontera (4), se puede solucionar el problema mediante el General Geometry Ewald-like Method (GgEm) [39]-[40], un método eficiente para solucionar interacciones de largo alcance para cualquier geometría inspirado en el método tradicional de sumas de Ewald empleado para interacciones electrostáticas.

2.2 Modelo dinámico de las MP

La ecuación estocástica que gobierna la dinámica de las MP en un medio continuo viscoso es obtenida por el balance de fuerzas sobre cada MP. Despreciando la inercia, es decir, considerar un número de Reynolds cercano a cero, el balance se escribe como:

$$F_v^h + F_v^B + F_v^S + F_v^w + F_v^u + F_v^E = 0 \quad (7)$$

Para cada MP perteneciente al sistema $v = 1, 2, \dots, Np$ donde F_v^h es la fuerza hidrodinámica, F_v^B es la fuerza Browniana, F_v^S fuerza configuracional del resorte, F_v^w de volumen excluido con la pared, F_v^u de volumen excluido entre MP y F_v^E es la fuerza electrostática. La integración de la ecuación de distribución de probabilidad de Fockker-Planck para el balance de fuerzas sobre cada MP, resulta en una ecuación diferencial estocástica para la evolución de cada MP dada por (8).

$$dR = \left[U_0 + M \cdot F + \frac{\partial}{\partial x} \cdot D \right] dt + \sqrt{2} B \cdot dW \quad (8)$$

Donde $R = x_1, x_2, x_3, \dots, x_{Np}$ es un vector que contiene las coordenadas espaciales de las MP, U_0 es la velocidad no perturbada del fluido en la posición de la MP, $D = k_B T M$ es el tensor de difusión, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, M es el tensor de movilidad que tiene en cuenta el arrastre de Stokes que da cuenta de las interacciones hidrodinámicas entre MP. En este trabajo se estudian sistemas en equilibrio, por este motivo el tensor de difusión se reduce a una diagonal constante y la derivada es cero. Finalmente, W es un vector de números aleatorios de media cero y varianza dt .

2.3 Modelo dinámico de los iones continuos

La dinámica de los iones continuos se rige por el balance de especies presente en el continuo. El balance incluye la contribución difusiva y la convectiva $N(x) = c(x)v(x) + j(x)$ donde $v(x)$ es el campo de velocidad del fluido y $j(x)$ es el Flux de iones, que en este caso está dado por la (9), que se conoce como ecuación de Nernst-Planck.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla N(x) \quad (9)$$

Para este caso particular, debido a la densidad de la membrana, se considera que $v = 0$. De esta forma el balance se convierte en:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \left[\nabla^2 c(x) + \left(\frac{e z_c}{k_B T} \right) (c(x) \nabla^2 \phi(x) + \nabla c(x) \cdot \nabla \phi(x)) \right] \quad (10)$$

Si (10) se soluciona con las condiciones que se muestran en (11a) y (11b). La condición de (11a) corresponde a una condición inicial homogénea, donde c_0 es la concentración inicial del sistema y las condiciones de frontera en z son dadas por:

$$c(x)|_{t=0} = c_0 \quad (11a)$$

$$-D_i \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0} = j(x); c(x)|_{z=l} = 0 \quad (11b)$$

Donde $z = 0$ corresponde a la frontera del ánodo, j el flux de iones, $z = l$ a la frontera del cátodo. Para garantizar la electro-neutralidad del sistema la concentración inicial c_0 , se define como se muestra en (12)

$$c_0 = \frac{z_v N_p}{z_c V_{box} N_A} DS \quad (12)$$

Donde z_v es la valencia de las MP, z_c es la valencia de los iones continuos, N_p es el total de MP, N_A es el número de Avogadro y DS se conoce como grado de sulfonación y es la relación entre las MPA y el total de MP, por lo que se define como $DS = \frac{NS * MPA}{N_p}$, donde NS es el número de cadenas poliméricas.

3. RESULTADOS

3.1 Verificaciones numéricas del modelo

En esta parte se realizarán las verificaciones numéricas de las condiciones de frontera y comportamiento de todas las componentes del modelo, para luego unificarlas. En primer lugar, se comprueba la correcta solución electrostática para la parte discreta, para esto se compara la solución del método de solución electrostática denominado GgEm comparado con la solución de Coulomb, para dos cargas de valencia $z_i = +5$ y $z_i = -5$ variando la distancia, los resultados se muestran en la figura 4.

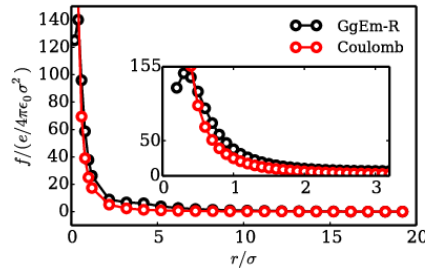


Figura 4. Fuerza electrostática entre dos MP de valencia $z_i = +5$ y $z_i = -5$ variando la distancia.

Como se observa en la figura 4, las diferencias entre el método de solución para la fuerza electrostática entre GgEm y Coulomb son muy precisas, las pequeñas variaciones que se presentan a cortas distancias son debidas a que el método de Coulomb aplica para un sistema infinito, mientras que la solución de GgEm se realiza para un sistema periódico; se utilizó una caja de simulación con un tamaño significativamente grande (50σ por dimensión), pero la periodicidad sigue presente, lo que genera desviaciones.

Para la parte continua se dispuso una condición inicial donde la mitad de la caja de simulación se dispuso con una concentración c_0 inicial de iones con valencia $z_i = -1$, la otra mitad con c_0 inicial de iones con valencia $z_i = +1$, como se muestra en el lado izquierdo de la figura 5, esto con el objetivo de mantener la electroneutralidad del sistema global. Además, al lado izquierdo de la figura 5 se observa un perfil tanto de la concentración como del potencial eléctrico de una línea que cruza el centro de la caja de simulación en dirección z , resaltando la simetría en la distribución.

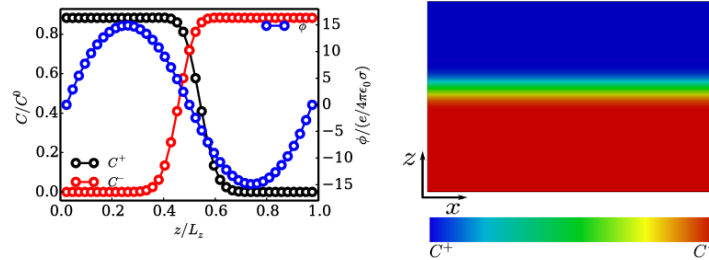


Figura 5. (Izquierda) Perfil de concentración inicial para una mezcla de iones continuos positivos y negativos (línea negra y roja), la distribución de potencial (línea azul) a lo largo de una línea transversal en dirección z (Derecha) un plano transversal de la concentración de iones.

El sistema mostrado en la figura 5 se deja evolucionar temporalmente hasta que se establece una condición de estado estable, la que se muestra en la figura 6. Como condición de potencial electrostático se asume que, en las fronteras, el potencial es igual a cero, condición que se cumple como se puede observar en la curva azul del lado derecho de la figura 6. Para los iones continuos se establecieron dos condiciones de frontera para iones positivos y negativos idénticas a las que tendrán en la celda real, para los iones negativos en $z = 0$ la concentración es igual a cero ($c = 0$) y en el lado contrario en $z = l$ (que corresponde al ánodo), se tiene una condición de flujo $dc/dz = j$ en los iones. Para los iones positivos se mantienen las mismas condiciones descritas pero en las fronteras opuestas, como se desprende de las curvas negras y azules representando las concentraciones para los iones positivos y negativos; las respuestas muestran perfiles que son perfectamente simétricos, cumpliendo las condiciones de frontera para todos los casos.

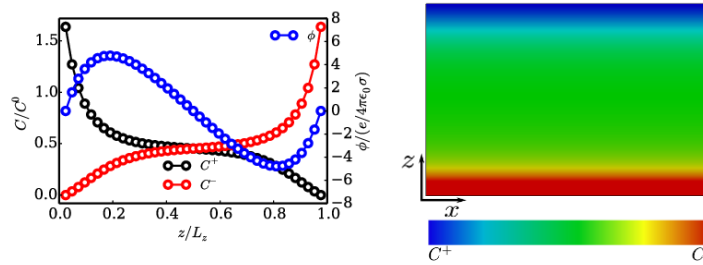


Figura 6. (Izquierda) Perfiles de concentración en estado estable para una mezcla de iones continuos positivos y negativos (línea negra y roja) y el perfil del potencial (línea azul) a lo largo de una línea en un plano de concentración, (Derecha) un perfil transversal de la concentración y el potencial eléctrico.

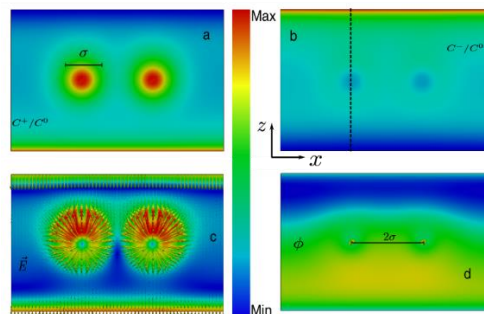


Figura 7. Planos de potencial, concentración (a-b) y campo eléctrico y potencial (c-d) para un sistema de dos partículas discretas negativas inmersas en una solución de iones continuos positivo y negativo.

Una vez se verifica la solución de un sistema continuo (Ecuación de Nerts-Planck) y uno discreto (iones discretos) se procede a encontrar la solución para un sistema unificado, es decir, un sistema mesoscópico. El método a usar se denomina NP-GgEm (Nerts Planck General geometry Ewald-like method). Inicialmente se localizan dos MP con $\sigma = 5\text{nm}$ y valencia $z_v = -5$, ubicados de forma simétrica en el centro de la caja de simulación, inmersos en un medio con iones continuos de carga positiva y negativa con valencia $z_c = +1, z_c = -1$; la concentración c_0 inicial se ajusta para garantizar la electro-neutralidad global del sistema y es igual a 3.7 nm para ambas especies. La figura 7 muestra perfiles para el sistema en estado estable. En la parte inferior se halla la condición de frontera de flux de entrada, por eso la concentración es mayor. En la parte superior la

condición de concentración es igual a cero. Como se muestra en la parte central, existe una mayor concentración de iones positivos debido a que es la posición en la que se posicionan los iones discretos con carga negativa, lo que atrae los iones positivos del medio continuo. La figura 7b muestra el perfil de concentración de iones continuos negativos, el comportamiento es exactamente igual pero inverso en las condiciones de frontera de los iones y en la región donde se encuentran los iones, como tienen la misma carga negativa, la concentración en esa región es menor tendiendo a cero. En la parte inferior, las figuras 7c y 7d muestran el campo eléctrico y el potencial, cuyo comportamiento es el esperado para este tipo de sistemas, mostrando una asimetría natural debida a las condiciones de frontera.

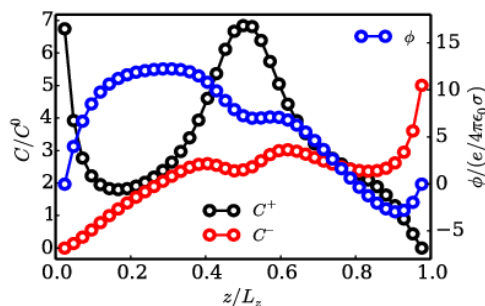


Figura 8. Perfiles de potencial, concentración y campo eléctrico para un sistema de dos partículas discretas negativas inmersas en una solución de iones continuos positivos y negativos.

En la figura 8 se muestran las curvas de potencial y concentraciones de iones continuos para la línea transversal en dirección z que corta a una de las MP por la mitad y que corresponde a la línea punteada de la figura 7b. Como se puede observar la concentración de iones positivos tiene un máximo en la parte central, esto se debe a que la MP se encuentra en esa posición y como tiene carga negativa, por atracción electrostática los acumula, caso contrario ocurre con los iones continuos negativos que corresponden a la curva roja, en esta zona se ve claramente un mínimo producto de la repulsión electrostática debido a que ambos tienen carga negativa. Los valores de concentración en las fronteras $z = 0, z = 1$ corresponden específicamente a las condiciones de frontera, al igual que los valores de potencial.

3.2 Modelo de la membrana

Ya verificado que el sistema acoplado NP-GgEm, reproduce la física completa del sistema para un par de MP cargadas inmersas en una solución iónica, se procede a realizar la primera aproximación de la configuración de la membrana de intercambio protónico. Para esto se modeló un sistema que en la dirección periódica confinada z es de $L_z = 37.6$ nm y en las direcciones periódicas x, y $L_x = L_y = 75.2$ nm con un total de 1194 cadenas de SPEEK de 100 MP cada cadena y un grado de sulfonación $DS = 0.3$.

Para esta configuración y a partir de la ecuación (12), se tiene que la concentración inicial es $c_0 = 0.299$ Molar con valencia $z_c = +1$, lo que resulta en un sistema que tiene una configuración como la mostrada en la figura 9. En esta figura las esferas de color gris corresponden a las MPB sin carga, las esferas rojas corresponden a las MPA con carga -1, el continuo azul corresponde a los iones del medio continuo con carga positiva. En la figura 9 se puede observar en b y c la correspondencia que existe entre la posición de las MPA (esferas rojas figura 9c) y las regiones de mayor concentración de iones continuos (regiones azules oscuras en la figura 9b), esto se debe a que son contra-cargas. En la figura 9a se muestra el plano transversal al confinamiento donde se encuentran los electrodos, para denotar cómo se forman regiones interconectadas de alta concentración de iones H^+ (iones continuos), este plano es relevante debido a que la parte inferior representa el ánodo que es donde se generan los iones H^+ y la parte superior al cátodo donde los iones se consumen y la formación de estas regiones es de vital importancia en la conductividad de estas membranas.

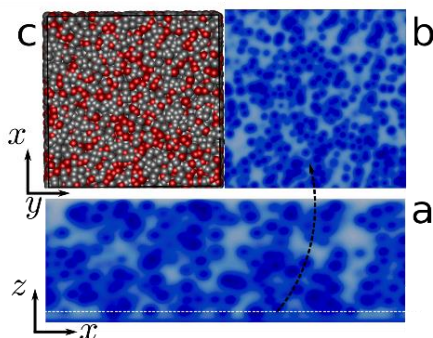


Figura 9. Configuración de la membrana, en el sistema existen 1194 cadenas de SPEEK con $DS=0.3$, a plano de concentración de iones continuos transversal al confinamiento, b plano paralelo que corresponde a la línea blanca punteada de a, c posición de las MP en el mismo plano b.

En trabajos futuros, se implementará este modelo en aplicaciones asociadas a las ciencias biológicas, como alineamiento de cadenas de DNA mediante sales en micro-canales y en suspensiones de catalizadores magnéticos autopulsados.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología que permite incluir en un modelo de Dinámica Browniana un balance de especies cargadas en el medio continuo y cuantificar el efecto que las partículas discretas cargadas tienen sobre el medio continuo cargado y, de igual forma, cómo las cargas del medio continuo afectan la configuración de las partículas discretas. Adicional a esto, las primeras simulaciones de la membrana muestran la formación de canales de iones continuos entre ánodo y cátodo y cómo esta distribución está correlacionada con las coordenadas de las MPA.

Este modelo tiene el potencial de realizar una descripción adecuada de la membrana, por lo que se debe aplicar a múltiples escenarios de concentración de iones, DS y tamaños para estudiar detenidamente el efecto que estas variables tienen sobre la morfología de la membrana.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia y a la Corporación Universitaria Minuto de Dios - UNIMINUTO - por su apoyo para este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] A. Savelyev and G. A. Papoian, "Molecular renormalization group coarse-graining of polymer chains: Application to doublestranded DNA", *Biophysical Journal*, vol. 96, pp. 4044-4052, 2009.
- [2] D. Cheddie and N. Munroe, "Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling", *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 72-84 (2005).
- [3] T. Boudou, T. Crouzier, K. Ren, G. Blin, and C. Picart, "Multiple functionalities of polyelectrolyte multilayer films: New biomedical applications", *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 441-467, 2010.
- [4] L. K. Sanders, W. Xian, C. Gu_aqueta, M. J. Strohmman, C. R. Vrasich, E. Luijten, and G. C. L. Wong, "Control of electrostatic interactions between F-actin and genetically modified lysozyme in aqueous media", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 104, pp. 15994-9 2007.
- [5] M. J. Stephen, "Spectrum of Light Scattered from Charged Macromolecules in Solution", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, pp. 3878, 1971.
- [6] J. Palacio, M. Fulla, I. Rivera. "Modelo Físico-Matemático para la Estimación del Tamaño de Partículas en Suspensiones Coloidales de Baja Dilución". *Revista CINTEX*, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 53-68, june 2015. ISSN 2422-2208.
- [7] V. Isaza, J. Izquierdo. "Estudio experimental de las propiedades morfológicas del compuesto NaNbO_3 ". *Revista CINTEX*, [S.l.], v. 21, n. 1, p. 9-13, june 2016. ISSN 2422-2208
- [8] E. Mejía, L. Osorno, and J. Ospina, "Microorganismos Hierro-Azufre Oxidantes Una Alternativa Biotecnológica," *Rev. CINTEX*, vol. 19, pp. 63-77, 2014.
- [9] F. Hoyos Gómez, J. Betancur Gómez, D. Osorio Patiño, and J. G. Ardila Marín, "Construcción de curvas de factor de concentración de esfuerzos por medio de simulaciones," *Rev. CINTEX*, vol. 21, no. 1, pp. 35-43, 2016.

- [10] J. Z. Wu, D. Bratko, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, "Interaction between oppositely charged micelles or globular proteins", *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 62, pp. 5273-5280, 2000.
- [11] M. Trulsson, B. J. Onsson, T. Akesson, J. Forsman, and C. Labbez, "Repulsion between oppositely charged surfaces in multivalent electrolytes", *Physical Review Letters*, vol. 97, pp. 1-4, 2006.
- [12] A. A. Meier-Koll, C. C. Fleck, and H. H. von Grounberg, "The counterion-release interaction", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 6041-6052, 2004.
- [13] S. A. Safran, "Scaling relations for counterion release and attraction of oppositely charged surfaces", *Europhysics Letters*, vol. 69, pp. 826-831, 2005.
- [14] D. Ben-Yaakov, Y. Burak, D. Andelman, and S. A. Safran, "Electrostatic interactions of asymmetrically charged membranes", vol. 79, pp. 0295-5075, 2007.
- [15] H. S. Antila, P. R. Van Tassel, and M. Sammalkorpi, "Interaction modes between asymmetrically and oppositely charged rods", *Physical Review E*, vol. 93, pp. 1-6, 2016.
- [16] T. Harit and F. Malek, "Elaboration of new thin solid membrane bearing a tetrapyrazolic macrocycle for the selective transport of lithium cation", *Separation and Purification Technology*, vol.188, pp. 394-398, 2017.
- [17] D. Zioui, O. Arous, N. Mameri, H. Kerdjoudj, M. S. Sebastian, J. Vilas, J. Nunes-Pereira, and S. Lanceros-Mendez, "Membranes based on polymer miscibility for selective transport and separation of metallic ions", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 336, pp. 188-194, 2017.
- [18] D. Wang, J. Hu, D. Liu, Q. Chen, and J. Li, "Selective transport and simultaneous separation of cu(ii), zn(ii) and mg(ii) using a dual polymer inclusion membrane system" *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 205-213, 2017.
- [19] X.-M. Zhang, Z.-H. Tu, H. Li, L. Li, Y.-T. Wu, and X.-B. Hu, "Supported protic-ionic-liquid membranes with facilitated transport mechanism for the selective separation of co2", *Journal of Membrane Science*, vol. 527, pp. 60-67, 2017.
- [20] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, "Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulation, elementary reactions and phenomenology", *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4637-4678, 2004.
- [21] X. Li, S. De Feyter, D. Chen, S. Aldea, P. Vandezande, F. D. Prez, and I. F. J. Vankelecom, "Solvent-resistant nanofiltration membranes based on multilayered polyelectrolyte complexes", *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3876-3883, 2008.
- [22] K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science*, vol.185, pp. 29-39, 2001.
- [23] P. Pei, Y. Li, H. Xu, and Z. Wu, "A review on water fault diagnosis of PEMFC associated with the pressure drop", *Applied Energy*, vol. 173, pp. 366-385, 2016.
- [4] R. Sousa and E. R. Gonzalez, "Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* vol. 147, pp. 3245, 2005.
- [25] E. O. Johansson, T. Yamada, B. Sund_en, and J. Yuan, "Dissipative particle dynamics approach for nano-scale membrane structure reconstruction and water diffusion coefficient estimation", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1800-1808, 2015.
- [26] W. Goddard, B. Merinov, A. Van Duin, T. Jacob, M. Blanco, V. Molinero, S. S. Jang, and Y. H. Jang, "Multi-paradigm multiscale simulations for fuel cell catalysts and membranes", *Molecular Simulation*, vol. 32, pp. 251-268, 2006.
- [27] E. Spohr, "Monte Carlo simulations of a simple lattice model of polymer electrolyte membranes", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 136, pp. 288-293, 2007.
- [28] A.-T. Kuo, W. Shinoda, and S. Okazaki, "Molecular Dynamics Study of the Morphology of Hydrated Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.120, pp. 25832-25842, 2016.
- [29] J. T. Wescott, Y. Qi, L. Subramanian, and T. Weston Capehart, "Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes", *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, pp. 1-14, 2006.
- [30] D. Allen M. & Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, 1987.
- [31] Kirby, Brian. *Micro- and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. New York: Cambridge University Press, 2010. Print.
- [32] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, 2009 pp. 1-288.
- [33] H. C. Ottinger, *Beyond Equilibrium Thermodynamics*, Wiley-Interscience, 2005.
- [34] H. Risken and T. Frank, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications*, Springer Series in Synergetics, Springer, 1996.
- [35] F. Paper, M. Tripathy, A. P. Deshpande, and P. B. S. Kumar, "How Much Can We Coarse-Grain while Retaining the Chemical Specificity: A Study of Sulfonated Poly(ether ether ketone)", pp. 155-169, 2016.

- [36] P. V. Komarov, I. N. Veselov, P. P. Chu, and P. G. Khalatur, "Mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) and Nafion", *Soft Matter*, vol. 6, pp. 3939, 2010.
- [37] C. C. Hsieh, S. Jain, and R. G. Larson, "Brownian dynamics simulations with stiff finitely extensible nonlinear elastic-Fraenkel springs as approximations to rods in bead-rod models", *The Journal of chemical physics*, vol. 124, pp. 044911, 2006.
- [38] D. J. Evans and G. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, 2008.
- [39] J. P. Hernández-Ortiz, J. J. De Pablo, and M. D. Graham, "Fast computation of many-particle hydrodynamic and electrostatic interactions in a confined geometry", *Physical Review Letters* vol. 98, pp. 1-4, 2007.
- [40] J. P. Hernández-Ortiz, H. Ma, J. J. De Pablo, and M. D. Graham, "Concentration distributions during flow of confined flowing polymer solutions at finite concentration: slit and grooved channel", *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. 20, pp. 143-152, 2008.
- [41] J. P. Hernández-Ortiz, M. Chopra, S. Geier, and J. J. De Pablo, "Hydrodynamic effects on the translocation rate of a polymer through a pore", *Journal of Chemical Physics*, vol. 131, pp. 1-8, 2009.