

**EVALUACIÓN DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO  
OBTENIDA A PARTIR DE COPOLÍMERO DE ÉSTER ACRÍLICO Y ESTIRENO  
PARA SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE**



**NAYILIS PAHOLA MÉNDEZ MERLANO  
EDUARDO ALEJANDRO TOSCANO LUCAS**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CARTAGENA DE INDIAS, D. T. Y C.**

**2013**

**EVALUACIÓN DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO  
OBTENIDA A PARTIR DE COPOLÍMERO DE ÉSTER ACRÍLICO Y ESTIRENO  
PARA SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE**



**NAYILIS PAHOLA MÉNDEZ MERLANO  
EDUARDO ALEJANDRO TOSCANO LUCAS**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Directora**

**María Teresa Acevedo Morantes, M.Sc.**

**Grupo de Investigación: Modelación de Partículas y Procesos**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CARTAGENA DE INDIAS, D. T. Y C.**

**2013**

**Nota de aceptación:**

---

---

---

---

---

---

---

**Firma del presidente del jurado**

---

**Firma del jurado**

---

**Firma del jurado**

**Cartagena de Indias D.T. Y C., 11 de Junio de 2013**

## DEDICATORIA

A Dios por ser el motor de mi vida y haberme permitido avanzar en este arduo camino. A mis padres Nayib y Lilis por su apoyo y comprensión, por creer en mí y demostrarme que las únicas barreras que existen son las que cada uno se impone. Sin ellos, jamás hubiese podido lograrlo, su tenacidad y lucha insaciable han hecho de ellos mi gran ejemplo a seguir, los amo. A mis hermanos Holman y Daniela por su apoyo, gracias por depositar toda su confianza en mí. A Diego por su comprensión y amor incondicional, por ser una voz de aliento en momentos de decline y cansancio.

*Nayilis Méndez*

A Dios,

Porque este es el resultado de muchas de sus bendiciones.

*Eduardo Toscano*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darnos la fuerza, sabiduría y perseverancia, especialmente en los momentos más difíciles y por haber puesto en el camino a aquellas personas que han sido nuestro soporte y compañía.

A toda nuestra familia especialmente a nuestros padres por su confianza, sus consejos y apoyo incondicional, gracias a sus esfuerzos e invaluable ayuda, todo este trabajo ha sido posible.

A la profesora María Acevedo Morantes, nuestra directora de tesis, por compartir sus conocimientos y ser una guía para el desarrollo de este proyecto. Con su inestimable ayuda este trabajo ha llegado a buen puerto.

A los Drs. Álvaro Realpe, Adriana Herrera y Lena Morón de los Programas de Ingeniería Química y Alimentos quien con sus consejos, recomendaciones y aclaraciones hicieron que esta tesis haya visto la luz.

A nuestros compañeros en esta larga cruzada Karoll, Anny y Yina sé que nos tropezamos con un montón de dificultades pero con suerte nos encontramos en este grupo tan unido y sacamos esto adelante. Gracias infinitas.

Y a todas aquellas personas que de una otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, se hace extensivo el más sincero agradecimiento.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1. OBJETIVOS.....	17
1.2. OBJETIVO GENERAL .....	17
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL .....	18
2.1. ANTECEDENTES .....	18
2.1.1. Origen y Desarrollo .....	18
2.2. ESTADO DEL ARTE .....	20
2.3. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	24
2.3.1. Celdas de Combustible .....	24
2.3.2. Funcionamiento de una celda de combustible .....	25
2.3.3. Tipos de celda de combustible.....	26
2.3.4. Celdas de combustible tipo PEM .....	27
2.3.4.1. Capa difusora de gas (GDL) .....	29
2.3.4.4. Membranas poliméricas comerciales .....	30
2.3.5. Aplicaciones.....	32
3. METODOLOGÍA .....	33
3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN .....	33
3.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN .....	33
3.2.1. Fuentes de información primaria.....	33
3.2.2. Fuentes de información secundaria .....	33
3.3. POBLACIÓN Y MUESTRA.....	34
3.3.1. Población .....	34
3.3.2. Muestra .....	34
3.4. VARIABLES .....	34

3.4.1. Variables independientes.....	34
3.4.2. Variables dependientes.....	34
3.4.3. Variable intervinientes.....	35
3.5. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	36
3.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.6.1. Materiales .....	36
3.6.2. Modificación del copolímero.....	37
3.6.2.1. Sulfonación del copolímero.....	37
3.6.2.2. Adición de dióxido de titanio .....	38
3.6.3. Preparación de la membrana.....	39
3.6.3.1. Membranas sin modificación.....	39
3.6.3.2. Membranas cargadas .....	39
3.6.3.3. Membranas sulfonadas (cargadas y no cargadas) .....	39
3.6.4. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las membranas .....	40
3.6.4.1. Capacidad de retención de agua .....	40
3.6.4.2. Capacidad iónica .....	40
3.6.4.3. Estabilidad oxidativa .....	41
3.6.4.4. Hidrofobicidad de las membranas.....	42
3.6.4.5. Espectroscopia infrarroja .....	43
3.6.4.7. Propiedades mecánicas.....	43
3.6.4.8. Conductividad protónica.....	44
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	45
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MEMBRANAS.....	45
4.2.1. Determinación de la capacidad de retención de agua en las membranas...	46
4.2.2. Determinación de la capacidad iónica de las membranas .....	49
4.2.3. Determinación de la estabilidad oxidativa de las membranas.....	53
4.2.4. Hidrofobicidad de las membranas.....	55
4.2.5. Espectroscopia de infrarrojo.....	57

4.2.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	59
4.2.7. Propiedades mecánicas.....	61
4.2.8. Conductividad protónica.....	64
5.CONCLUSIONES .....	66
6.RECOMENDACIONES.....	68
REFERENCIAS .....	69

## LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Grupos funcionales catiónicos y aniónicos más comunes en electrolitos .	30
Tabla 2. Variables independientes.....	35
Tabla 3. Variables dependientes.....	35
Tabla 4. Variables intervinientes.....	35
Tabla 5. Diseño experimental, factores y subniveles. ....	36
Tabla 6. Diseño Experimental, corridas. ....	36
Tabla 7. Análisis de varianza, prueba de adsorción de agua.....	48
Tabla 8. Capacidad de intercambio ionica de las muestras.....	49
Tabla 9. Análisis de varianza, capacidad de intercambio iónico. ....	52
Tabla 10. Angulo de contacto de las diferentes membranas. ....	57
Tabla 11. Temperatura de transición vítrea de los distintos tipos de membranas .	61
Tabla 12. Propiedades mecánicas.....	61

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Resumen de la incorporación de los diferentes tipos de pilas de combustible a los distintos sectores de mercado. ....	27
Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible. ....	28
Figura 3. Estructura química general de los polímeros perfluorosulfonados. ....	31
Figura 4. Estructura del éster acrílico – estireno.....	37
Figura 5. Montaje de sulfonación.....	38
Figura 6. Tipos de membranas fabricadas.....	45
Figura 7. Retención de agua de los diferentes tipos de membrana.....	46
Figura 8. Diagrama de Pareto, adsorción de agua.....	49
Figura 9. Diagrama de Pareto, capacidad de intercambio iónico.....	52
Figura 10. Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de $H_2O_2$ de 0.01M.....	53
Figura 11. Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de $H_2O_2$ de 0.05 M.....	53
Figura 12. Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de $H_2O_2$ de 0.5 M.....	54
Figura 13. Membranas al inicio del proceso de humectación.....	56
Figura 14. FTIR de las muestras analizadas.....	58
Figura 15. Termogramas DSC de los distintos tipos de membrana.....	59
Figura 16. Tensión vs deformación de las membranas.....	62
Figura 17. Diagrama de Nyquist muestra sulfonda - cargada.....	65

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Hidrofobicidad de las membranas .....	80
Anexo B. Espesor de las membranas preparadas.....	83
Anexo C. Análisis de varianza (anova) .....	84
Anexo D. Prueba de caída de presión hidrostática.....	90

## RESUMEN

En el presente trabajo de grado se sintetizaron membranas de intercambio protónico a partir de una resina de éster acrílico y estireno para la aplicación en celdas de combustible. Las propiedades de las membranas fueron modificadas a partir de la reacción de sulfonación y adición de dióxido de titanio. Ensayos de absorción de agua, capacidad de intercambio iónico, estabilidad oxidativa y análisis térmico fueron aplicados para caracterizar las membranas preparadas. De los resultados obtenidos se concluye que las membranas sulfonadas – cargadas con  $\text{TiO}_2$  presentan mejores características fisicoquímicas, siendo la capacidad de intercambio iónico de 0.53 meq/g, la retención de agua de 25.8% y resistencia a la tracción de 4.63 MPa, lo cual confirma que la introducción de grupos sulfónicos mejora las propiedades mecánicas, mientras que la presencia de dióxido de titanio aumenta la captación de agua y el intercambio protónico. Considerando los resultados de la caracterización, se determinó la conductividad protónica de este tipo de membranas por el método de impedancia electroquímica bajo condiciones secas, su valor de  $6.42 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  es similar al registrado por otras investigaciones. Por lo anterior, las membranas sulfonadas – cargadas con  $\text{TiO}_2$  representan una alternativa de estudio avanzado para aplicaciones como membrana de intercambio protónico.

**Palabras Clave:** copolímero de éster acrílico – estireno, membrana, conductividad protónica, celda de combustible.

## ABSTRACT

The synthesis of proton exchange membranes by using a resin of acrylic ester and styrene copolymer for fuel cells applications was applied. The properties of these membranes were modified by the sulfonation reaction and the addition of titanium dioxide. Furthermore, the water absorption, ion exchange capacity, oxidative stability, and thermal analysis of these membranes were measured. From these results, the sulfonated/TiO<sub>2</sub> membrane exhibited better physicochemical characteristics, with an ion exchange capacity of 0.53 meq/g, a water retention of 25.8 %, and a tensile strength of 4.63 MPa, which confirmed that the introduction of sulfonic groups improves the mechanical properties of the membrane, while the presence of titanium dioxide increases the uptake of water and proton exchange. In addition, the proton conductivity of the sulfonated/TiO<sub>2</sub> membrane by the application of the electrochemical impedance method under dry conditions was measured, obtaining a value of  $6.42 \times 10^{-7}$  S/cm, which is similar to the value reported in the literature under similar conditions. Therefore, the Sulfonated/TiO<sub>2</sub> membranes represent an alternative to advanced studies for applications, such as proton exchange membrane.

**Keywords:** copolymer of styrene acrylic ester, membrane, proton conductivity, fuel cell.

## INTRODUCCIÓN

La generación de energía es uno de los grandes soportes para el desarrollo de la humanidad y el mejoramiento de la calidad de vida. En las últimas décadas se ha dado un aumento a nivel global de los requerimientos energéticos, como consecuencia han disminuido las reservas de petróleo y carbono obligando a la búsqueda de otras alternativas con el fin de satisfacer la demanda de energía. Cifras entregadas por la British Petroleum (2010) indican que el consumo de energía ha aumentado en más de 1 TW para cada uno de los recursos energéticos en poco más de 20 años. La cantidad de energía generada a través del petróleo a finales de la década de los ochenta fue de 3.8 TW y superó los 5 TW para 2005, el consumo de carbón pasó de 2.8 a 4 TW y el de gas natural de 2 a 3.4 TW, en este mismo periodo (Jiménez, 2011). Este aumento de la demanda energética se debe principalmente al crecimiento mundial de la población, al importante desarrollo de procesos industriales y al uso masivo del transporte.

Si se sigue consumiendo energía al ritmo actual las reservas de estos recursos llegaran a su extinción, provocando problemas sociales y económicos. En 2010 se dio a conocer un informe sobre tendencias energéticas, emisiones de gas de efecto invernadero y energías alternativas, donde se pone en manifiesto la magnitud de la situación actual, se expresa que la producción en todos los yacimientos de petróleo existentes en el mundo está disminuyendo a un ritmo entre el 4,5 % y el 6,7 % al año, pero la producción mundial se ha mantenido estable por la explotación de nuevos pozos (Ballenilla, 2010).

Las investigaciones actuales no solo se basan en optimizar los procesos existentes relacionados a los principales recursos energéticos sino también en el desarrollo de nuevas formas limpias y eficientes para generar energía. El ingenio humano está en la búsqueda de recursos energéticos primarios que permitan mantener el consumo per cápita a partir de fuentes renovables directas o

derivadas del sol, como el viento, la hidráulica, la geotermia y la biomasa que al mismo tiempo disminuyan las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por la quema de combustibles fósiles que generan problemas ambientales (Chinarro & Jurado, 2009).

Métodos como la electrolisis, han sido desarrollados por considerarse como una de las mejores alternativas a los medios tradicionales. Las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC) han creado un gran interés debido a las ventajas brindadas en aplicaciones de automóviles y equipos electrónicos. Además, suministran energía de forma limpia, ya que reduce sustancialmente la generación de CO<sub>2</sub> por unidad de energía producida y elimina las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> (Ramírez, 2004).

En Colombia, González y Vargas (2011) sintetizaron membranas a partir de poli(vinil alcohol), agregando grupos funcionales -PO<sub>4</sub> y reforzadas con partículas porosas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>, obteniendo buenas propiedades hidrofílicas, una alta densidad de funciones químicas reactivas favorables para el entrecruzamiento del copolímero y conductividades del orden de 10<sup>-2</sup> S/cm.

Actualmente existen en el mercado membranas de intercambio basadas en polímeros perfluorosulfonados como Aciplex (de AsahiChemical), Dow (de Dow Chemical) y Nafion®, fabricado por Dupont, que ha dado buenos resultados en pilas de combustible debido a su alta conductividad iónica a temperaturas menores de 80 °C, y buena resistencia química. Sin embargo, los principales obstáculos para una mayor comercialización de las pilas de combustible de electrolito polimérico son su baja conductividad a humedades relativamente bajas, la alta permeabilidad al metanol, las pobres propiedades mecánicas a temperaturas por encima de 130 °C y la cantidad de platino requerida como catalizador, que aumenta el costo de las membranas conocidas hasta el momento (Mayandía, 2009).

Este trabajo de grado tiene como finalidad realizar una membrana de intercambio protónico a partir de una resina de copolímero de éster acrílico y estireno, mediante la modificación de la conductividad y las propiedades mecánicas, por medio de la adición de dióxido de titanio y sulfonación. Debido a las características presentadas por el copolímero, éste se proyecta como una alternativa viable a los materiales usados comercialmente. La investigación se desarrolló en el laboratorio de Transferencia de Masa del programa de ingeniería química de la Universidad de Cartagena; enlazada al grupo de Modelación de Partículas y Procesos, en la línea de obtención de membranas de intercambio protónico para aplicaciones en celdas de combustible, contribuyendo de esta manera al desarrollo científico en el mejoramiento de las celdas de combustible.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.2. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la membrana de intercambio protónico obtenida a partir de copolímero de éster acrílico y estireno para su aplicación en una celda de combustible.

### **1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Modificar las propiedades mecánicas y la conductividad del copolímero de éster acrílico y estireno mediante sulfonación y/o adición de dióxido de titanio.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de la membrana de intercambio protónico, preparada a partir de copolímero de éster acrílico y estireno sulfonado y/o modificado con dióxido de titanio, para valorar el resultado de las modificaciones.
- Evaluarla conductividad protónica de la membrana fabricada mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

## **2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL**

### **2.1. ANTECEDENTES**

En la búsqueda de energía renovable y limpia, las investigaciones actuales están enfocadas al desarrollo del campo de los biocombustibles y de energías a base de hidrógeno y a la búsqueda de aumentar la eficacia y eficiencia de los mecanismos existentes como las celdas de combustible para producir energía eléctrica a partir del hidrógeno.

#### **2.1.1. Origen y Desarrollo**

El concepto de celda de combustible quedó efectivamente demostrado en el siglo XIX por William Grove, un químico, físico y abogado, a quien se le atribuye la invención. Grove realizó una serie de experimentos, lo que él llamó una batería voltaica de gas, los cuales finalmente demostraron la producción de corriente eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno sobre un catalizador de platino. El término fue usado por primera vez en 1889 por Charles Langer y Ludwig Mond, quienes investigaron las pilas usando gas de carbón como combustible (I.C.M.A., 2006).

En 1932, el profesor de ingeniería Francis Bacon realizó un diseño similar al planteado por Grove con su batería gaseosa, pero en este caso empleaba níquel como catalizador. En 1949 realiza una pila de combustible en la que mejoraba sustancialmente la limitación de transporte de masa, aumentando la presión del oxígeno. Sin embargo, hasta 1959 Bacon pudo demostrar un práctico sistema de celda de combustible de 5 kW. Al mismo tiempo, Harry Karl Inring modificó la celda de combustible de Bacon y la aplicó a un tractor agrícola donde se alcanzó una potencia de hasta 15 kW (Fuel Cell Today, 2012).

En la década de 1950 y 1960, la NASA en colaboración con socios industriales, comenzó a desarrollar generadores de pilas de combustible para proporcionar electricidad a todos los componentes electrónicos de la nave y de agua a sus tripulantes, construyendo la primera unidad PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell de sus siglas en inglés) que se empleó en los programas APOLLO y GEMINI, gracias a la tecnología de apilamiento de celdas (Mayandía, 2009).

En la década de 1970 se vió el surgimiento de un aumento de conciencia ambiental entre los gobiernos, empresas y particulares, impulsado por las crecientes preocupaciones sobre la contaminación del aire. La década de 1970 fue también la época de los embargos de petróleo OPEP, llevando a los gobiernos, empresas y consumidores a abrazar el concepto de la eficiencia energética. La eficiencia de energía y el aire limpio irían a convertirse en dos de las principales preocupaciones para la adopción de la celda de combustible en las décadas posteriores, junto con otras más recientes relacionadas con la seguridad energética y el cambio climático (I.C.M.A., 2006).

El desarrollo técnico y comercial continuó en la década de 1980, construyéndose un futuro brillante para la tecnología en aplicaciones estacionarias y autobuses. Se publicaron ambiciosos diseños conceptuales para aplicaciones en planta de energía de utilidad municipal de hasta 100 MW. Se hicieron múltiples propuestas de unidades en operación a finales del siglo, pero sólo unos cuantos fueron implementadas antes de esa fecha.

La década de los 90', se caracterizó por la creciente preocupación por parte de los gobiernos, las empresas y los consumidores sobre la seguridad energética, eficiencia energética y las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), donde las celdas de combustible nuevamente se postularon como una de las posibles tecnologías capaces de ofrecer eficiencia energética y reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> mientras reduce la dependencia de combustibles fósiles (Daza, 2006).

Las políticas gubernamentales para promover transporte “limpio” también fomentaron el desarrollo de PEMFC para aplicaciones automotrices. La agencia California Air Resources Board (CARB por sus siglas en inglés) estipuló la producción de vehículos de emisión cero, uno de los primeros vehículos estándar en el mundo en basarse en propulsores alternativos y no en mejoras al motor de combustión interna. Fabricantes como Daimler Chrysler, General Motors y Toyota, quienes tuvieron ventas importantes en Estados Unidos, respondieron a esta iniciativa invirtiendo en investigación y desarrollo de PEMFC (Fuel Cell Today, 2012).

La recesión económica de finales de los años 2000, sin duda, tuvo efectos negativos para determinadas empresas de celdas de combustible. La limitada disponibilidad de crédito y las restricciones en la financiación del Gobierno, así como la falta de rentabilidad para las organizaciones que estaban todavía en la etapa de Investigación y desarrollo, ocasionó la salida de un amplio número de empresas del negocio. Sin embargo, esta situación impulsó a otras compañías a orientarse más a lo comercial y a perseguir oportunidades de generación de ingresos para apoyar más el proceso de investigación en sus competencias principales (Fuel Cell Today, 2012).

## **2.2. ESTADO DEL ARTE**

Las ventajas específicas de las pilas de combustible, las han convertido en una fuente de generación de energía útil para las aplicaciones en equipos electrónicos y transporte principalmente. Las pilas de combustible ofrecen simplicidad en la construcción debido a que no tienen partes móviles; no generan niveles de ruidos considerable, significando un aspecto muy importante para aplicaciones portátiles y generación de energía local (Ramírez, 2004), y suministran energía de forma eficiente y limpia ya que en lugar de utilizar combustión para generar electricidad, utilizan la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno del aire

reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero, convirtiéndose así en una fuente de energía útil para las aplicaciones en equipos electrónicos y transporte principalmente (Valero *et al.*, 2003).

Sin embargo, su uso está limitado debido a que la membrana empleada como electrolito presenta inconvenientes, como el rango de temperatura de operación el cual no sobrepasa los 80°C, la baja conductividad y el alto costo. Los desafíos que enfrentan la comunidad científica se centran en mejorar estas propiedades empleando diferentes técnicas de modificación y en reducir el costo de producción de las pilas de combustible mediante la reducción del costo de la membrana.

La técnica de la adición de compuestos como el TiO<sub>2</sub> a copolímeros permite introducir refuerzos de tal forma que el conjunto tenga un comportamiento idóneo para su uso en pilas PEM a alta temperatura. La adición de óxidos para elaborar las membranas puede mejorar propiedades como la conductividad. Rajalakshmi *et al* (2008), han identificado que el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) “puede ser utilizado como un material de soporte para electrocatalizadores de pilas de combustible debido a su estabilidad térmica, la actividad electrocatalítica y resistencia a la corrosión”.

La adición de dióxido de titanio a una membrana de Nafion® origina un incremento en la capacidad de retención de agua de la membrana que le permite operar en condiciones de mayor temperatura y menores humedades relativas (Monsalve & González, 2008). No obstante, también se evidencia un aumento en la retención de solventes y el paso de ellos a través de la membrana con la limitación del costo elevado.

La utilización de polímeros comerciales y económicos, a través de la sulfonación con el fin de obtener membranas para celdas de combustible, ha sido reportada con buenos resultados. Altas capacidades de intercambio catiónico se han

reportado a partir de resinas de poliestireno sulfonadas en acetona y metiletil cetona como disolventes (2.95 meq/g y 3.215 meq/g respectivamente) utilizando un tiempo de reacción de 30 min (Win & Mya, 2008).

Jin *et al.* (2008) han realizado una membrana a partir de la sulfonación de poli (éter fluorenil) con restos de perfluorociclobutano (PFCB). La introducción de grupos de ácido sulfónico redujo la estabilidad térmica del polímero, no obstante presentó aun una temperatura de degradación superior a la mostrada por los polímeros comúnmente utilizados en celdas de combustible (Jin *et al.*, 2008).

Recientemente, los copolímeros de bloques sulfonados han sido ampliamente estudiados como materiales para la realización de membranas aplicadas a celdas de combustible. Silva *et al.*, (2008) obtuvieron membranas con mejores resultados mediante poli (estireno-co-acrilonitrilo) sulfonado (PSAN-SO<sub>3</sub>H), las cuales presentaron buenas propiedades, como estabilidad térmica a temperaturas de 200 °C, en contraste con los resultados mostrados por el mismo copolímero con ácido fosfórico, cuya conductividad fue baja (se encontraba en el rango de  $10^{-12}$  a  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) haciéndola inadecuada para su aplicación en dispositivos electroquímicos (Silva *et al.*, 2008).

Membranas basadas en poli (estireno-bloque-metacrilato de metilo) (SPS-b-PMMA) parcialmente sulfonado obtenidas mediante post sulfonación de PS-b-PMMA, empleando sulfato de acetilo como agente sulfonante han mostrado conductividades mayores que la membrana de Nafion® a 80 °C, la cual no se debe operar a temperaturas superiores a esta porque se produce una pérdida protónica, debido a la deshidratación del material. Entre otras de la desventajas presentadas por las membranas de Nafion® están la baja permeabilidad a las especies que reaccionan y el alto costo del catalizador empleado (Erdogan *et al.*, 2009).

Membranas fabricadas a partir de copolímero de poliestireno-butadieno (PS-PB) representan una fuente barata para la elaboración del electrolito de una celda de combustible. Mediante la sulfonación de PS-PB se ha obtenido un material térmicamente estable para su aplicación en una celda de combustible de intercambio protónico. Sin embargo, la conductividades baja (Abdulkareem *et al.*, 2010).

Por su parte, Zhao & Yin (2010) prepararon con éxito copolímero de polibutadieno (PB) y poli (éter-cetona- éter) sulfonado (SPEEK), seguido de una post-sulfonación selectiva de los bloques de PB, el material obtenido exhibió buena capacidad de formación de película y estabilidad térmica. Con respecto a trabajos anteriores realizados por los mismos autores se ha mejorado en gran medida la resistencia a la tracción mediante la sulfonación de todos los bloques.

En cuanto a la modificación de electrodos, en la Universidad Nacional de Manizales, se construyó un electrodo a escala nanométrica, el cual funciona como catalizador para producir la reacción entre oxígeno e hidrógeno, dando como resultado la energía que va ser aprovechada en la celda combustible (Gómez & Pérez, 2012). Este electrodo no se construyó sobre un metal puro sino que se soportó en un material cerámico más económico.

Son muchas las limitaciones que se deben abordar en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas que sustituyan a Nafion®. Las distintas líneas de investigación han estado dirigidas al desarrollo de nuevas membranas, clasificadas en cuatro grandes grupos: polímeros perfluorosulfonados, polímeros de injerto, polímeros con anillos aromáticos en la cadena principal, elastómeros termoplásticos sulfonados.

Los resultados obtenidos hasta el momento con este tipo de polímeros en cuanto a conductividad, resistencia mecánica y funcionamiento en monocelda son

prometedores, demostrando que estas dificultades pueden ser superadas mediante la preparación de mezclas con otros polímeros, la síntesis de membranas híbridas (Rajalakshmi *et al.*, 2008) o el empleo de una matriz microporosa polimérica como soporte del electrolito, entre otras (Silva *et al.*, 2008; Zhao & Yin, 2010). Todas estas posibilidades hacen que la investigación en este campo sea muy extensa y variada.

## **2.3. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

### **2.3.1. Celdas de Combustible**

La mayores fuentes de energía del planeta se han obtenido a partir de los combustibles fósiles, como el petróleo, el gas natural y el carbón, pero debido a la creciente demanda de energía, a los problemas climáticos generados y al inevitable agotamiento de los combustibles fósiles se hace necesario buscar otras alternativas que permitan garantizar la estabilidad energética, teniendo en cuenta factores ambientales y de calidad. Ante este problema económico y ambiental, las celdas de combustible se proyectan como una alternativa real en el desarrollo de los sistemas de generación de energía eléctrica.

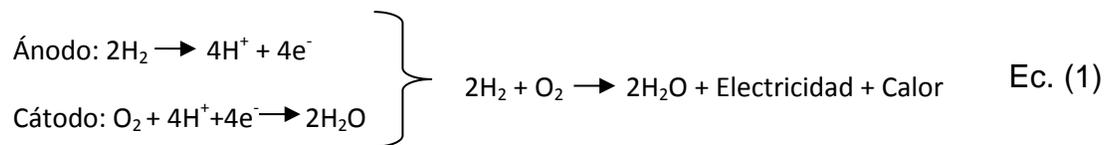
Las celdas o pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química de un combustible en energía eléctrica de manera eficiente, son semejantes a las baterías convencionales; ambos tienen electrodos positivos y negativos y un electrolito. No obstante, a diferencia de las baterías, las celdas de combustible operan de forma continua debido a su sistema permanente de suministro de combustible (Mayandía, 2009).

Una celda de combustible es un sistema de flujo estable, en el cual el combustible y el oxidante se suministran desde una fuente externa que provee un medio para

transformar energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo y directo mediante reacciones de reducción y oxidación en presencia de un catalizador. De manera ideal no hay cambio en la composición química del electrolito o de ambos electrodos (Acuña & Muñoz, 2001).

### 2.3.2. Funcionamiento de una celda de combustible

Su principio de funcionamiento es inverso al de una electrólisis, es decir, se obtiene una corriente eléctrica por medio de la reacción del hidrógeno y el oxígeno (Mosa, 2010).



El funcionamiento de esta tecnología está basado en reacciones electroquímicas entre un combustible y un oxidante sin ningún ciclo de combustión intermedio. Para generar electricidad es necesario hacer pasar oxígeno (oxidante), a menudo proviene del aire, a través del cátodo; e hidrógeno (combustible), procedente de hidrocarburos, y en otra parte de procesos de electrólisis de agua, alimentados por energía eléctrica creada a partir de combustibles fósiles, a través del ánodo. Estimulado por un catalizador como el platino, el átomo de hidrógeno se divide en un ión y un electrón, estos toman diferentes caminos hacia el cátodo: los iones, en este caso  $\text{H}^+$ , migran a través del electrolito, mientras los electrones ( $\text{e}^-$ ) circulan a través de un circuito externo donde se produce una corriente la cual puede ser utilizada para alimentar dispositivos eléctricos. En el cátodo, las moléculas de oxígeno se rompen en átomos, y se combinan con los iones de hidrógeno y los

electrones para formar, también con ayuda del catalizador, moléculas de agua y calor (Aguilera, 2009).

En aplicaciones donde requieran una mayor potencia eléctrica, se unen celdas en paralelo y en serie para formar la pila de combustible, debido a que el voltaje aumenta en proporción al número de celdas apiladas. Una celda única produce una tensión eléctrica de aproximadamente 0.7 volts en condiciones estándar de operación, el proceso de apilamiento típico sucede en serie, consiste en conectar la terminal del ánodo al cátodo y ese mismo cátodo se conecta al ánodo de la siguiente celda (Mayandía, 2009).

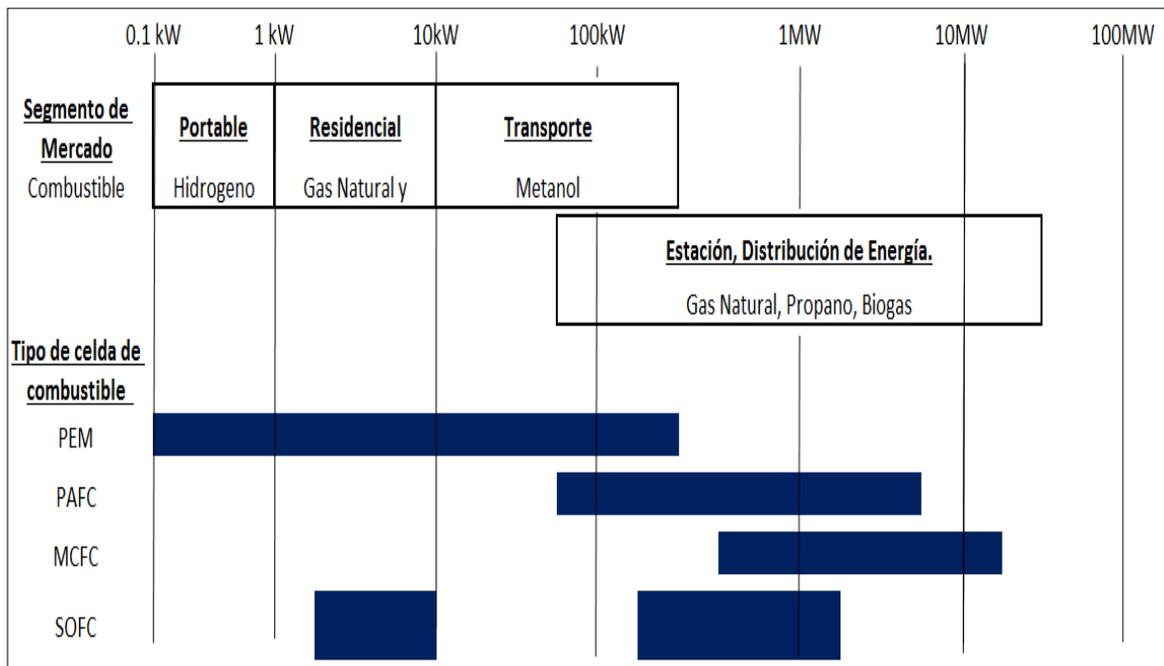
### **2.3.3. Tipos de celda de combustible**

Dentro del campo de las celdas de combustible, en la actualidad se resaltan varios sistemas o tecnologías: celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC), de metanol directo (DMFC) y regenerativas (RFC). De todas ellas, la PEMFC es la que más llama la atención de las corporaciones encargadas de innovar y desarrollar productos, tal como lo reflejan recientes resultados de sus estudios (Peraza *et al.*, 2008).

Como se muestra en la Figura 1, las pilas de combustible de baja temperatura como las PEM (Proton Exchange Membrane) y PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) están siendo utilizadas en dispositivos portátiles, energía residencial y aplicaciones de transporte debido a que esta tecnología ofrece: construcción ligera, compacta y rápida puesta en marcha. Por otro lado, las pilas de combustible de alta temperatura, como los dispositivos de carbonatos fundidos (carbonate) y los de óxido sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cells), brindan simplicidad y un aumento en la eficiencia y se centran en la generación

estacionaria de potencia a corto plazo y en grandes plantas de generación de energía a largo plazo (Aguilera, 2009).

**Figura 1.** Resumen de la incorporación de los diferentes tipos de pilas de combustible a los distintos sectores de mercado.



Fuente: adaptada de Aguilera, 2009.

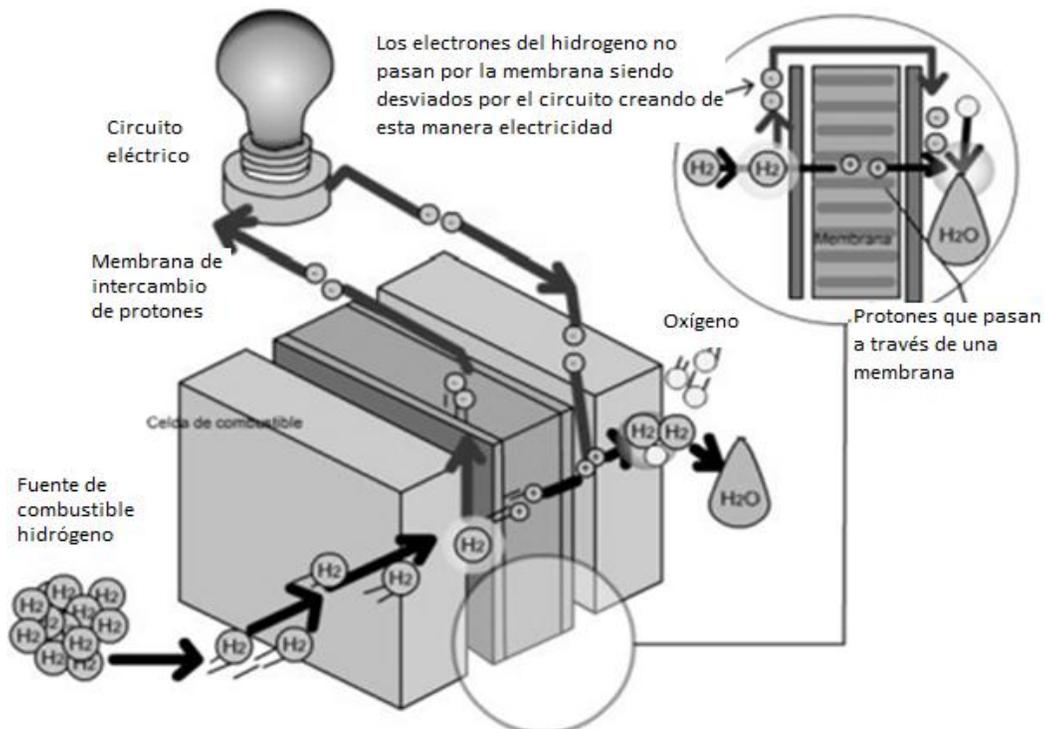
### 2.3.4. Celdas de combustible tipo PEM

En términos generales, puede decirse que la celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de producir energía eléctrica a partir de reacciones químicas. Para lograr esto, debe ser alimentada constantemente con un combustible (hidrógeno o cualquier hidrocarburo con alto contenido de hidrógeno) y un oxidante (oxígeno o aire) (Peraza *et al.*, 2008).

En la Figura 2, se muestra un esquema de la construcción de una celda de combustible tipo PEM. Mientras los electrodos están hechos de carbón, la

membrana (electrolito) está constituida por una fina capa de polímero, la cual es permeable a los protones, pero impide el paso de electrones. Por el lado, del ánodo se inyecta continuamente hidrógeno, este sufre una disociación en protones de hidrógeno ( $H^+$ ) y electrones ( $e^-$ ). Los protones pueden atravesar la membrana en su ruta hacia el cátodo, pero los electrones se ven obligados a fluir a través de las conexiones eléctricas externas, suministrando energía a la carga conectada a los electrodos. En el lado del cátodo se inyecta continuamente oxígeno (usualmente bajo la forma de aire), este al combinarse con los protones de hidrógeno y los electrones, forma agua, que es debidamente extraída de la celda, a fin de evitar un exceso de humidificación de la membrana (Peraza *et al.*, 2008)

**Figura 2.** Funcionamiento de una celda de combustible.



Fuente: adaptada de Mendoza, 2008.

La estructura principal en una celda de combustible de intercambio protónico es el ensamble membrana – electrodo (MEA, por sus siglas en inglés), está compuesto

por tres partes principales: la membrana conductora de protones, ubicada en centro de la estructura; los electrodos, que se encuentran a los lados de la membrana y en los extremos la capa difusora de gases (Fernández, 2008).

#### **2.3.4.1. Capa difusora de gas (GDL)**

La capa difusora de gas (GDL, por sus siglas en inglés), es un medio poroso, construido por lo general de papel de carbón o tela, su objetivo es distribuir los gases reactivos de forma homogénea a la capa de catalizador, dar soporte mecánico, crear un camino para los electrones y mantener la hidratación de la membrana (Hernández & Martínez, 2011).

#### **2.3.4.2. Electrodos**

La capa catalítica o capa activa está localizada a ambos lados de la membrana polimérica, es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica y junto con su aglutinante, conforma los electrodos, ánodo y cátodo (Hernández & Martínez, 2011). El ánodo es el electrodo negativo y atrae cationes que son los electrones del Hidrogeno  $H^+$ . El cátodo es el electrodo positivo y atrae aniones que son los electrones del Oxigeno  $O^{2-}$ .

#### **2.3.4.3. Membranas**

Las membranas de intercambio iónico (IEM, por sus siglas en inglés) o membranas de electrolitos poliméricos sólidos son membranas sintéticas con grupos funcionales ionizables permeables a electrolitos en solución acuosa. Esta propiedad las hace muy atractivas en la industria química, porque su uso permite la eliminación, adición, sustitución o concentración de iones de efluentes industriales y aguas de proceso (Macanás, 2006).

Tradicionalmente, las IEM se clasifican en membranas de intercambio catiónico o aniónico según sean los iones con los que interactúan y como consecuencia, según el grupo funcional. De esta forma, las membranas de intercambio de cationes contienen grupos cargados negativamente fijados a la estructura o esqueleto de la membrana. Mientras las membranas de intercambio de aniones contienen grupos cargados positivamente (Macanás, 2006)

**Tabla 1.** Grupos funcionales catiónicos y aniónicos más comunes en electrolitos.

Aniónicos	Catiónicos
$-\text{COO}^-$ $-\text{CSS}^-$ $-\text{O} - \text{SO}_3^-$ $-\text{SO}_3^-$ $-\text{O} - \text{PO}_3^{2-}$	$-\text{NH}_3^+$ $= \text{NH}_2^+$ $\equiv \text{NH}^+$ $-\text{NR}_3^+$

Fuente: adaptada de Larez, 2005.

#### 2.3.4.4. Membranas poliméricas comerciales

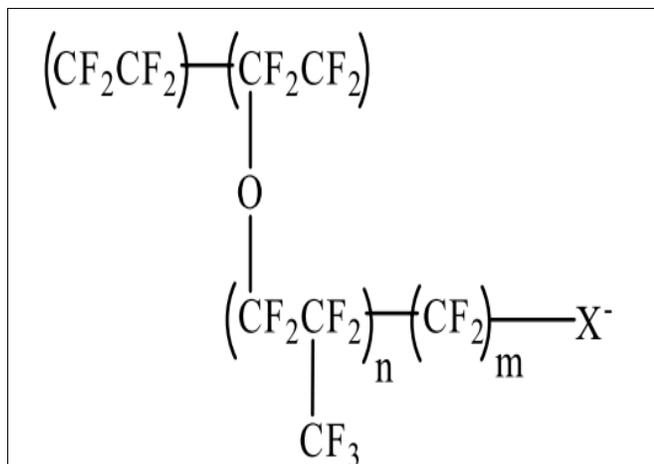
Hoy en día, existen en el mercado varias membranas de intercambio protónico, basadas en polímeros perfluorosulfonados, las empresas que se destacan actualmente por la producción de estas membranas son: Dow Chemical (Dow®), Asahi Glass (Flemion®), Asahi Chemical (Aciplex®) y Dupont (Nafion®), ésta última ha presentado mayor importancia debido a los buenos resultados exhibidos en celdas de combustible (Sopian & Wan, 2006).

Se ha demostrado que trabajar a altas temperaturas mejora la eficiencia de la membranas de intercambio y el funcionamiento de la celda, al facilitar la disipación del calor generado y reducir problemas asociados con el mantenimiento del agua. Sin embargo, cuando se utiliza como electrolito Nafion® surge el problema de la deshidratación al trabajar a temperaturas por encima de 80 °C. A esta temperatura

la membrana Nafion® empieza a perder moléculas de agua indispensables para el transporte de los protones. El resultado de esta deshidratación es la disminución de su capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica.

En la Figura 3 se muestra la estructura química general para todas las membranas con relevancia comercial, estas se diferencian en la longitud de la cadena lateral que contiene el grupo sulfónico (m y n) y en el peso equivalente, el cual da una idea de la conductividad iónica de la membrana: a mayor peso equivalente menor será el número de grupos sulfónicos, es decir habrá una disminución de la conductividad iónica. En el caso de las membranas Flemion® el grupo iónico es un grupo carboxílico (-COO-), a diferencia del grupo terminal sulfónico (-SO<sub>3</sub>-) en el resto de los casos, se caracterizan por tener una buena resistencia química, sin embargo presentan desventajas similares a las membranas Nafion®, en cuanto a su alto costo y a la necesidad de laboratorios especializados para su preparación. Además, la membrana desarrollada por Dow Chemical es pobre mecánicamente y requiere mejoras para su competitividad en el mercado (Navarro, 2008).

**Figura 3.** Estructura química general de los polímeros perfluorosulfonados.



Fuente: Navarro, 2008

### 2.3.5. Aplicaciones

Diversas cualidades de las PEMFC tales como un funcionamiento silencioso, la ausencia de emisiones contaminantes, así como la posibilidad de entrar en funcionamiento en tiempos cortos, las hacen candidatas para ser utilizadas como sustitutas de los actuales sistemas estacionarios. Sin embargo, aún se está en una etapa muy temprana de desarrollo, por lo tanto, es necesario seguir adquiriendo conocimientos científicos y tecnológicos. El futuro de las celdas de combustible en aplicaciones portátiles es muy prometedor, especialmente para las pilas de metanol directo cuya única diferencia con el resto, es el uso de metanol como combustible en lugar de hidrógeno (Navarro, 2008).

Son varias las ventajas que presentan las DMFC frente a las baterías utilizadas actualmente. Las pilas de combustible son más pequeñas y compactas, además el tiempo de operación de los dispositivos se podría alargar y la recarga de las baterías convencionales se sustituiría por un cambio del cartucho de combustible, con el consiguiente ahorro de tiempo. Hasta el momento se han encontrado resultados esperanzadores acerca de la aplicabilidad de este tipo de pilas de combustible en este contexto. No obstante, es necesario desarrollar nuevas investigaciones para aumentar la eficiencia y disminuir los costos (Navarro, 2008).

El uso de las celdas de combustible va desde dispositivos portátiles (celulares, ordenadores y electrodomésticos pequeños) hasta aplicaciones portátiles a vehículos de todo tipo (coches, autobuses, barcos). En los dispositivos portátiles, el uso de pilas de combustible presenta grandes ventajas frente a las baterías convencionales: debido a que incrementa el tiempo de operación, disminuye el peso del producto y no necesita recarga. En la actualidad las pilas de combustible se proyectan como sucesoras de los motores de combustión interna, empresas como General Motors, Ford, Toyota, etc., ya cuentan con prototipos basados en esta tecnología (Peraza *et al.*, 2008).

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN**

Para el cumplimiento de los objetivos planteados se realizó una investigación cuantitativa de tipo experimental, donde se modificó el copolímero de éster acrílico y estireno mediante sulfonación y adición de carga con dióxido de titanio, estableciendo el efecto de estas variables en la conducción protónica de la membrana.

#### **3.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN**

##### **3.2.1. Fuentes de información primaria.**

Las fuentes de información primaria de la constituyen los datos obtenidos por las pruebas experimentales realizadas en los laboratorios de Operaciones Unitarias y Ciencias de los Materiales del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, utilizando las membranas fabricadas con y sin modificación a las cuales, se les caracterizó propiedades como: estabilidad química, capacidad iónica, capacidad de retención de líquidos, resistencia mecánica y conductividad iónica.

##### **3.2.2. Fuentes de información secundaria.**

Las fuentes de información secundarias la constituyen los artículos obtenidos de las bases de datos de la Universidad de Cartagena: ScienceDirect, EBSCOhost y Wiley Online Library. En las cuales se obtuvo la información necesaria para la modificación del copolímero de éster acrílico y estireno mediante sulfonación y adición de cargas y del procedimiento para la preparación de las membranas (casting).

### **3.3. POBLACIÓN Y MUESTRA**

#### **3.3.1. Población**

La población de esta investigación está conformada por la resina del copolímero de éster acrílico y estireno distribuida por la empresa RECOL bajo el nombre de **RECOL® CRYL**. En este proyecto la población es infinita porque se desconoce la cantidad del producto disponible en el mercado.

#### **3.3.2. Muestra**

La muestra consistió en una presentación comercial de 500 g de la resina del copolímero de éster acrílico y estireno (**RECOL® CRYL**) de los cuales se tomaron 2.5 g para la fabricación de cada una de las membranas propuestas.

### **3.4. VARIABLES**

#### **3.4.1. Variables independientes**

La modificación química y física del copolímero de éster acrílico y estireno se llevó a cabo mediante sulfonación y adición de cargas, respectivamente, para realizar estudios del producto obtenido. Por este motivo, las variables independientes corresponden al grado de sulfonación y a la cantidad de carga adicionada al copolímero.

#### **3.4.2. Variables dependientes**

Las variaciones de la capacidad de retención de agua, capacidad iónica, resistencia a la tracción y conductividad protónica de la membrana fabricada, corresponden a las variables dependientes de esta investigación.

### 3.4.3. Variables intervinientes

Estas variables corresponden a la temperatura ambiente y a la velocidad de agitación de las muestras.

**Tabla 2.** Variables independientes

<b>Variables independientes</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidades</b>
Sulfonación	Cantidad de grupo sulfónicos fijados al copolímero	%
Cantidad de carga	Masa de la carga (TiO <sub>2</sub> ) por masa de copolímero	gr/gr

Fuente: los autores

**Tabla 3.** Variables dependientes

<b>Variables dependientes</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidades</b>
Capacidad iónica	Numero de equivalente por masa de membrana seca	meq/gr
Capacidad de retención de agua	Porcentaje de agua adsorbida por la membrana	%
Resistencia a la tracción	Máxima tensión de tracción resistida por las membranas antes de romperse.	MPa
Conductividad iónica	Capacidad de conducir electricidad	S/cm

Fuente: los autores

**Tabla 4.** Variables intervinientes

<b>Variables intervinientes</b>	<b>Definición</b>	<b>Unidades</b>
Temperatura	Contenido de la energía interna de las moléculas.	°C
Velocidad de agitación	Rapidez de disolución del copolímero en un volumen determinado	rpm

Fuente: los autores

### 3.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se realizó un diseño experimental factorial  $2^2$ , con dos factores, cada uno con dos niveles y dos replicas, los cuales se especifican en la Tabla 5. En la Tabla 6 están detalladas las diferentes corridas realizadas.

**Tabla 5.** Diseño experimental, factores y subniveles.

	<b>A (sulfonación)</b>	<b>B ( cantidad de TiO<sub>2</sub>)</b>
0	Sin sulfonación	0%
1	Con sulfonación	2%

Fuente: los autores

**Tabla 6.** Diseño experimental, corridas.

<b>Corrida</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>Etiquetas</b>
1	0	0	SM
2	1	0	S
3	0	1	C
4	1	1	S+C

Fuente: los autores

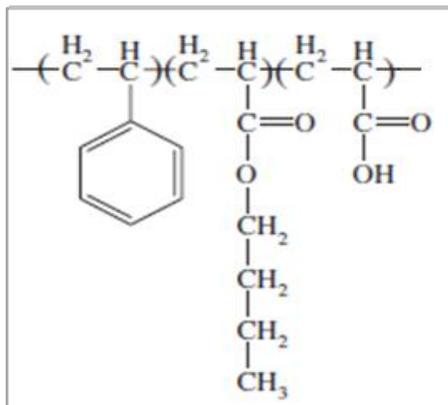
### 3.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.6.1. Materiales

Se utilizó el copolímero de éster acrílico y estireno fabricado por Recol bajo el nombre comercial de RECOL® CRYL. En la Figura 4 se presenta la estructura del polímero. Los disolventes empleados fueron agua destilada y tolueno. Los reactivos utilizados para la reacción de sulfonación fueron anhídrido acético 98% (fabricado por Carlo Erba), y ácido sulfúrico 95 - 97% (fabricado por MERCK). El

dióxido de titanio tipo rutilo y NaOH de 99% (elaborado por MERCK) se emplearon para mejorar la conductividad del copolímero.

**Figura 4.** Estructura del éster acrílico – estireno



Fuente: adaptada de You *et al.*, 2008.

### 3.6.2. Modificación del copolímero

#### 3.6.2.1. Sulfonación del copolímero

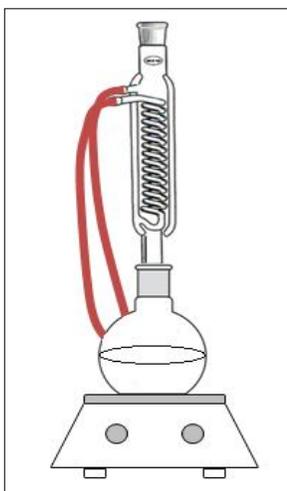
La solución de copolímero se preparó diluyendo 10 g del copolímero de estireno y éster acrílico en 100 ml de agua destilada, sometiéndola en agitación constante hasta que se obtuvo una solución homogénea.

La solución de agente sulfonante se preparó a partir de ácido sulfúrico y anhídrido acético, para ello se colocaron 100 ml de agua destilada en un baño de hielo por un tiempo de 10 minutos, a continuación fueron adicionados 4.73 ml de anhídrido acético y después de 10 minutos se añadió lentamente 2.68 ml de ácido sulfúrico (Navarro, 2008).

Luego de realizar el montaje que consistió en un condensador, calentador, agitador y soportes, se agregó lentamente el agente sulfonante en un balón de fondo plano que contenía la muestra de copolímero en agitación, como se muestra en la Figura 5.

La muestra resultante se dejó reaccionar por 3 horas; transcurrido este tiempo se adicionó 100 ml de metanol para detener la reacción y se trasladó el producto obtenido a un beaker. Seguidamente se filtró el polímero por gravedad y se lavó con abundante agua destilada con el fin de eliminar el posible exceso de ácido. (Erdogan *et al.*, 2009).

**Figura 5.** Montaje de sulfonación.



Fuente: los autores

### **3.6.2.2. Adición de dióxido de titanio**

Para mejorar la conductividad de la membrana se utilizó como carga dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Inicialmente, se diluyeron 4 gr de NaOH y 0,8 gr de  $\text{TiO}_2$  en 100 ml de agua destilada en agitación constante a temperatura ambiente. Realizada la solución con la carga se adicionaron 25 ml a cada una de las muestras de

copolímero de estireno y éster acrílico sulfonado y sin sulfonar, las cuales se habían disuelto inicialmente en 75 ml de agua.

### **3.6.3. Preparación de la membrana**

Las membranas se prepararon mediante la técnica conocida como casting.

#### **3.6.3.1. Membranas sin modificación**

Se pesaron 10 g de copolímero de éster acrílico y estireno en un beaker y se les adicionó 100 ml de agua destilada, dejando la solución en agitación durante 20 minutos. Finalizado este proceso se trasladaron las muestras en cajas de petri y se dejaron en reposo hasta que el solvente fue evaporado completamente.

#### **3.6.3.2. Membranas cargadas**

Una vez obtenida la solución con el copolímero cargado, se distribuyó sobre cajas de Petri colocando 25 ml de solución en cada una. Estas muestras se dejaron aproximadamente durante 24 horas en reposo, hasta obtener una película.

#### **3.6.3.3. Membranas sulfonadas (cargadas y no cargadas)**

Después de obtener las diferentes muestras de copolímero sulfonado con las distintas cargas, se sumergieron en 100 ml de tolueno y se agitaron hasta que la mezcla se volvió homogénea, luego se trasladaron en cajas de petri y se dejaron reposar por 24 horas. (Makowski *et al.*, 1975).

Transcurrido el tiempo de reposo se desmoldaron todas las membranas de las cajas de petri, introduciéndolas en un baño de agua destilada. A continuación

fueron extendidas sobre una superficie solida antiadherente (vidrio) para culminar el secado.

### **3.6.4. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las membranas**

#### **3.6.4.1. Capacidad de retención de agua**

La capacidad de retención de agua se define como el porcentaje de agua adsorbida en la membrana húmeda. El agua es necesaria para facilitar la conductividad de protones, en contraste, el exceso de agua adsorbida afecta las propiedades mecánicas de la membrana por actuar parcialmente como un plastificante, lo que puede reducir la Tg y el módulo de la membrana, por lo tanto es un parámetro importante para determinar el máximo rendimiento de los materiales PEM (Wang *et al.*, 2010).

Para realizar esta prueba se tomaron muestras de cada tipo de membrana de área 2 cm x 2 cm, las muestras inicialmente se pesaron ( $W_s$ ), luego se sumergieron durante 24 horas en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente; trascurrido este tiempo se retiraron y se removió el agua superficial con papel absorbente, calculándose el peso húmedo de la muestra ( $W_h$ ). El porcentaje de retención de agua se calculó con la siguiente ecuación (Wang *et al.*, 2010).

$$\% \text{ Retencion de agua} = \left( \frac{W_h - W_s}{W_h} \right) * 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

#### **3.6.4.2. Capacidad iónica**

La capacidad de intercambio de iones (IEC) es el número de iones ( $H^+$ ) reemplazables por unidad de masa de la membrana seca. La IEC proporciona una indicación de los grupos ácidos que tienen iones  $H^+$ . Estos iones se unen débilmente al grupo  $SO_3^-$  y son capaces de pasar del ánodo al cátodo a través del

mecanismo Grotthuss, el cual Implica 'saltos' muy rápidos de protones entre sitios vecinos que involucran iones  $H^+$  (Barbora *et al*, 2009).

Para evaluar esta propiedad se tomaron muestras de los diferentes tipos de membranas fabricadas de área 2 cm x 2 cm. Las membranas fueron inmersas en solución 1 M de HCl durante 24 horas para llevarla a la forma protónica, transcurrido el tiempo se retiraron y se lavaron con abundante agua destilada para eliminar el ácido absorbido. Posteriormente las membranas se colocaron en solución 0.1 M de NaCl por 24 horas, luego se removieron utilizando una pinza esterilizada y se tituló la solución con NaOH 0.01 M. La capacidad de intercambio iónico (IEC) se calculó mediante la siguiente relación (Shahi, 2007).

$$IEC(\text{mequiv/g}) = \frac{V_{NaOH} * [NaOH]}{m} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde  $V_{NaOH}$  es el volumen (L) de NaOH usado en la titulación,  $[NaOH]$  es la concentración (M) de NaOH y  $m$  es la masa (g) de la membrana seca.

#### **3.6.4.3. Estabilidad oxidativa**

La degradación en las membranas de intercambio iónico es un factor importante para analizar; la degradación química puede ocurrir tanto en el ánodo o en el cátodo principalmente por la formación de radicales  $HO\cdot$  o  $HO_2\cdot$ , que pueden atacar la cadena principal del polímero que conforma la membrana durante el funcionamiento en una celda de combustible. Estos radicales se podrían originar por la reacción entre  $H\cdot$  y  $O\cdot$  que se difunde a través de la membrana, o por los radicales  $HO\cdot$  o  $HO_2\cdot$ , que se forman durante la reducción del  $O_2$  (Kerres *et al.*, 2006). Por tanto la estabilidad oxidativa de las membranas en peróxido de

hidrogeno ( $H_2O_2$ ) es especialmente importante para aplicaciones en celdas de combustible, el procedimiento llevado a cabo se describe a continuación:

Se sumergieron muestras de membranas de 2 cm x 2 cm en diferentes concentraciones de peróxido de hidrogeno durante 8 días. La tolerancia de las membranas al  $H_2O_2$  se determinó mediante la siguiente ecuación. (Mostak *et al.*, 2011)

$$tolerancia\ al\ H_2O_2 = \left( \frac{W_{H_2O_2} - W_s}{W_s} \right) * 100 \quad Ec. (4)$$

Donde  $W_{H_2O_2}$  es el peso de la membrana después de la inmersión en  $H_2O_2$  a diferentes concentraciones para distintos tiempos y  $W_s$  es el peso de la membrana seca.

#### **3.6.4.4. Hidrofobicidad de las membranas**

La hidrofobicidad está relacionada con la interacción del agua con las superficies. Una superficie se denomina hidrófoba si no tiende a adsorber agua e hidrófila si adsorben agua. Más particularmente, los términos describen la interacción de la capa límite de una fase sólida con agua líquida o vapor (Arkles, 2006). La hidrofobicidad de las membranas se determinó por medición del ángulo de contacto, utilizando una cámara fotográfica. Las muestras evaluadas fueron de 3 cm x 3 cm para evitar cambios significativos en la superficie de las muestras producidos como consecuencia del efecto de hinchamiento. Para cada medición se colocó una gota de 15  $\mu l$  de agua destilada sobre la superficie de la membrana, luego se midió el ángulo de contacto en diferentes momentos durante el proceso de humectación (Yu *et al.*, 2006).

#### **3.6.4.5. Espectroscopia infrarroja**

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, ya que proporcionan la información sobre la formación de complejos y las interacciones entre los distintos componentes (Bharadwaj, 2011). La espectroscopia infrarroja se empleó en esta investigación para comprobar la interacción entre los grupos sulfónicos y las cargas en la matriz polimérica. Para ello se utilizó un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet 6700, obteniendo los espectros en el rango entre 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$

#### **3.6.4.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Se usó un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), para determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas, lo cual es muy útil para la determinación de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polímeros (Suriñach *et al.*, 1999).

El análisis térmico se llevó a cabo empleando un DSC Q200 V24.4 Build116. Se realizó un barrido con cada muestra utilizando membranas de 9 - 15 mg en peso, con una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde 0  $^{\circ}\text{C}$  hasta 160  $^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.6.4.7. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas que se determinaron fueron la resistencia a la tracción, resistencia a la deformación y módulo de Young. Para ello se llevó a cabo un ensayo de tracción, usando el texturómetro EZ – S Shimadzu ubicado en el Programa de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Cartagena.

### 3.6.4.8. Conductividad protónica

La conductividad protónica es un parámetro importante en las celdas de combustible para evaluar la contribución de los grupos funcionales y las características estructurales de la matriz de polímero, tales como contenido de agua y la interacción entre los grupos iónicos hacia la conducción de protones (Hammami *et al.*, 2013).

La evaluación de la conductividad protónica se realizó utilizando la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica. Este método consiste en usar una celda de prueba en donde se coloca la membrana entre dos electrodos, a los cuales se les aplica un potencial alternante llevando a cabo las mediciones a diferentes frecuencias (Gonzales & Martínez, 2009). La conductividad protónica ( $\sigma$ ) se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{S} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad ( $\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ),  $d$  (cm) y  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) son el espesor y el área de la muestra en contacto con los electrodos, respectivamente, y  $R$  ( $\Omega$ ) es la resistencia a la muestra (Navarro, 2008).

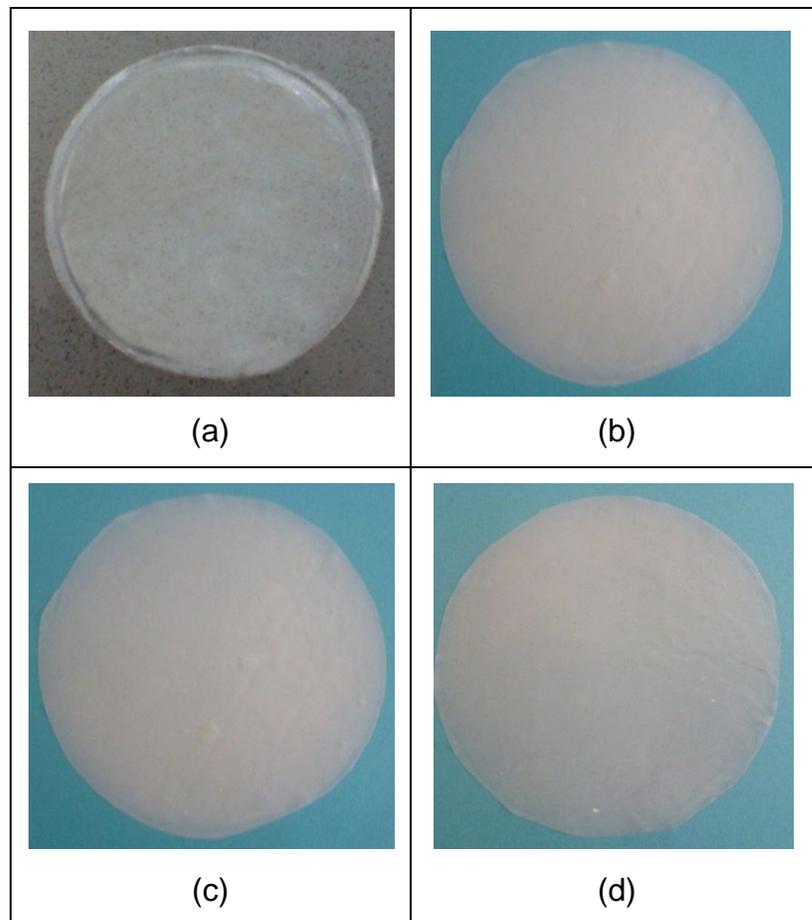
La conductividad de las muestras se determinó utilizando el equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica HIOKY 3532-50 de la facultad de Química de la Universidad del Quindío. La prueba se llevó a cabo utilizando una muestra de 0,5 cm x 0,5 cm sin previa hidratación a una temperatura de 60 °C y con un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS MEMBRANAS

Después de realizar los diferentes procesos de laminado se obtuvieron las muestras presentadas en la Figura 6. Como se observa las membranas modificadas dejan de ser translúcidas y adquieren un tono blanco que se intensifica en las membranas cargadas, resultado de la adición de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 6.** Tipos de membranas fabricadas. (a) Sin modificación, (b) Sulfonadas, (c) Cargadas, (d) Sulfonadas - cargadas.

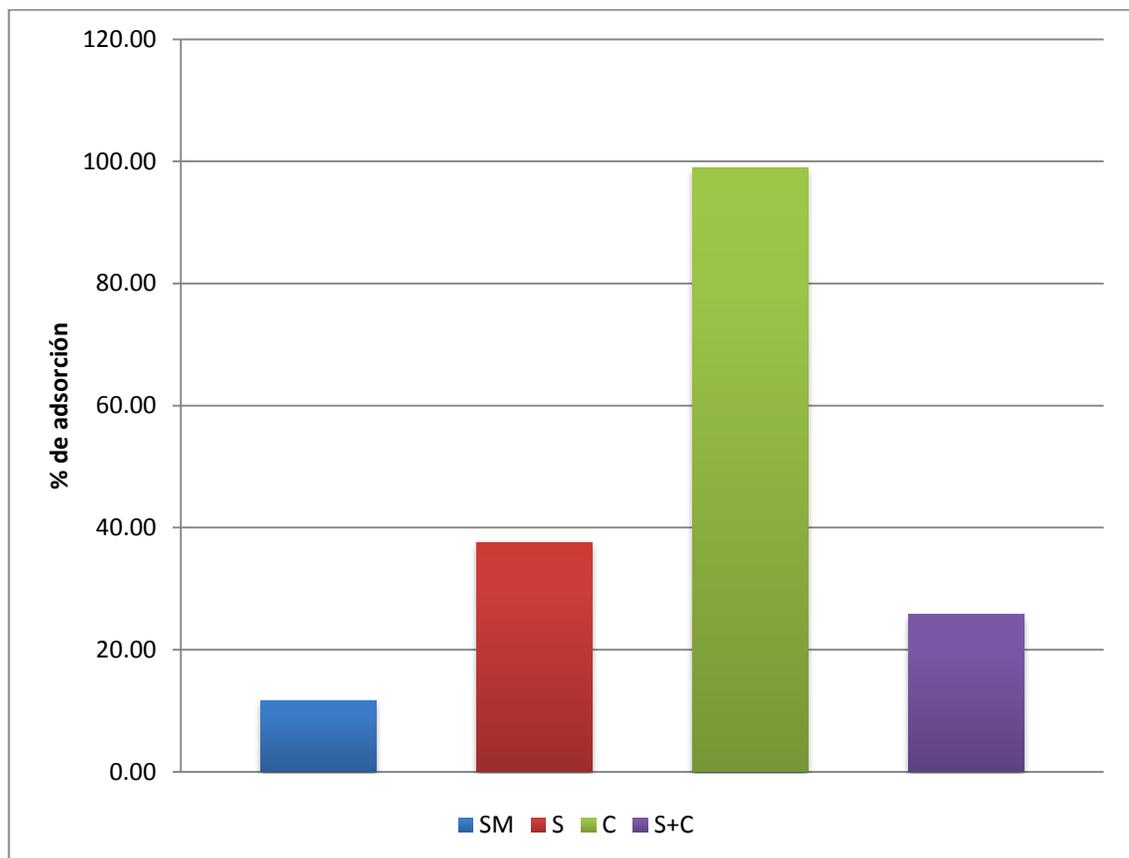


Fuente: los autores.

#### 4.2.1. Determinación de la capacidad de retención de agua en las membranas

La capacidad de retención de agua de la membrana se determinó por la diferencia de peso antes y después de la hidratación, aplicando el procedimiento a tres muestras por cada tipo de membrana. En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos.

**Figura 7.** Retención de agua de los diferentes tipos de membrana.



Fuente: los autores

La membrana sin modificación presentó un valor bajo de 11.67 % lo que confirma su uso como auxiliar de impermeabilización, característica atribuida además de la naturaleza del material, por el contenido de sólidos presentes (~50%) (Recol SAS, 2011). Las membranas sulfonadas y sulfonadas – cargadas incrementaron su

peso por hidratación en un 37.58% y 25.80% respectivamente. Esto es debido a la presencia de grupos sulfónicos, los cuales son hidrófilos, favoreciendo la captación de agua. Sin embargo, se presenta una disminución del porcentaje de retención de agua de las membranas híbridas (sulfonadas – cargadas) con respecto a las sulfonadas, lo cual se debe a que el  $\text{SO}_3\text{H}^-$  univalente compite con el agua por los lugares disponibles en la superficie del dióxido de titanio, disminuyendo la capacidad de adsorción de agua respecto a la membrana sulfonada y la modificada con dióxido de titanio. Resultados similares son mostrados por Devrim *et al.*, (2009), quienes reportan una disminución en la adsorción de agua al sulfonar y cargar con  $\text{TiO}_2$  una muestra de polisulfona, en comparación con los resultados obtenidos para este mismo material solo sulfonado, empleando el mismo contenido de agente sulfonante en ambos casos.

En el caso de la membrana cargada con  $\text{TiO}_2$ , ésta exhibió un valor de 98.91% de adsorción, lo cual puede atribuirse a la naturaleza higroscópica del  $\text{TiO}_2$ . Las uniones de Ti-O (enlace aceptores de hidrógeno), los grupos Ti-OH (donantes de enlaces de hidrógeno) y los sitios hidrófilos formados in situ, interactúan con las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, aumentando la captación de agua (Hammami *et al.*, 2013).

El contenido de agua que puede retener la membrana debe mantenerse en niveles intermedios, debido a que el agua actúa como un puente que facilita la transferencia de masa del hidrógeno y el oxígeno, por tanto, el beneficio de una membrana completamente hidratada puede ser compensado por una inundación en el cátodo. Las inundaciones ocurren cuando el agua líquida llena sitios catalíticos en los poros del cátodo y en la capa de difusión de gas evitando así que el oxígeno llegue a los lugares de reacción (Woolard, 2010). La membrana está totalmente hidratada cuando alcanza un 40% de fracción de agua. Valores

superiores a este sugieren inundación de la membrana a temperaturas menores de 80 °C (Morin *et al.*, 2011).

Los resultados de la prueba de adsorción de agua fueron procesados por un análisis de varianza (ANOVA) en el programa MINITAB (ver anexo C) para evaluar la significancia estadística del efecto de los factores e interacciones. La Tabla 7 presenta el análisis de varianza para la prueba de adsorción de agua y en la Figura 8 se presenta el diagrama de Pareto.

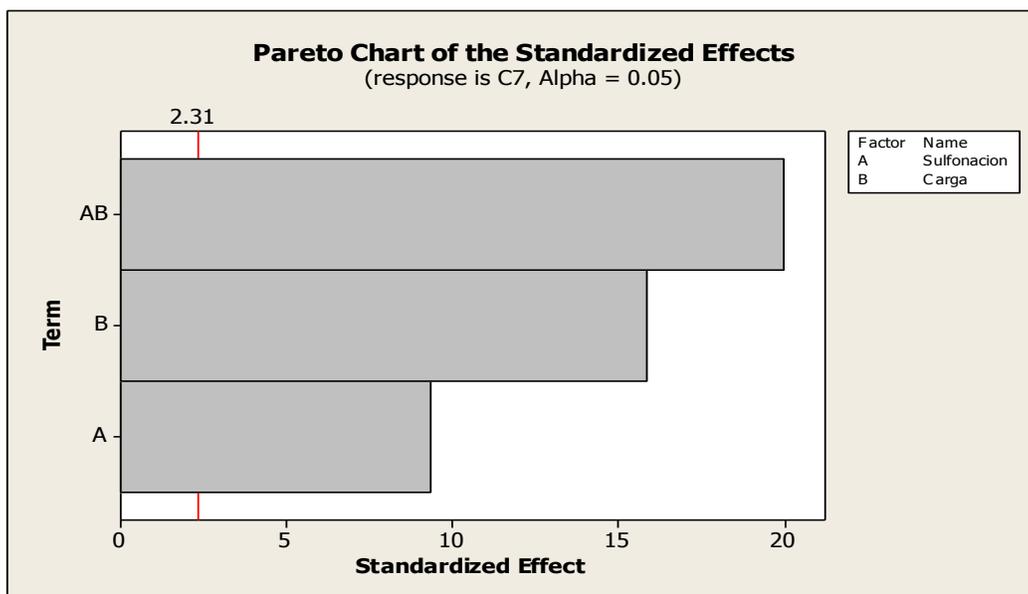
**Tabla 7.** Análisis de varianza, adsorción de agua.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (Seq)	Suma de cuadrados (Adj)	Media de cuadrados	F	p
Sulfonación	1	4472.7	4472.7	4472.7	252.02	0.000
Carga	1	1548.4	1548.4	1548.4	87.24	0.000
Sulfonación*Carga	1	7092.7	7092.7	7092.7	399.64	0.000
Error	8	0142.0	0142.0	17.7		
Total	11	13255.8				

Fuente: los autores.

Los valores de p para los factores de sulfonación y carga, son menores a 0.05 y F es mayor a p lo que indica que los factores y su interacción son significantes en la respuesta de las membranas en la característica de adsorción de agua. Es decir que no se acepta la hipótesis nula, donde se presume que los factores no afectan la respuesta, lo cual se confirma en el diagrama de Pareto (Figura 8).

**Figura 8.** Diagrama de Pareto, adsorción de agua



Fuente: los autores

#### 4.2.2. Determinación de la capacidad iónica de las membranas

Se determinó la capacidad de intercambio iónico siguiendo el procedimiento planteado en la sección 3.6.4.2 aplicándolo a tres muestras por cada tipo de membrana, los resultados se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Capacidad de intercambio ionica de las muestras

Muestra	IEC (meq/g)
SM	0.22
C	0.53
S	0.24
S+C	0.27

Fuente: los autores.

La capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas aumentó con la adición de carga de  $\text{TiO}_2$ , las membranas cargadas y sulfonadas - cargadas presentan los valores más altos de IEC, 0.53 meq/g y 0.27 meq/g respectivamente. El potencial de oxidación fuerte de  $\text{TiO}_2$  oxida las moléculas de agua asociadas a la misma, dando lugar a la formación de grupos Ti - OH en la superficie de las partículas. Estos grupos OH adicionales promueven la adsorción de agua, lo que conduce a un aumento en la cantidad de agua adsorbida, y también en el número de sitios de intercambio de iones en las membranas de material compuesto, mejorando la capacidad iónica (Barbora *et al.*, 2009; Shevchenko *et al.*, 2011).

Hay que resaltar que la capacidad de intercambio iónico depende en gran medida de la cantidad de agua adsorbida por la membrana. Las moléculas de agua adsorbidas se pueden catalogar como moléculas de agua enlazadas, que son las que se adhieren a la cadena polimérica a través de las interacciones con los grupos polares e iónicos y moléculas de agua libres, las cuales no están íntimamente ligadas a la cadena polimérica, ambas participan en la transferencia de protones a través de la membrana principalmente mediante dos métodos de conducción de protones conocidos como el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo vehicular (Wang *et al.*, 2010).

En el mecanismo de Grotthuss los protones “saltan” de un sitio iónico hidrolizado a otro a través de la membrana. En el mecanismo vehicular el protón hidratado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se difunde a través del medio acuoso en respuesta a una diferencia electroquímica (Peighamardoust *et al.*, 2010). De acuerdo a lo anterior y teniendo en cuenta los resultados de la prueba de capacidad de retención de agua, la transferencia de protones mediante el mecanismo vehicular se ve favorecido en las membrana cargada ya que ésta presentó la mayor adsorción de agua, lo cual concuerda con los resultados obtenidos.

La membrana sulfonada también registró un aumento en la capacidad de intercambio iónico, en comparación con la membrana sin modificar (0.24 meq/g y 0.22 meq/g respectivamente). Gunduz (2001) y Javaid (2003), han reportado que la capacidad de intercambio iónico de las membranas mejora con el proceso de sulfonación, favoreciéndose con el aumento del tiempo de reacción. Lo anterior se justifica debido a los sitios cargados ( $\text{HSO}_3^-$ ) que se unen fuertemente al agua adsorbida en la superficie de la membrana. En este caso, los protones se transfieren a través del volumen libre de un sitio cargado a otro, dado que el  $\text{H}^+$  no se une con tanta fuerza al  $\text{SO}_3^-$ , es posible que se traslade desde un sitio a otro directamente, ya que la cadena lateral de polímero puede vibrar en el volumen libre y este movimiento permite reducir la distancia física para el transporte de protones (Jiaoa & Li, 2011). Mejorando el desplazamiento de iones en el polímero y la capacidad iónica del material.

Los valores de IEC presentados por las membranas fabricadas son menores que los de la membrana comercial de Nafion® 117, cuyo valor de IEC es de 0.92 meq/g (Seetharaman *et al.*, 2011). La capacidad de intercambio iónico se relaciona con la cantidad de iones  $\text{H}^+$  en un material conductor de protones (Zhang *et al.*, 2010), por tanto un valor menor de IEC implica menores valores de conductividad.

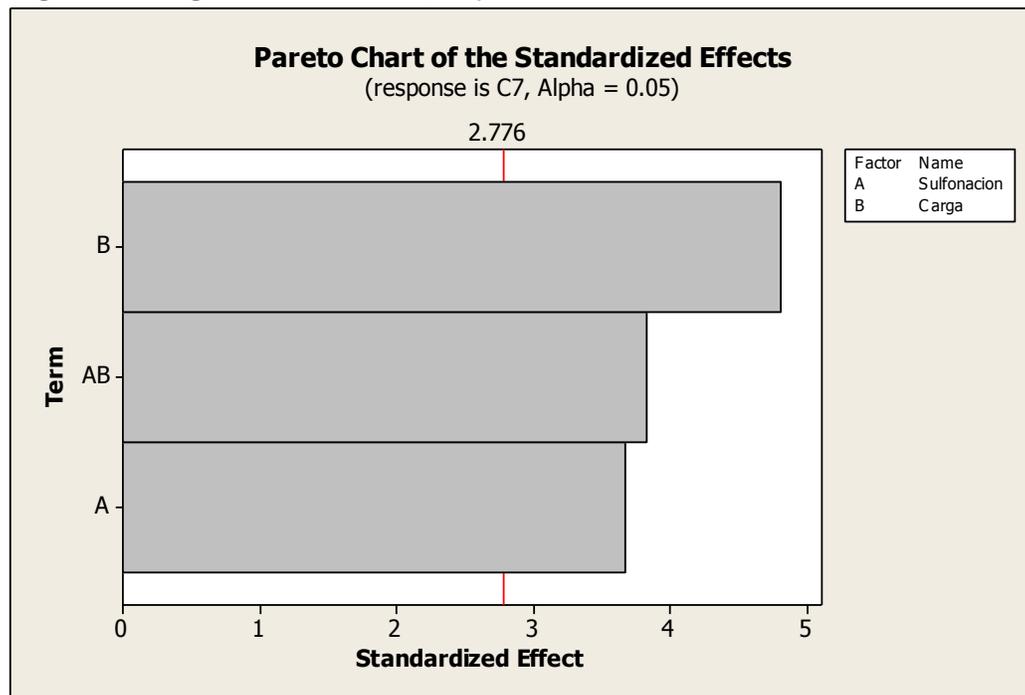
Los datos de la prueba de capacidad de intercambio iónico se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) en el programa MINITAB, utilizando los factores de sulfonación y carga. La tabla 9 muestra el análisis de varianza obtenido para la prueba de IEC y en la Figura 9 se presenta el diagrama de Pareto.

**Tabla 9.** Análisis de varianza, capacidad de intercambio iónico.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (Seq)	Suma de cuadrados (Adj)	Media de cuadrados	F	p
Sulfonación	1	0.025587	0.025587	0.025587	12.76	0.023
Carga	1	0.065600	0.065600	0.065600	32.71	0.005
Sulfonacion*Carga	1	0.043178	0.043178	0.043178	21.53	0.010
Error	4	0.008023	0.008023	0.002006		
Total	7	0.142388				

Fuente: los autores

**Figura 9.** Diagrama de Pareto, capacidad de intercambio iónico.



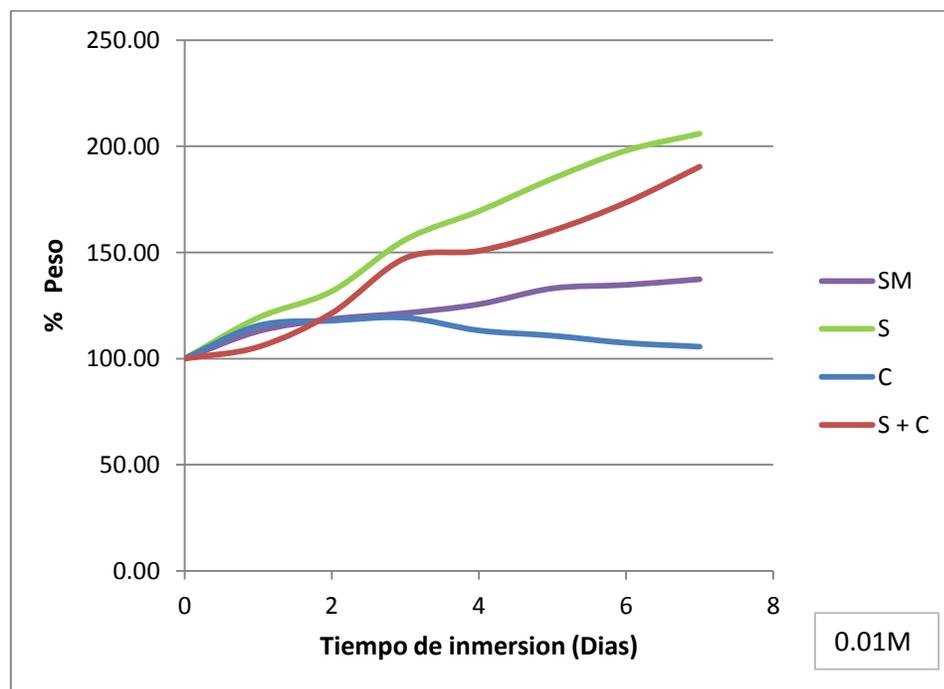
Fuente: los autores

Los valores de p para los factores de sulfonación y carga son menores de 0.05, al igual que para la interacción entre estos dos factores, así que se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que estos dos factores son significantes para el valor de EIC. El diagrama de Pareto (Figura 9) confirma estos resultados.

#### 4.2.3. Determinación de la estabilidad oxidativa de las membranas

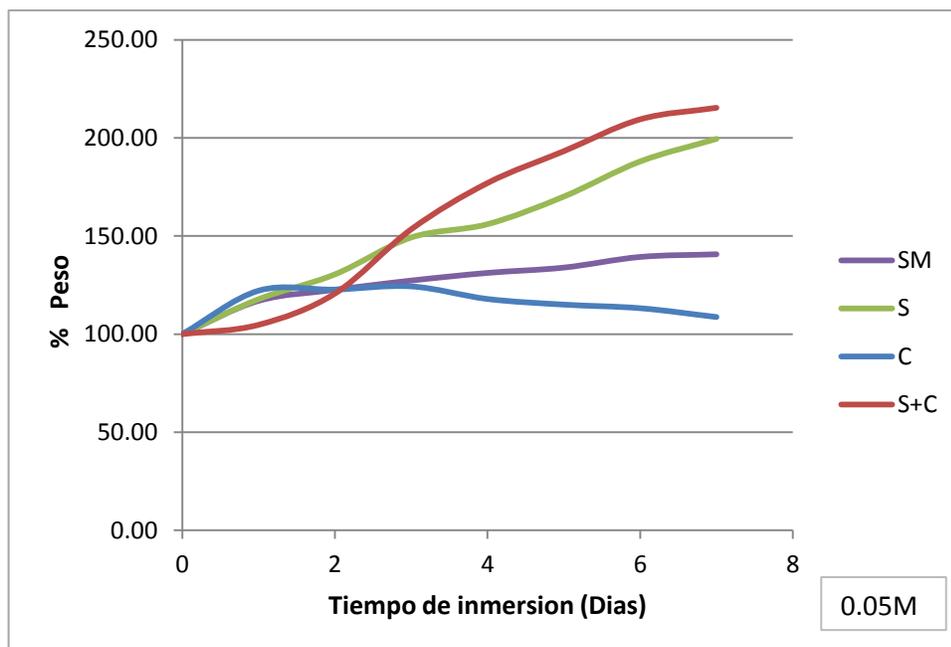
La estabilidad oxidativa de las membranas se investigó sumergiendo muestras de los distintos tipos de membranas en diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno durante 7 días, aplicando el procedimiento a tres muestras por cada tipo de membrana. En las Figuras 10, 11 y 12 se presentan la pérdida de peso de las películas poliméricas como una función del tiempo de inmersión en  $H_2O_2$ .

**Figura 10.** Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de  $H_2O_2$  de 0.01M



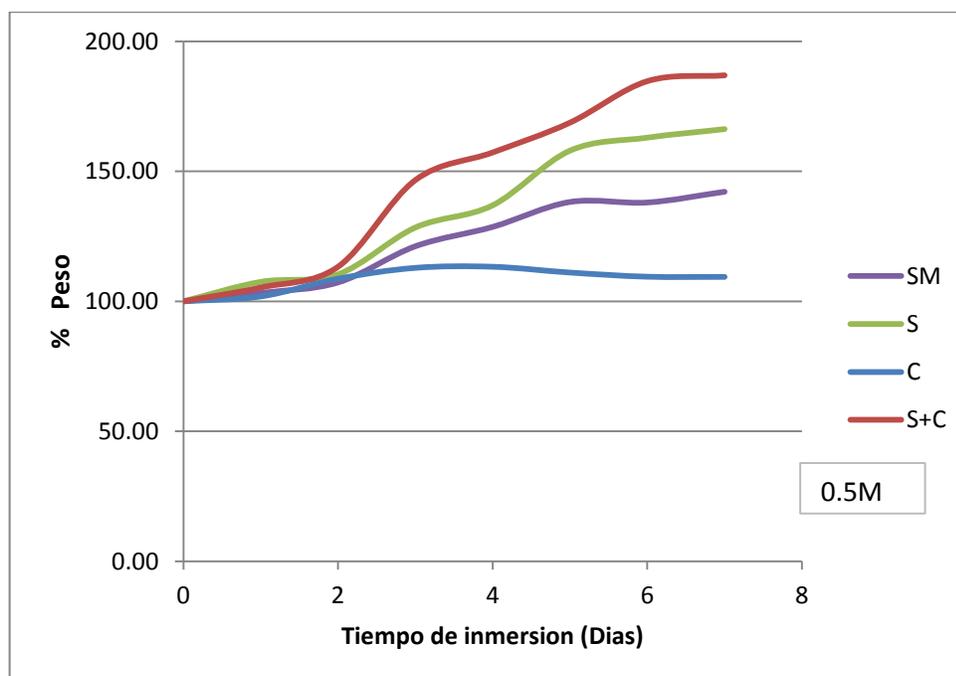
Fuente: los autores

**Figura 11.** Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.05 M



Fuente: los autores.

**Figura 12.** Prueba de estabilidad oxidativa, concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.5 M



Fuente: los autores.

Las membranas no presentaron pérdida del peso inicial incluso después del tratamiento con 0.5 M de  $H_2O_2$  durante 7 días, después de finalizada la prueba las muestras todavía se mantenían transparentes, resistentes y flexibles lo que confirma su buena estabilidad oxidativa.

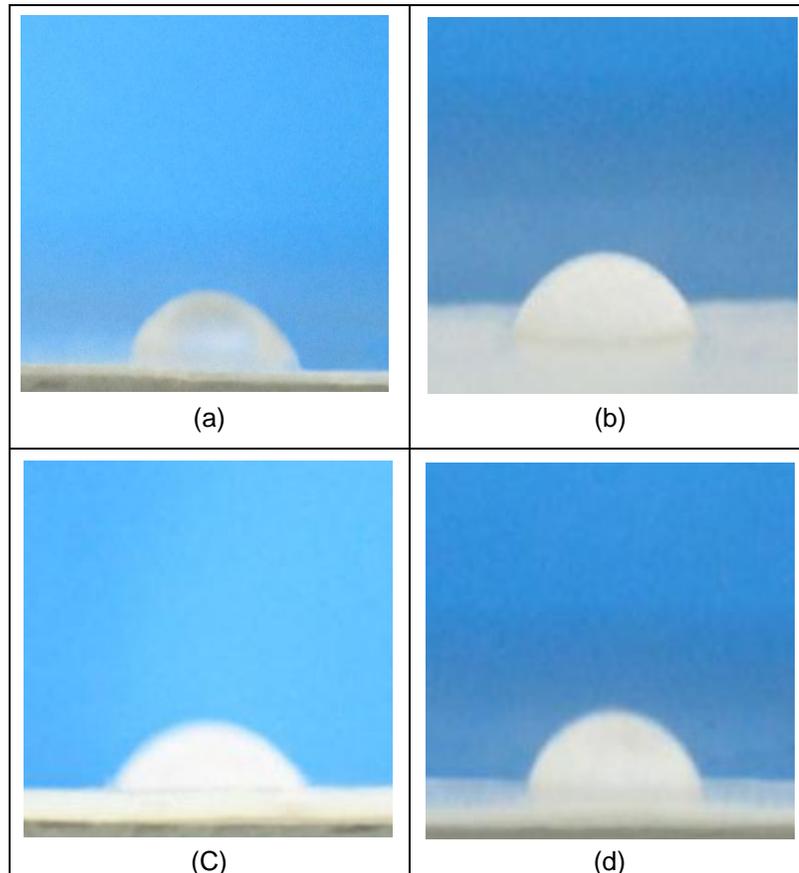
Las membranas sulfonadas, sulfonadas - cargadas y sin modificación presentaron un aumento de peso debido al agua absorbida aún después de 7 días en solución de  $H_2O_2$ . Hay que resaltar que las membranas modificadas mediante sulfonación en comparación con las membranas sin modificación y las membranas cargadas presentan una menor disminución del peso, lo cual se debe a la presencia de grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas que le confiere una mayor resistencia química al polímero.

Las membranas cargadas también presentaron un aumento de peso por absorción de agua solo hasta el cuarto día de prueba, posteriormente su peso disminuyó, sin embargo, los pesos nunca estuvieron por debajo del peso inicial de la muestra. A manera general es evidente la alta estabilidad oxidativa que presentan las membranas es debido al material polimérico que lo conforma (naturaleza química del polímero).

#### **4.2.4. Hidrofobicidad de las membranas**

La hidrofobicidad de las membranas se determinó calculando el ángulo de contacto en tres intervalos de tiempos diferentes (ver anexo A.). En la Figura 13 se muestran las membranas al inicio del proceso de humectación y en la Tabla 10, se resumen los ángulos calculados durante el proceso de humectación por una gota de agua.

**Figura 13.** Membranas al inicio del proceso de humectación. (a) Sin modificación, (b) Sulfonada, (c), Cargada, (d) Sulfonada cargada.



Fuente: los autores

Los resultados confirman los registrados en la prueba de retención de agua, el ángulo de incidencia fue mucho menor en las membranas cargadas indicando que la membrana adsorbió un mayor contenido de agua. En la literatura se registra que si el ángulo de contacto del agua es inferior a  $30^\circ$ , la superficie se designa hidrófila ya que las fuerzas de interacción entre el agua y la superficie son casi iguales a las fuerzas cohesivas del volumen de agua. En el caso de las superficies hidrófobas, el agua forma gotas distintas, las superficies con ángulos de contacto mayores de  $90^\circ$  se designan como hidrófobas, aumentado el carácter hidrofóbico a medida que el ángulo de contacto de la gota con la superficie aumenta (Arkles, 2006). Teniendo en cuenta lo anterior las muestras analizadas tienen un carácter

intermedio o también llamado ordinario en cuanto a su afinidad al agua, debido a que todas las membranas exhibieron ángulos menores a 90° aún al inicio del proceso de humidificación y estos se mantuvieron por encima de 30° después de transcurrido un tiempo de 3 minutos.

**Tabla 10.** Angulo de contacto de las diferentes membranas.

Muestra	Angulo de contacto (°)		
	Tiempo 0 s	Tiempo 6 s	Tiempo 180 s
SM	70.37	67.23	58.66
C	49.00	46.92	44.39
S	59.22	55.74	50.62
S+C	62.83	58.21	52.56

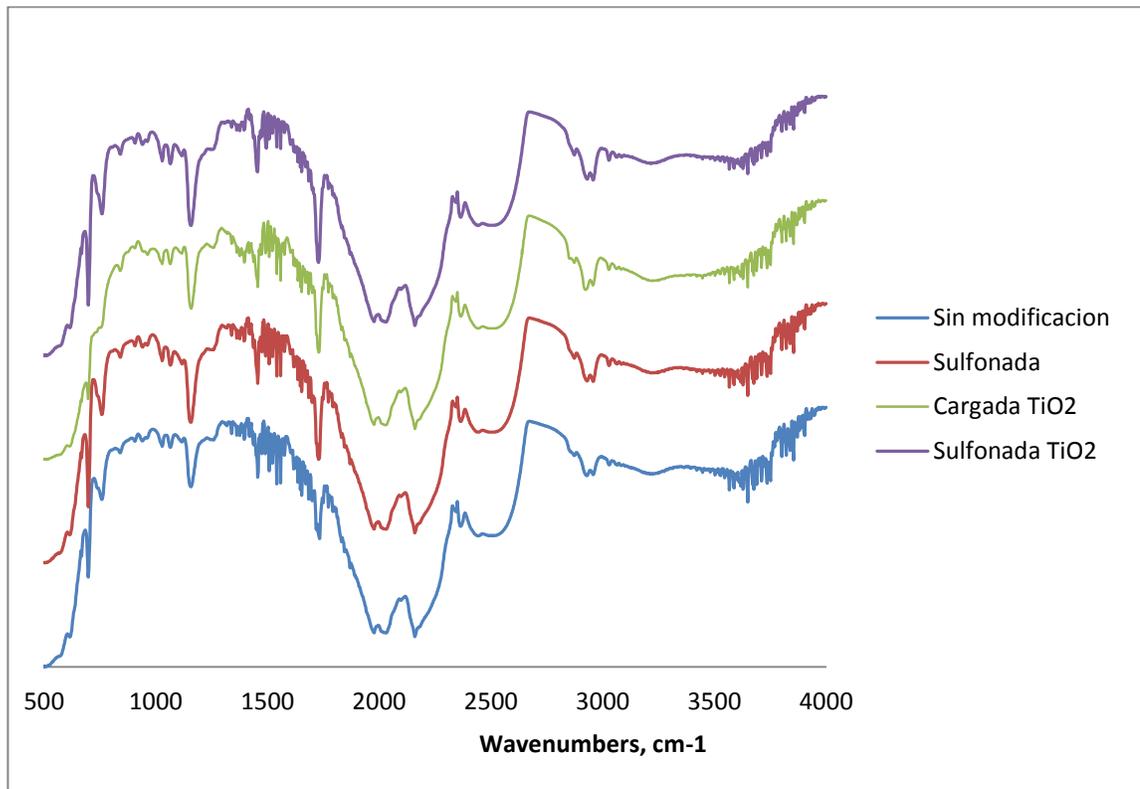
Fuente: los autores.

#### 4.2.5. Espectroscopia de infrarrojo

La estructura química de los compuestos se investigó mediante FTIR, en la Figura 14, se comparan los espectros de las diferentes muestras en el rango de 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de la muestra sin modificación presenta varias bandas características de los polímeros que la conforman, por ejemplo los picos alrededor de 3000  $\text{cm}^{-1}$  están asociados con las vibraciones de los hidratos de carbonos (CH). Un pico en 1732  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna la banda del grupo carbonilo (C=O). En la región comprendida entre 1558 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  se observan cuatro picos relacionadas con vibraciones del enlace C=C del anillo aromático. A 1456  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda que se puede relacionar con la flexión del C-H del grupo CH<sub>2</sub>. A 758 y 697  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas asociadas al grupo benceno, la primera debido a la mono sustitución del benceno presente en las unidades de estireno del copolímero y la segunda a la deformación del anillo bencénico fuera del plano (Navarro, 2008; Zhu *et al.*, 2008).

Al comparar las diferencias entre los espectros de las muestras modificadas mediante sulfonación y/o adición de carga, se producen varios cambios en la estructura química del material. Como resultado de la reacción de sulfonación se puede observar en el FTIR la presencia del grupo sulfónico en la cadena principal del polímero, manifestada por la aparición de una nueva frecuencia de vibración que es característica de los grupos de ácido sulfónico; debido a cambios en el C - H aromático fuera de la región de flexión del plano, y tal vez por la división de algunas bandas (Javaid, 2003) como se observa en la Figura 14, que se presenta un pico alrededor de  $1028$  y  $1064\text{ cm}^{-1}$  en las muestras sulfonadas, generado por las vibraciones simétricas de estiramiento del grupo  $\text{SO}_3\text{H}^-$ . (Gunduz, 2001), (Seetharaman *et al.*, 2011). Lo cual confirma la presencia del grupo sulfónico en las membranas sulfonadas.

**Figura 14.** FTIR de las muestras analizadas.



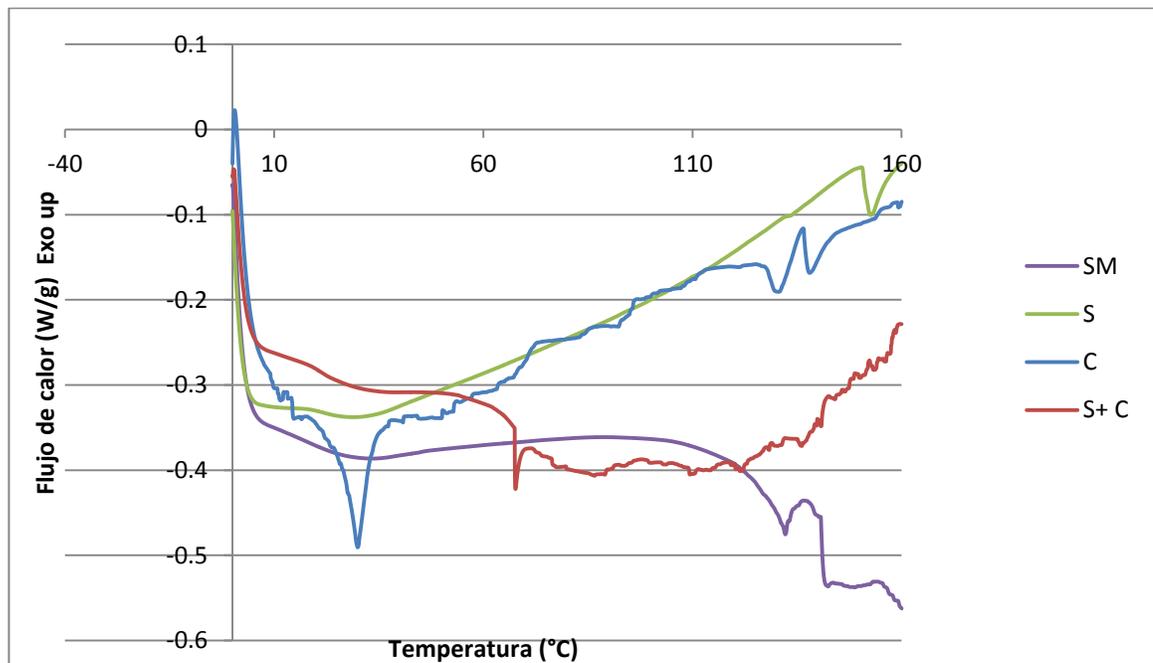
Fuente: los autores.

El espectro infrarrojo de las películas modificadas mediante la adición de  $\text{TiO}_2$  como carga no registró bandas características de los enlaces formados entre el titanio y el oxígeno O - Ti - O, los cuales corresponden a bandas en intervalos de  $550 - 450 \text{ cm}^{-1}$  (Hernández *et al.*, 2008). Esto pudo ser debido a que las cargas no se introdujeron en el seno de polímero, sino que se alojaron en la superficie del material sin crear una interacción entre las moléculas del  $\text{TiO}_2$  y el polímero (Cabrera *et al.*, 2007). Sin embargo, este tipo de cargas inhiben el movimiento propio de algunas moléculas, desapareciendo picos ( $1506, 1521, 1616 \text{ cm}^{-1}$ ) que se presentan en el copolímero sin modificación.

#### 4.2.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC que muestran el comportamiento térmico de las membranas en la gama de temperaturas  $0 - 160^\circ\text{C}$  se presentan en la Figura 15.

**Figura 15.** Termogramas DSC de los distintos tipos de membrana.



Fuente: los autores.

Los valores de la temperatura de transición vítrea para las membranas sin modificación se registró a 25.21 °C, Zhu, *et al.*, (2008) reportaron valores de Tg cercano al obtenido para este mismo polímero. Un leve aumento de Tg se presentó en las muestras sulfonadas, característico de la introducción de grupos sulfónicos, los cuales tienen dos efectos en la temperatura de transición vítrea: en primer lugar producen una mayor interacción intermolecular por iones pendientes y segundo aumentan el volumen molecular. Ambos efectos dificultan la rotación interna de los grandes segmentos de las cadenas moleculares, lo que lleva a un aumento de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros sulfonados (Shuang *et al.*, 2006).

En la Figura 15, se puede apreciar, un descenso en la masa alrededor de 30 y 120 °C en la membrana cargada y aproximadamente a 70°C en las membranas sulfonadas – cargadas, esta importante pérdida de peso se atribuyó a la evaporación de agua adsorbida e incorporada (Qiu & Kalita, 2006), lo cual explica los picos endotérmicos registrados en la curva de DSC para estos dos tipos de membranas. En general Zheng *et al.*, (2000), han reportado que la estabilidad térmica de las películas disminuye con la adición de dióxido de titanio, precisamente debido a la evaporación del agua absorbida, lo cual concuerda con los resultados obtenidos, donde la Tg de las muestras cargadas disminuyó en comparación con las muestras sin modificación, de igual forma se presenta una leve disminución para la muestra sulfonada - cargada en comparación con las sulfonadas. En la Tabla 11, se presentan la temperatura de transición vítrea de cada una de las muestras.

La temperatura de transición vítrea es de gran importancia para operar la membrana en una celda de combustible. Por encima de Tg la membrana pierde su rigidez, los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, el material adquiere una cierta elasticidad, disminuyendo en gran medida el rendimiento de la membrana debido a la

contracción (Amjadi *et al.*, 2010). Aunque las muestras sulfonadas presentaron un incremento en la temperatura de transición vítrea esta aún sigue siendo baja para su funcionamiento en una celda de combustible a altas temperaturas.

**Tabla 11.** Temperatura de transición vítrea de los distintos tipos de membranas.

Muestra	Tg (°C)
SM	25.21
S	25.85
C	18.0
S+C	25.80

Fuente: los autores

#### 4.2.7. Propiedades mecánicas

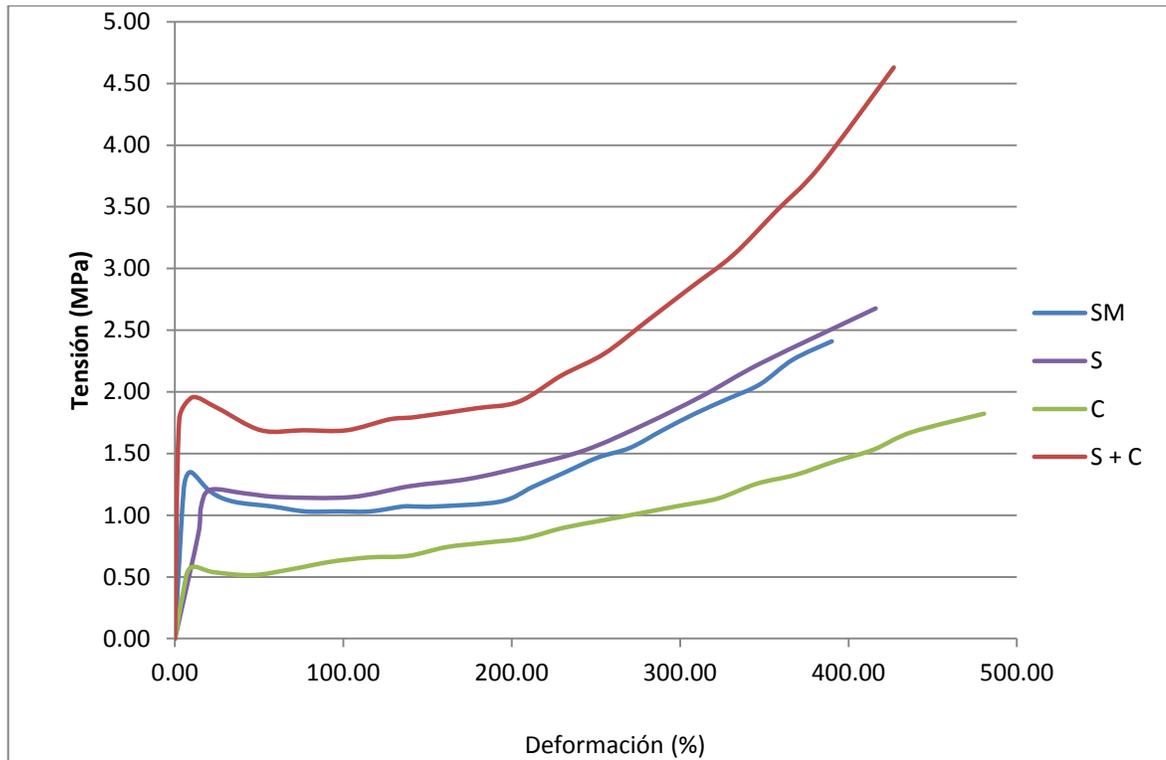
Para obtenerlas propiedades mecánicas se realizó un ensayo de tracción siguiendo la metodología propuesta, se determinó la resistencia máxima a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo de Young. En la Figura 16, se representa el comportamiento tensión - deformación de los diferentes tipos de membranas y en la Tabla 12, se enumeran las propiedades mecánicas de las membranas.

**Tabla 12.** Propiedades mecánicas.

Muestra	Resistencia máxima a la tracción (Mpa)	Alargamiento de rotura (%)	Módulo de Young (Mpa)
SM	2.41	390.07	25
C	1.82	480.49	9.8
S	2.68	416.08	6.3
S+C	4.63	426.86	71.15

Fuente: los autores.

**Figura 16.** Tensión vs deformación de las membranas.



Fuente: los autores.

La membrana cargada mostró el menor valor de resistencia a la tracción en el ensayo mecánico, siendo de 1.82 MPa, esta muestra presentó un porcentaje elevado en la prueba de adsorción de agua por peso de membrana, su alto contenido de agua reduce la resistencia máxima a la tracción, ya que el agua adsorbida actúa como un plastificante o disolvente para la membrana y por consiguiente resulta en un deterioro de la resistencia mecánica de la muestra (Shang *et al.*, 2005).

Las propiedades mecánicas del polímero sulfonado mejoraron con respecto al sin modificación debido a la adición de grupos sulfónicos. Esta mejora de las propiedades fue más notoria al adicionarle la carga de  $\text{TiO}_2$  al copolímero sulfonado haciéndolo más flexible, incrementado la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura. Las membranas de intercambio protónico deben tener una

buena resistencia mecánica para soportar los estrés mecánicos y el proceso de ensamblado en la celda de combustible (Bogachev *et al.*,2008), una membrana con pobres propiedades mecánicas será más susceptible a la formación de grietas y pequeños poros como resultado de la tensión desigual u otros factores mecánicos, siendo la causa principal de los fallos prematuros, especialmente para las membranas muy delgadas (Zhang *et al.*, 2009).

Los valores de resistencia a la tracción presentados por las membranas fabricadas son mucho menores que los de la membrana comercial de Nafion®117, cuyo valor es de 25.7 MPa y presentan un porcentaje de alargamiento de rotura mucho mayor que el de la membrana comercial especificada (106.5 %) (Shang *et al.*, 2005). Por tanto los resultados de los ensayos mecánicos muestran que todas las membranas de estireno y éster acrílico son más blandas y flexibles en comparación con la de Nafion® 117. Sin embargo, como se detalla a continuación existen investigaciones que han demostrado que el hecho de tener propiedades mecánicas inferiores a las estándares, no implica que no se pueda realizar el ensamble de la membrana en la celda de combustible.

Songjun *et al* (2011) fabricaron membranas a partir de polisiloxano, poli (alcohol vinílico) dopadas con  $H_3PO_4$ , que presentaron resistencia a la tracción en el rango de 4.4 - 9.1 Mpa, las cuales pudieron ser ensambladas sin sufrir ningún deterioro físico en una celda para la medición de su conductividad. Por su parte Yang *et al* (2012) sintetizaron y emplearon membranas de polisulfona con resistencia a la tracción de 5 - 6 MPa en pilas de combustible operadas a 130 ° C sin presentar problemas mecánicos y obteniendo una conductividad de  $0.015-0.022 S cm^{-1}$ . Por lo anterior la membrana de copolímero de estireno y ester acrílico sulfonada – cargada fabricada en esta investigación fue ensamblada en una celda de combustible y sometida a una prueba de presión hidrostática (anexo D) simulando condiciones normales y máximas de operación. Después de realizada la prueba, la

membrana no presentó daños físicos, por lo que se concluye que sus propiedades mecánicas son apropiadas para aplicaciones en celdas de combustible.

#### 4.2.8. Conductividad protónica

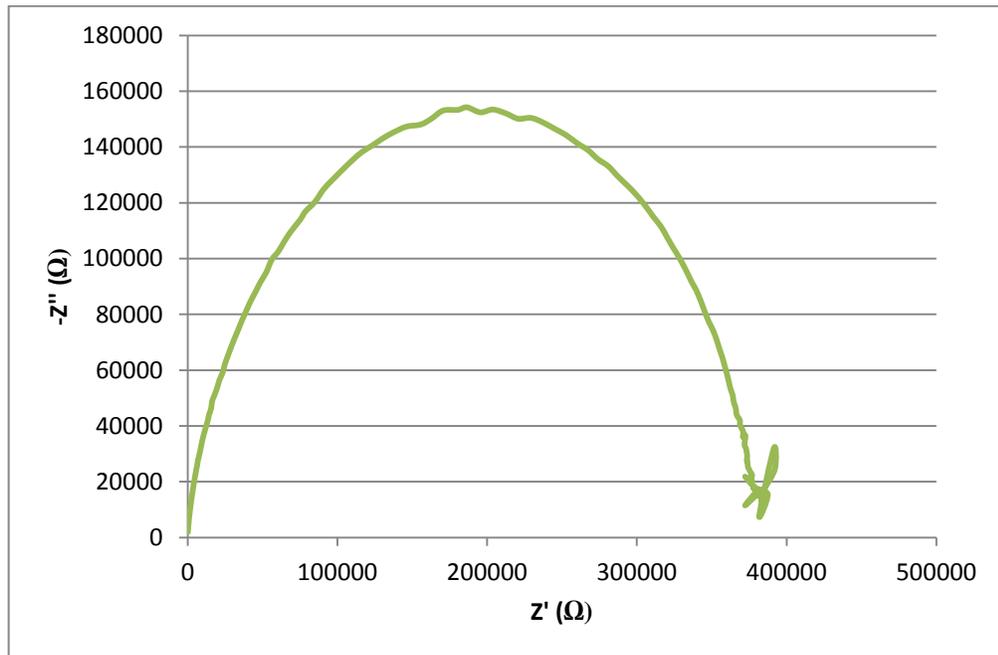
La conductividad de protones es una propiedad fundamental para aplicaciones de celdas de combustible que depende principalmente de la capacidad de adsorción de agua de las membranas y de las concentraciones de grupos funcionales en la matriz polimérica (Bijay & Vinod, 2009). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas realizadas, se seleccionó el tipo de membrana que reunía el mejor conjunto de propiedades para determinar su conductividad protónica, siendo la membrana sulfonada – cargada con  $\text{TiO}_2$  la más adecuada.

La prueba de impedancia se realizó a una temperatura de 60 °C sin previa humidificación de la membrana, en la Figura 17 se muestra el diagrama de Nyquist para la muestra sulfonada – cargada con  $\text{TiO}_2$ . A partir del diagrama se determinó la resistencia de la membrana ( $R_b = 7795$ ), en la intersección de la curva de impedancia con el eje real en el extremo de alta frecuencia (intersección entre el final del semicírculo y el comienzo de la línea recta). La conductividad de la muestra se calculó utilizando la Ecuación 4, siendo el área de la membrana en contacto con los electrodos de  $0.25 \text{ cm}^2$  y el espesor de  $0.00125 \text{ cm}$  (anexo B). La conductividad que se obtuvo fue de  $6.42 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  bajo condiciones secas.

El contenido de agua en la membrana en el momento de realizar la prueba para determinar la conductividad es fundamental, Nie *et al.*, (2013) han reportado una disminución del 83.84% de la conductividad al reducir la humedad relativa de 100 a 20% en membranas de poli (éter-éter-cetona), tal disminución se debió principalmente a la pérdida grave de agua, que suprimió el grado de disociación de los grupos de ácido sulfónico e interrumpió los canales iónicos. Un caso similar fue presentado por Songjun *et al* (2011), quienes reportan una reducción de la

conductividad de 60 a 5 mS/cm al cambiar la humedad relativa de la membranas de 100 a 0 %.

**Figura 17.** Diagrama de Nyquist muestra sulfonada - cargada.



Fuente: los autores.

La conductividad protónica presentada por la membrana de Nafion® 117 bajo condiciones secas es de  $5.3 \cdot 10^{-6}$  S/cm (Montoneri *et al*, 2010), la cual es mayor que la conductividad calculada para la membrana sulfonada - cargada. Sin embargo, este valor se registra a una temperatura de 100 °C y el de la membrana calculada se determinó a 60 °C y a mayores temperaturas se favorece la conductividad iónica de las membranas haciendo que los electrones se desordenen por el efecto térmico, provocado por un aumento en las vibraciones de los iones que facilitan el transporte de las cargas (Sorensen, 2005), por lo tanto la membrana realizada en esta investigación tendrá una conductividad más cercana a la membrana comercial si la prueba se realiza a la misma temperatura.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los diferentes sistemas estudiados mostraron un abanico de composiciones con propiedades prometedoras para su uso en membranas de conducción protónica en pilas PEMFC, por varias razones: primero, el polímero acepta muy bien las modificaciones realizadas, se pudo realizar con éxito la sulfonación y la adición de la carga de  $\text{TiO}_2$  al material mediante la metodología propuesta; segundo, la excelente estabilidad oxidativa de las membranas obtenidas; y tercero, la capacidad de retención de agua es adecuada, lo que permite el flujo de iones sin llegar a la inundación del material.

Los resultados obtenidos en la prueba de retención de agua y de capacidad de intercambio iónico muestran que la adición de dióxido de titanio, tiene un efecto muy positivo en estas propiedades debido a su alta hidrofilia que mejora la captación de agua y por ende facilita el movimiento de los iones, mejorando la conductividad protónica del material. Sin embargo no presenta resultados favorables en la estabilidad oxidativa y térmica de las muestras las cuales disminuyen con la adición de la carga.

La introducción de grupos sulfónicos permite reforzar las propiedades mecánicas y la estabilidad oxidativa obteniéndose mejores resultados para las membranas sulfonadas en comparación con las muestras no modificadas mediante esta técnica.

La membrana híbrida (sulfonadas – cargadas) a manera general representó el mejor tipo de membrana sintetizada para su aplicación como membrana de intercambio protónico, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en todas las pruebas. Ésta presentó una capacidad de adsorción de agua y de intercambio iónico aceptable aunque fue menor que el exhibido por las membranas solamente

cargadas y además, sus muestras fueron las más resistentes en cuanto al ensayo mecánico y estabilidad oxidativa.

La conductividad protónica de la membrana sulfonada – cargada se determinó mediante la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica obteniéndose un valor en condiciones secas de  $6.42 \times 10^{-7}$  S/cm, el resultado es similar al registrado por otras investigaciones en condiciones similares. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en todas las pruebas realizadas, las membranas sulfonadas – cargadas tienen alto potencial para su uso como electrolito en celdas de combustible de intercambio protónico.

## 6. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se realizan las siguientes recomendaciones:

- Emplear tiempos de reacción para la sulfonación mayores al empleado en el presente trabajo con el fin de mejorar la capacidad iónica del polímero, debido a que ésta aumenta con el grado de sulfonación. Además, al introducir una mayor cantidad de grupos pendientes en la cadena polimérica habrá más restricción en la rotación molecular, dando como resultado un aumento en la temperatura de transición vítrea.
- Utilizar el dióxido de titanio en nanopartículas y emplear diferentes porcentajes de dióxido de titanio con el fin de mejorar su distribución en el material polimérico y establecer un valor adecuado.
- Usar otro tipo de solventes el proceso de casting y laminación de membranas como dimetilformamida (DMF, b.p.=15 °C), dimetilacetamida (DMAc, b.p.=165 °C) con el fin de mejorar la homogeneidad de la mezcla.
- Establecer un rango de espesores o un determinado volumen de solución en el casting para lograr espesores similares, ya que es un factor influyente a la hora de medir cada una de las propiedades del material.
- Mezclar el polímero de estireno – éster acrílico con un elastómero y someterlo a un proceso de vulcanización, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas.

## REFERENCIAS

Abdulkareem, A., Idibie, C., Piennar, H., Van, I. & Iyuke, S. (2010). Synthesis and characterization of proton exchange membrane using polystyrene-butadiene rubber. *Energy Sources, Part A*, 32, 591–606.

Acuña, F. & Muñoz, V. (2001). Celdas de combustible, una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. *Ingeniería & Desarrollo*, Universidad del Norte, Colombia.

Aguilera, L. (2009). *Análisis de un sistema de alimentación basado en pilas de combustible*. Trabajo para optar al título de Técnico en Electrónica Industrial, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.

Amjadi, M., Rowshanzamir, S., Peighambaroust, S., Hosseini, M. & Eikani, M. (2010). Investigation of physical properties and cell performance of Nations/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (17), 9252–9260

Arkles, B. (2006). Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes. *Paint & Coatings Industry magazine*, 114-132.

Ballenilla, F. (2010). El final del petróleo barato, *El Ecologista*, 40, 20-23.

Barbora, L., Acharya, S. & Verma, A. (2009). Synthesis and Ex-situ Characterization of Nafion/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes for Direct Ethanol Fuel Cell. *Macromol. Symp.* 277, 177–189.

Bharadwaj, P. (2011). Synthesis and characterization of proton exchange membrane for fuel cell technology. *Archives of Applied Science Research*, 3 (4), 78-82.

Bijay, T. & Vinod, S. (2009). Surface redox polymerized SPEEK–MO<sub>2</sub>–PANI (M= Si, Zr and Ti) composite polyelectrolyte membranes impervious to methanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 340, 10–19.

Bograchev, D., Gueguen, M., Grandidier, J. & Martemianov, S. (2008). Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 80, 393–401.

British Petroleum. (2010). Annual Report and Form 20-F 2010. Recuperado de [http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/investors/BP\\_Annual\\_Report\\_and\\_Form\\_20F.pdf](http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/investors/BP_Annual_Report_and_Form_20F.pdf).

Chinarro, E. & Jurado, J. (2009). Patente de invención N° 2 310 484. Madrid: oficina española de patentes y marcas.

Cabrera, J., Paredes, C., Urdy, E. & Santiago, J. 2007. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de tio<sub>2</sub>. *Revista iberoamericana de Polímeros*. 8(4), 323-332.

Daza, L. (2006). Pilas de combustible: llega la tecnología energética del futuro, *Cypsel*. Instituto de Carboquímica del CSIC.

Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N. & Eroğlu, I. (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467–3475.

Erdogan, T., Erdal, E., Inan, T. & Birkan, B. (2009). Well-defined block copolymer ionomers and their blend membranes for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 344, 172–181.

Fernández, F. (2008). Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible. Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

Fuel Cell Today, “The leading authority on fuel cells, History. Recuperado el 3 de abril, 2012 de <http://www.fuelcelltoday.com/>

Gómez, J. & Pérez, A. (2012). Nuevos materiales para mejorar la producción de energía. Noticias Universidad Nacional de Manizales. Recuperado el 2 de Agosto 2012 de <http://www.manizales.unal.edu.co/modules.php?op=modload&name=News&file=article&sid=3164>

Gonzales, D. & Martínez, L. (2009). *Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio aniónico con aplicación en celdas de combustible alcalinas*. Memoria para optar el título de ingeniero químico. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

Gonzales, Y. & Vargas, R. (2011). Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el poli(vinil alcohol) (PVA) + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(2), 64- 75.

Gunduz, N (2001). Synthesis and characterization of sulfonated polyimides as proton exchange membranes for fuel cells. Memoria para optar el título de doctor en Filosofía en Química. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, Estados Unidos.

Hammami, R., Ahamed, Z., Charrad, K., Beji, Z., Ben, I., Ben, J.,...Chtourou, R. (2013). Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion–TiO<sub>2</sub> for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.013>.

Hernández, J., García, L., Zeifert, B., García, R., Zermeñ, B., Angel, T. & Cueto, A. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.

Hernández, O. & Martínez, Z. (2011). *Diseño y construcción de un stack de celdas de combustible tipo PEM*. Memoria para optar el título de ingeniero Mecánico Agrícola. Universidad Autónoma Chapingo, Yucatán, México.

I.C.M.A, Instituto de ciencia de los materiales de Aragón. (2006). *Nuevos materiales para SOFC*. Recuperado el 3 de abril, 2012 de <http://fmc.unizar.es/people/rmerino/papers/divsofc.pdf>

Javaid, S. (2003). Polymer sulfonation versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 28 (2B), 183-194.

Jiao, K. & Li, X. (2011). Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 221- 291.

Jiménez, T. (2011). Reservas globales de crudo alcanzan para 50 años: British petroleum. Recuperado el 10 de febrero, 2012 de <http://www.revistainteractive.com/periodismoxxi/?p=808>

Jin, D., Jun, B., Hoon, J., Bok, S. & Jong, H. (2008). Sulfonated poly (fluorenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 325, 217–222.

Kerres, J., Xing, D. & Schönberger, F. (2006). Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 2311-2326.

Larez, C. (2005). *Curso 6: Introducción a los polielectrolitos*. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Macanás, J. (2006). *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Memoria para optar el título de doctor en ciencias químicas. Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.

Makowski, H., Lundberg, R. & Singhal, G. (1975). *Patente U.S. N° 294,489*. United States Patent.

Mayandía, A. (2009). *Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico*. Memoria para optar el grado de ingeniero eléctrico. Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.

Mendoza, M. (2008). *Potencia y energía eléctrica de una celda de combustible* recuperado el 5 de abril, 2012 de <http://www.minpetel.com/proyectos/hidrogeno/Potencia%20y%20Energ%EDa%20de%20las%20Celdas%20de%20Combustible.pdf>

Monsalve, C. & Gonzales, J. (2008). Membranas nanocompuestas de Nafion® – Tio<sub>2</sub> para celdas de combustible de etanol. *Dyna*, 154,159-166.

Montoneri, E., Boffa, V., Bottigliengo, E., Casciola, M., Sganappa, M., Marigo, A., Speranza, G...Bertinetti, L., (2010). A new polyfunctional acid material for solid state proton conductivity in dry environment: Nafion doped with difluoromethandiphosphonic acid. *Solid State Ionics*, 181, 578–585.

Morin, A., Xu, F., Gebel, G. & Diat, O. (2011). Influence of pemfc gas flow configuration on performance and water distribution studied by sans: evidence of the effect of gravity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (4), 3096–3109.

Mosa, J. (2010), *Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC)*. Memoria para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

Mostak, A., Mohammad, B., Mubarak, A., Shamsul, A., Abdul, H. &Anwar, H. (2011). Characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based proton exchangemembranes prepared by UV-radiation-induced graft copolymerization of styrene. *Journal of Power Sources*, 196, 614–619.

Navarro, A. (2008). *Membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de pilas de combustible poliméricas*. Memoria para optar el grado de doctor en ciencias químicas. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

Nie, L., Dong, H., Han, X., He, G., Wu, H. &Jiang, Z. (2013). Enhanced proton conductivity under low humidity of sulfonated npoly(ether ether ketone) composite membrane enabled by multifunctional phosphonic acid polymeric submicrocapsules. *Journal of Power Sources*, 240, 258- 266.

Peighambardoust, s., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogenenergy*, 35, 9349 - 9384.

Peraza, C., Díaz, J. & Arteaga, F. (2008). Modelación de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones utilizando grafos de enlace. *Revista ingeniería UC*, 15(3), 64-72.

Qiu, S. & Kalita, S. (2006). Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide. *Materials Science and Engineering A*, 435–436,327–332

Rajalakshmi, N., Lakshmi, N. & Dhathathreyan, K. (2008). Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(24), 7521–7526.

Ramírez, N. (2004). *La tecnología de celdas de combustible y su interface electrónica de potencias para aplicaciones domesticas e industriales*. Memoria para optar el grado de maestro en ciencias e ingenierías en ingeniería mecatrónica. Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico, Cuernavaca, México.

Recol SAS. (2011). *Recol® cryl*. Recuperado el 9 de marzo de 2012, de Fichas técnicas: <http://www.recol.co/>

Seetharaman, S., Sozhan, G., Ravichandran, S., Vasudevan, S. & Davidson, J. (2011). Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)-Based Composite Proton-Exchange Membrane for Energy Production. *International Journal of Polymeric Materials*, 60, 742–753.

Shahi, V. (2007). Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly(ether sulfone)- silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 177, 3395–3404.

Shang, X., Tian, S., Kong, L. & Meng, Y. (2005). Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 266, 94–101.

Shevchenko, V., stryutskii, A. & Klimenk, N. (2011). Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol–gel method. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 47(2), 67-91.

Shuang, G., Gaohong, H., Xuemei, W., Chennan, L., Hongjing, L., Chang, L. & Xiangcun, L. (2006). Synthesis and characteristics of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEsk) for direct methanol fuel cell (DMFC). *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 121–129.

Silva, A., Takase, I., Pacheco, R. & Rocco, A. (2008). Poly (styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes. *European Polymer Journal*, 44(5), 1462–1474.

Songjun, Z., Lei, Y., Sijia, Y., Guoliang, W., Yuanqin, X. & Weijian, X. (2011). Amphibious hybrid nanostructured proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 367, 78–84.

Sopian, K. & Wan W. (2006). Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *J. Renew. Energy* 31, 719–727.

Sorensen, B. (2005). *Hydrogen and Fuel Cells*, Gran Bretaña, El Sevier Academic Press.

Suriñach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N. & Clavaguera, M. (1999). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 31 (1), 11-17.

Valero, A., Sanz, M. & Zabalza, I. (2003). *Pilas de Combustible: Estado de la técnica y posibilidades en Aragón*. Recuperado de <http://www.mcatronic.com/Documentacion/Automoviles/Hidrogeno%20y%20pilas%20de%20combustible.pdf>.

Wang, J., Jiang, S., Zhang, H., Lv, W., Yang, X. & Jiang, Z. (2010). Enhancing proton conduction and methanol barrier performance of sulfonated poly(ether ether ketone) membrane by incorporated polymer carboxylic acid spheres. *Journal of Membrane Science*, 364, 253–262.

Win, N. & Mya, M. (2008). Preparation of membrane for proton exchange membrane fuel cell. *Proceedings of world academy of science, engineering and technology*, 36, 880-883.

Woolard, D. (2010). *Performance characterization and modeling of a passive direct methanol fuel cell (dmfc) over a range of operating temperatures and relative humidities*. Memoria para optar el grado de master de ciencias en ingeniería mecánica. Virginia polytechnic institute and state university, Virginia, Usa.

Yang, J., Li, Q., Jensen, J., Pan, C., Cleemann, L. Bjerrum, N. & He, R. (2012). Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 205, 114– 121.

You, B., Wen, N., Cao, Y., Zhou, S. & Wu, L. (2008). Preparation and properties of poly[styrene-co(butyl acrylate)-co(acrylic acid)]/silica nanocomposite latex prepared using an acidic silica sol. *Polym Int*, 58, 519-529.

Yu, H., Ziegler, C., Oszcipok, M. Zobel, M. & Hebling, C. (2006). Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51, 1199–1207

Zhang, Q., Zhang, Q., Zhang, S. & Li, S. (2010). Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 354, 23–31.

Zhang, S., Yuan, X., Wang, H., Merida, W., Zhu, H., Shen, J., ... Zhang, J. (2009). A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 388–404.

Zhao, Y. & Yin, J. (2010). Synthesis and evaluation of all-block-sulfonated copolymers as proton exchange membranes for fuel cell application. *Journal of membrane science*, 351 (1-2), 28-35.

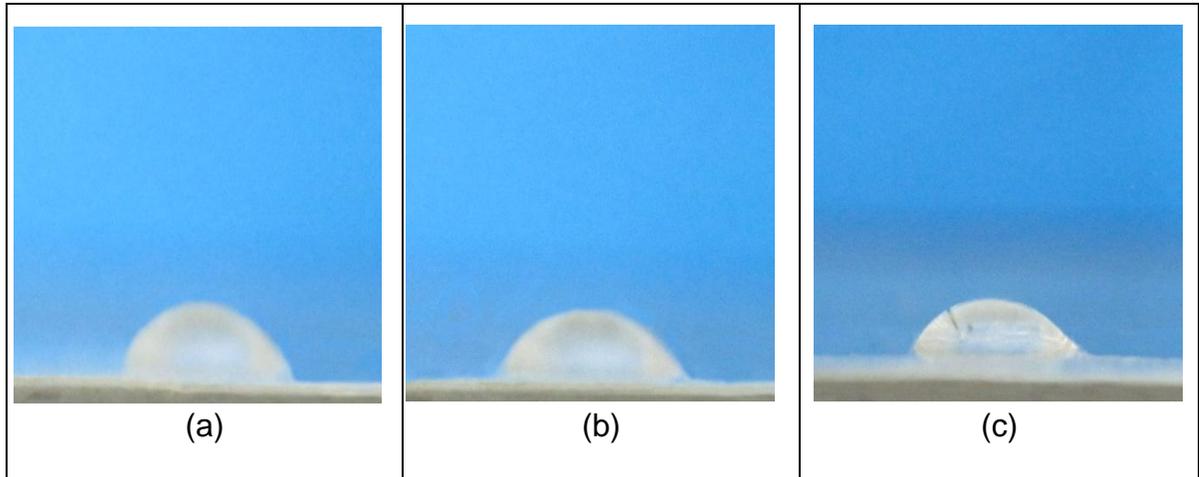
Zheng, M., Gu, M., Jin, Y. & Jin, G. (2000). Preparation, structure and properties of TiO<sub>2</sub>–PVP hybrid films. *Materials Science and Engineering*, B77, 55–5.

Zhu, A., Cai, A., Yu, Z. & Zhou, W. (2008). Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)–silica Nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 51–58.

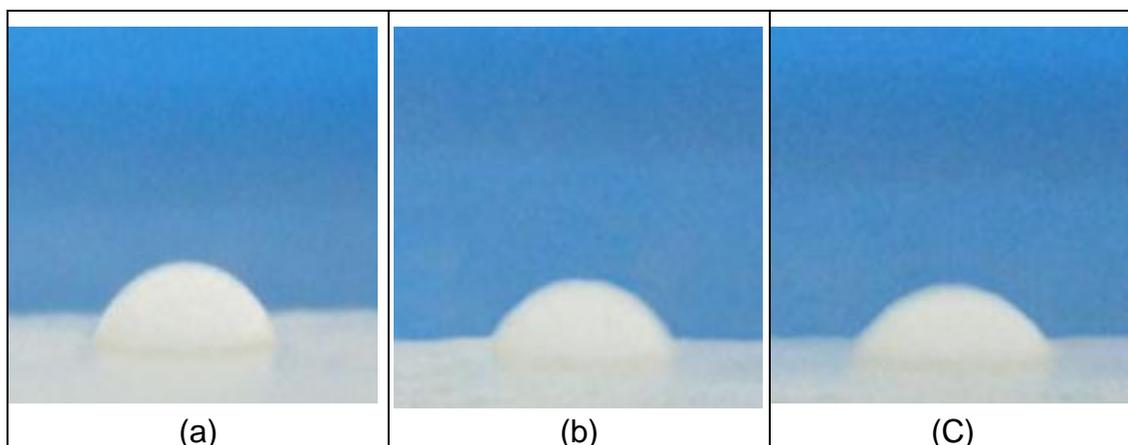
# **ANEXOS**

## Anexo A. HIDROFOBICIDAD DE LAS MEMBRANAS

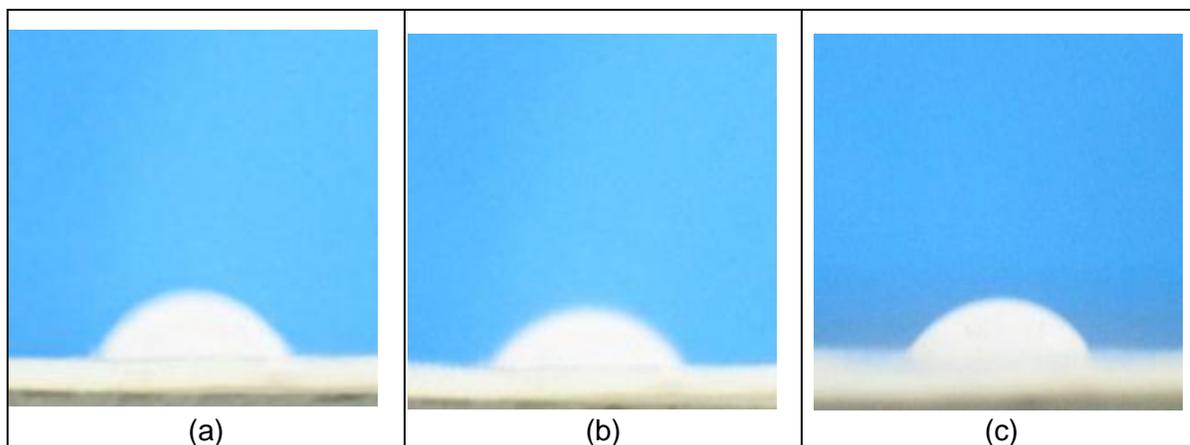
La hidrofobicidad de las membranas se determinó calculando el ángulo de contacto durante el proceso de humectación de los diferentes tipos de membranas.



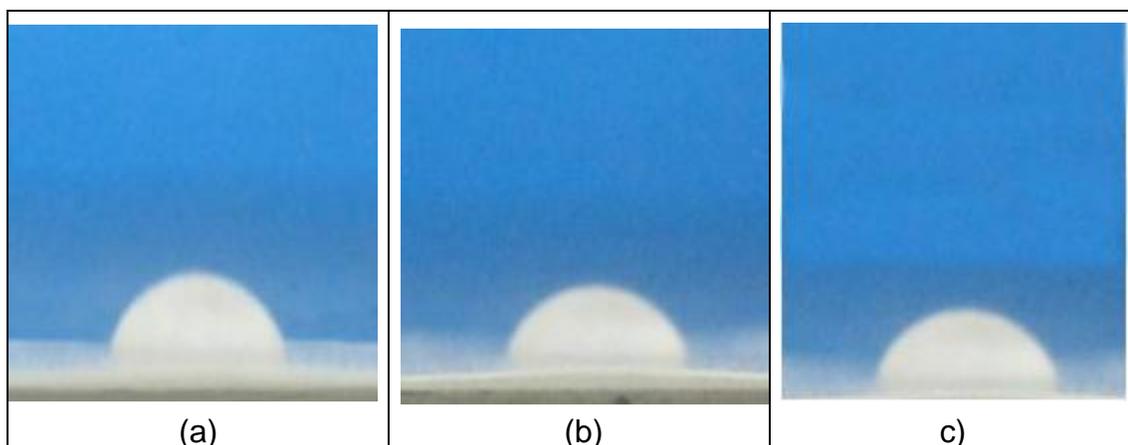
**Figura A1.** Proceso de humectación de una membrana de copolímero de éster acrílico y estireno sin modificación cuando se lleva a cabo la medición del ángulo de contacto. (a) A los 0 segundos se coloca una gota sobre la membranas seca, el ángulos de contacto es de  $70.37^\circ$ . (b) A los 6 segundos el ángulo de contacto disminuye apreciablemente,  $67.23^\circ$ . (c) Después de 3 minutos, el ángulo de contacto se ha reducido hasta alcanzar un valor de  $58.66^\circ$ .



**Figura A2.** Las membranas de copolímero de estireno y éster acrílico sulfonada presentan el siguiente avance del ángulo de contacto con respecto al tiempo. (a) En el tiempo 0 segundos el ángulo de contacto medido es de  $59.22^\circ$ . (b) A los 6 segundos es de  $55.74^\circ$ . (c) Después de 3 minutos el ángulo de contacto es de  $53.62^\circ$ .



**Figura A3.** Ángulo de tiempo de contacto de una membrana de copolímero de éster acrílico y estireno cargada con  $\text{TiO}_2$ . (a) Al iniciar el proceso de humectación (0 s) el ángulo de contacto es de  $49^\circ$ . (b) A los 6 segundos de inicio del proceso el ángulo de contacto es de  $46.92^\circ$ . (c) En 3 minutos el ángulo de contacto medido es de  $44.39^\circ$ .



**Figura A4.** Ángulo de contacto de la membrana híbrida de copolímero de estireno y éster acrílico sulfonada - cargada. (a) En la primera unión de la gota de agua en la superficie de la membrana, presentada a los 0 segundos, el ángulo de contacto medido es de  $62.83^\circ$ . (b) A medida que avanza el proceso el ángulo disminuye, siendo de  $58.21^\circ$  a los 6 segundos. (c) A los 3 minutos el ángulo de contacto es de  $52.56^\circ$ .

## ANEXO B. ESPESOR DE LAS MEMBRANAS PREPARADAS

El espesor de las muestras se determinó utilizando el medidor de espesor Elektro physik Minitest 600 del laboratorio de Calidad, Desarrollos y Servicio al Cliente de Dupont Powder Coatings Andina S.A. Se utilizaron 3 muestras por tipo de membrana y se calculó el espesor promedio. En la tabla B1 se presenta el promedio obtenido para cada tipo de muestra.

**Tabla B1.** Espesores promedios obtenidos para cada muestra.

Tipo de membrana	Espesor promedio (cm)
SM	0,194 $\mp$ 0.021
C	0,176 $\pm$ 0.015
S	0,136 $\pm$ 0.015
S+C	0,125 + 0.011

Fuente: los autores.

## ANEXO C. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

### C1. Adsorción de agua

Los resultados de p para los factores de sulfonación y carga menores a 0.05 y F mayores a p indican que los factores son significantes en la respuesta de las membranas en la característica de absorción de agua. Es decir que no se acepta la hipótesis nula, donde se presume que los factores no afectan la respuesta.

#### Multilevel Factorial Design

Factors:2Replicates:3  
Base runs:4Total runs:12  
Base blocks:1Total blocks:1

Number of levels: 2,2

**Tabla C1.** Modelo Lineal General: sulfonación versus carga

Factor	Type	Levels	Values
Sulfonación	fixed	2	1,2
Carga	fixed	2	1,2

**Tabla C2.** Análisis de varianza

Source	DF	Seg SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Sulfonación	1	4472.7	4472.7	4472.7	252.02	0.000
Carga	1	1548.4	1548.4	1548.4	87.24	0.000
Sulfonación*Carga	1	7092.7	7092.7	7092.7	399.64	0.000
Error	8	0142.0	0142.0	17.7		
Total	11	13255.8				

S = 4.21280R-Sq = 98.93%R-Sq(adj) = 98.53%

**Tabla C3.** Unusual Observations for C7

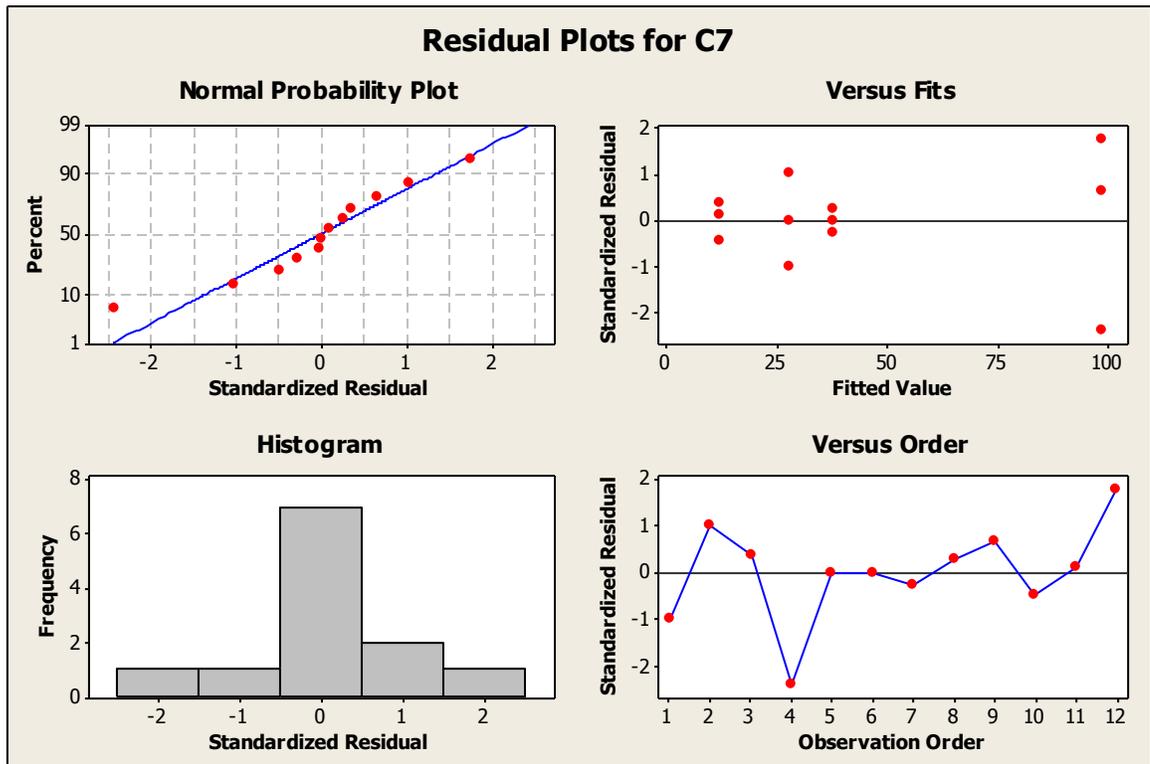
obs	C7	Fit	SE Fit	residual	St Resid
4	90.569	98.910	2.432	-8.341	-2.42 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

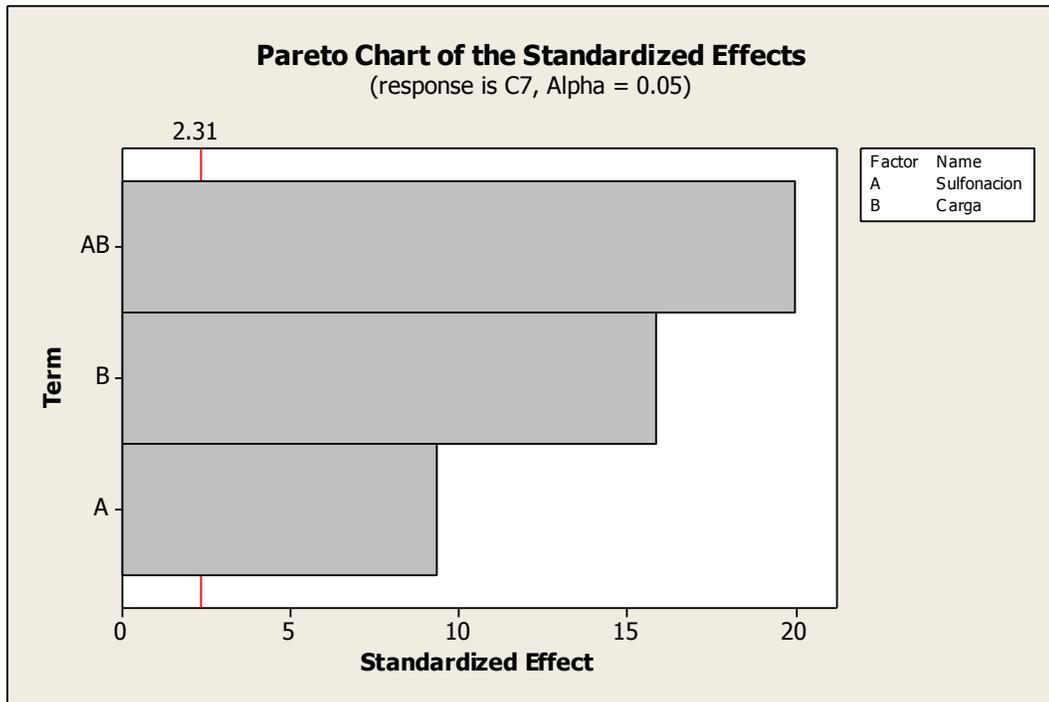
**Tabla C4. Mínimos Cuadrados**

Sulfonación	Mean	SE Mean
1	24.63	1.720
2	63.24	1.720
Carga		
1	55.29	1.720
2	32.57	1.720
Sulfonación*Carga		
1 1	11.67	2.432
1 2	37.58	2.432
2 1	98.91	2.432
2 2	27.57	2.432

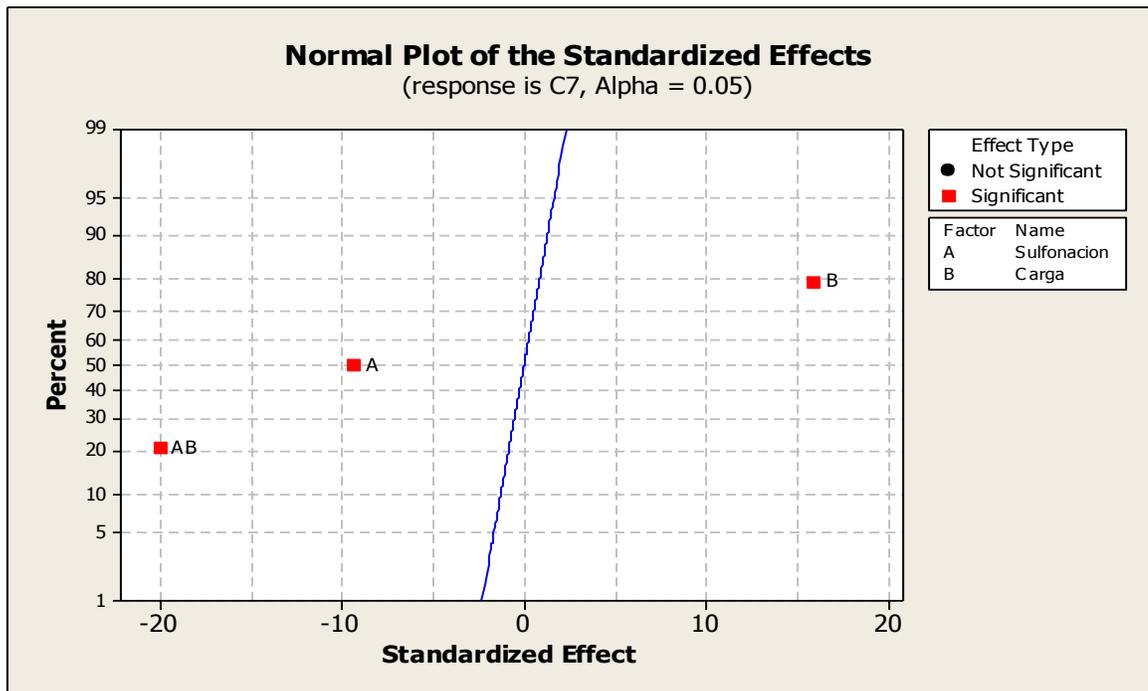
**Figura C1. Gráficas de residuos**



**Figura C2.** Gráfico de Pareto de los efectos estandarizados.



**Figura C3.** Gráfico normal de los efectos estandarizados



## Capacidad de intercambio iónico

Los valores de p para los factores de sulfonación y carga son menores de 0.05, al igual que para la interacción entre estos dos factores, así que se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que estos dos factores y su interacción son significantes para el valor de EIC.

**Tabla C5.** Modelo lineal general: sulfonación versus carga

Factor	Type	Levels	Values
Sulfonación	fixed	2	1, 2
Carga	fixed	2	1, 2

**Tabla C6.** Análisis de varianza

Source	DF	Seg SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Sulfonación	1	0.025587	0.025587	0.025587	12.76	0.023
Carga	1	0.065600	0.065600	0.065600	32.71	0.005
Sulfonacion*Carga	1	0.043178	0.043178	0.043178	21.53	0.010
Error	4	0.008023	0.008023	0.002006		
Total	7	0.142388				

$$S = 0.0447860R-Sq = 94.37\%R-Sq(adj) = 90.14\%$$

**Tabla C7.** Mínimos cuadrados

Sulfonación	Mean	SE Mean
1	0.3617	0.02239
2	0.2486	0.02239
Carga		
1	0.2146	0.02239
2	0.3957	0.02239
Sulfonación*Carga		
1 1	0.1977	0.03167
1 2	0.5257	0.03167
2 1	0.2315	0.03167
2 2	0.2657	0.03167

Figura C5. Gráficas de residuos

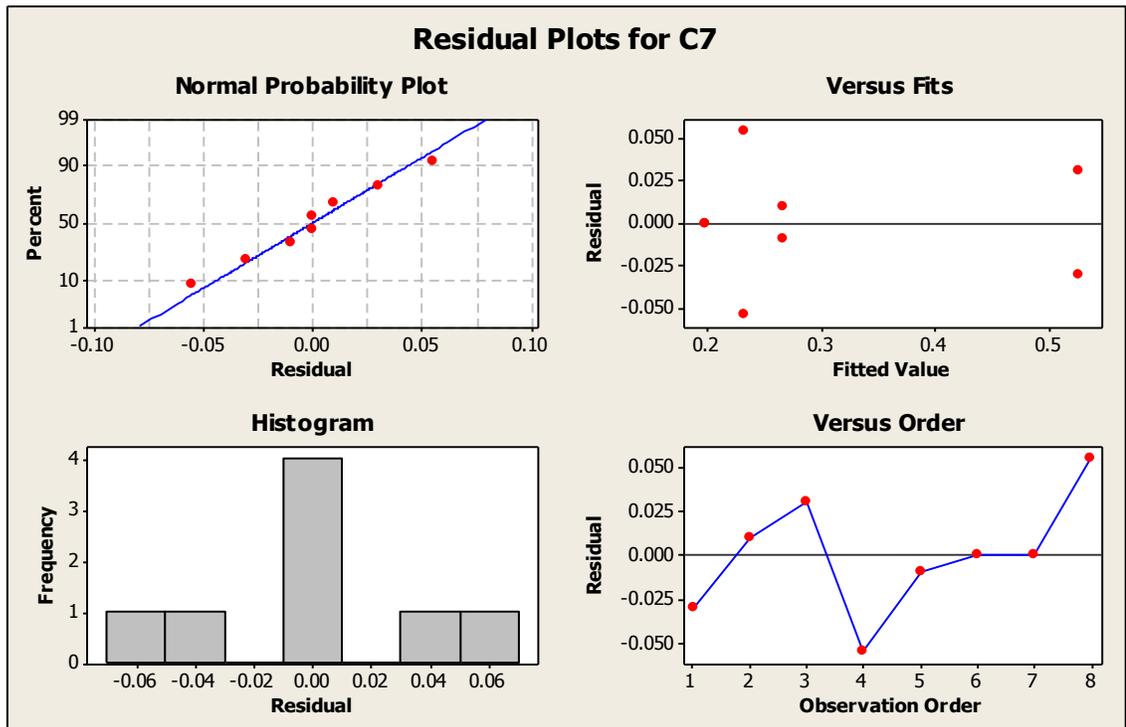


Figura C6. Gráfico de Pareto de los efectos estandarizados

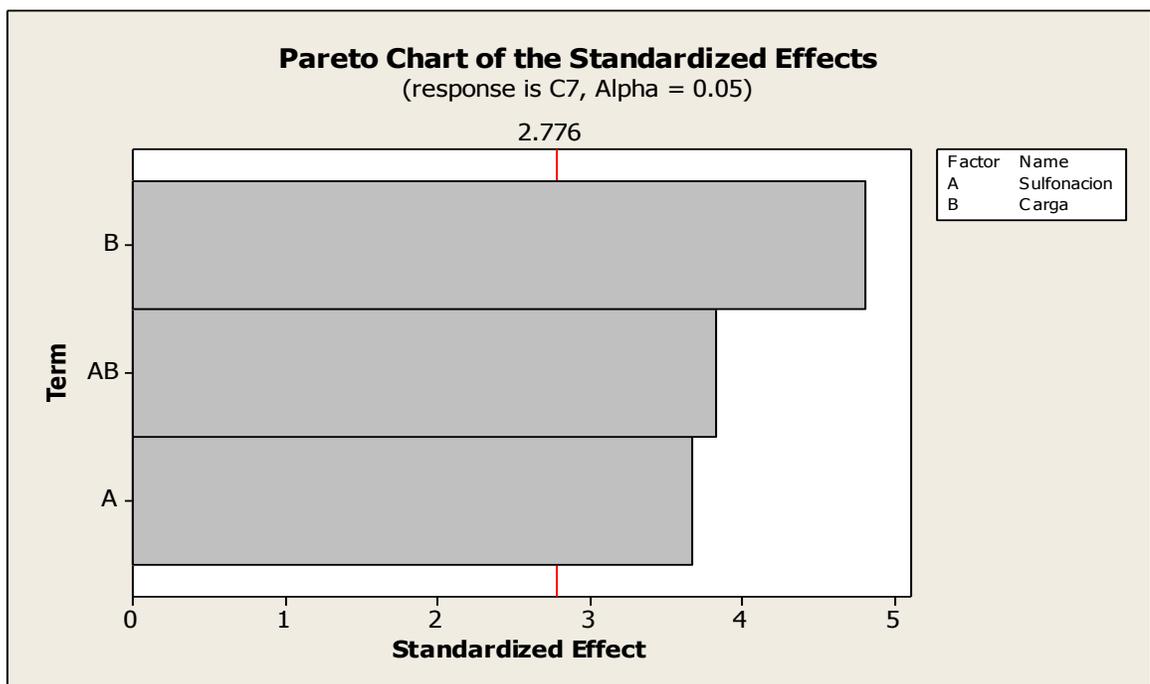
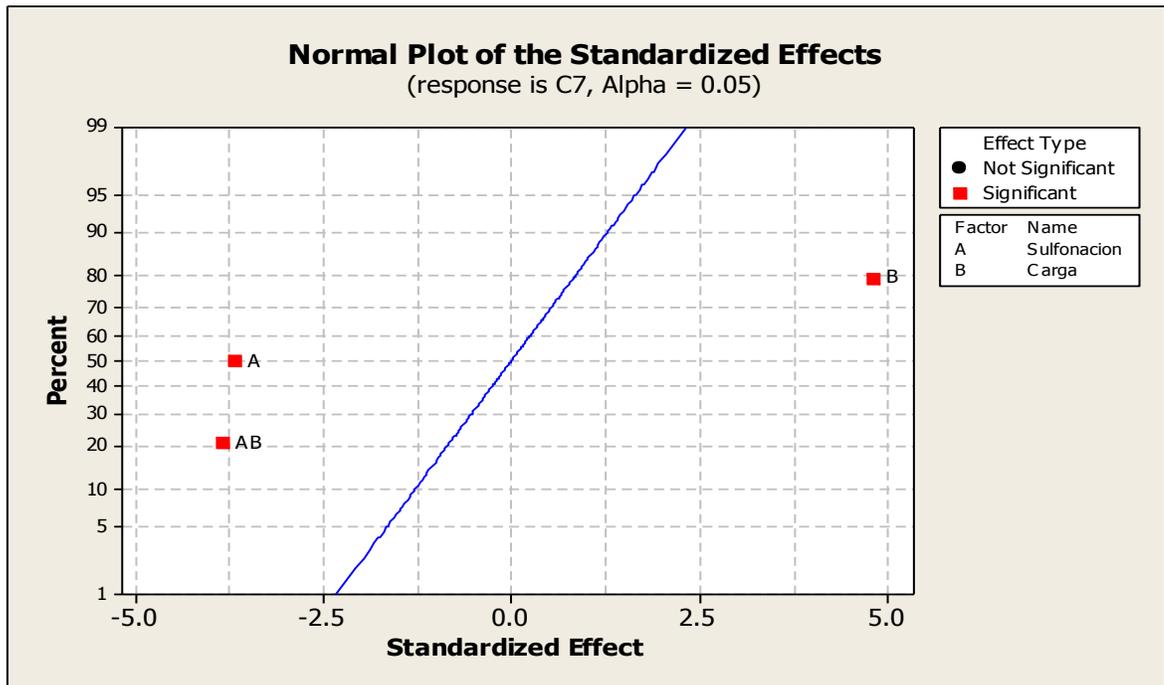


Figura C8. Gráfico normal de los efectos estandarizados



## ANEXO D. PRUEBA DE CAÍDA DE PRESIÓN HIDROSTÁTICA

Para determinar si la membrana fabricada en el presente trabajo de grado soporta las presiones generadas en el proceso de ensamble y en la operación de la celda de combustible, se realizó el ensamblaje de la membrana de copolímero de estireno y éster acrílico sulfonada – cargada y se sometió a una prueba de caída de presión hidrostática. Se seleccionó este tipo de membranas por presentar el mejor conjunto de propiedades fisicoquímicas.

**Figura D1.** Ensamble de la celda de combustible.



Fuente: los autores

El ensamble consistía en colocar los dos electrodos a ambos lados de la membrana, seguido por dos empaques y a los extremos las placas bipolares, posteriormente se cubrió este arreglo con dos soportes de acrílico los cuales se unieron y fijaron con tornillos (Figura D1). Una vez ensamblada la membrana en la celda, se procedió a realizar el montaje para la prueba de presión hidrostática, para ello, se utilizó un medidor de presión diferencial conectando sus extremos a cada lado de la celda de combustible y dejando la válvula de uno de los terminales abierta a la atmosfera (Figura D2)

**Figura D2.** Montaje prueba de presión hidrostática



Fuente: los autores

Una vez realizado el montaje, se inyectó agua en la celda de combustible por una de las mangueras. Inicialmente se utilizó una jeringa de 5 ml, que es la que se emplea normalmente para la operación de la misma. Las presiones alcanzadas fueron de 10 Kpa, como el equipo determina un diferencial de presión, la presión absoluta aplicada fue de 111 Kpa. Adicionalmente se realizó la prueba simulando condiciones máximas de trabajo con una jeringa de 60 ml, en este caso se obtuvo un diferencial de presiones de 198 Kpa, el cual equivale a una presión absoluta de aproximadamente 300 Kpa.

Después de realizada la prueba, se desensambló la celda de combustible y la membrana permanecía físicamente en buen estado, no presentaba partiduras y conservaba el tamaño inicial, es decir, el material no sufrió ninguna deformación (Figura D3). Por lo anterior se concluye que aunque las propiedades mecánicas de la membrana fabricada son menores a las exhibidas por las membranas comerciales, estas son apropiadas para su uso en celdas de combustible.

**Figura D3.** Montaje prueba de presión hidrostática.



Fuente: los autores.

Las membranas sulfonadas – cargadas también fueron sometidas a una prueba de electrolisis sumergiéndola en agua destilada. En este caso se retiraron los soportes de acrílico y los empaques y se conectaron los terminales de una fuente de voltaje en las placas bipolares. Posteriormente se reguló un voltaje de 2.5 V y se esperó el tiempo necesario para que se empezara a producir hidrógeno y oxígeno. Al cabo de cierto tiempo se pudo observar la formación de hidrogeno en pequeñas cantidades. Con lo anterior se confirma que las membranas realizadas en la presente investigación presentan un buen potencial para su uso en celdas de combustible.