SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO OBTENIDA DEL COPOLÍMERO SEBS FORTIPRENE PARA SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

YINA PAOLA PINO BELLO

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

CARTAGENA DE INDIAS, D. T. Y C.

2013

SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO OBTENIDA DEL COPOLÍMERO SEBS FORTIPRENE PARA SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

YINA PAOLA PINO BELLO

Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero químico

DIRECTORA DE TESIS

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., 18 de Septiembre de 2013

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de grado a Dios, creador de mi vida ya que de no ser por Él nada sería posible. A mi madre Norbelina, por su amor y apoyo incondicional, a mis hermanos Breitner, Geidy y Daniela por sus consejos, y fuerza en los momentos de dificultad, a mis tíos Alfredo y Ena y mis primos Alfredo y Ena, que me brindaron gran colaboración en la realización de éste trabajo.

Yina Pino Bello

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis de grado fue un arduo trabajo de más de un año, que no hubiese salido adelante si no hubiera contado con la colaboración de más de una persona que sé que hoy junto conmigo agradecen a Dios todo poderoso, por ser el principal autor de éste trabajo, a Él le debo mi mayor gratitud, sin su ayuda hubiese sido imposible perseverar y sacar adelante mi proyecto de grado. Infinitas gracias a mi familia, quienes siempre estuvieron ahí, motivándome y dándome una voz de aliento, para seguir adelante, sin importar las dificultades, que se pudieran presentar, ni el tiempo que pudiera tardar, en mostrarle resultados. Agradezco también a mis amigos y hermanos de la iglesia Lluvia Tardía: Leonardo Merlano, Sofía Rodríguez, y Luis Llerena, quienes con sus oraciones y apoyo, me mantuvieron de pie y en constante lucha.

Muchas gracias a la profesora María Acevedo, quien confió en mí desde el principio, brindándome sus conocimientos, tiempo y apoyo, siendo parte fundamental, para la realización de éste trabajo. Al doctor Álvaro Realpe, director del programa de Ingeniería química, cuyos aportes cognoscitivos fueron muy importantes durante todo el desarrollo de este proyecto. A mis evaluadores, la profesora Adriana Herrera, y el profesor Eduardo del Rio, por sus correcciones, y ánimo, para desarrollar éste trabajo, de la mejor forma posible.

A mis compañeros de grupo de investigación, Nayilis Mendez, Eduardo Toscano, Anny Santodomingo, y Karoll Romero, porque siempre estuvieron ahí para colaborarme en todo y brindarme sus conocimientos.

A todo el cuerpo de docentes y administrativos del departamento de Ingeniería química, los auxiliares del laboratorio de ingeniería Química y de Alimentos, Karen y Betty, quienes nunca negaron su colaboración. Al profesor Orlando de la Rosa del programa de química pura, por su colaboración en las pruebas de

espectroscopía de infrarrojo. A Fred Jey analista de calidad de Biofilm S.A. por la realización de las pruebas mecánicas en el laboratorio de la empresa.

CONTENIDO

Pág

INTRODUCCIÓN 14

1. OBJETIVOS 16

1.1. OBJETIVO *GENERAL* 16

2. MARCO TEORICO REFERENCIAL 17

2.1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL 17

2.2. ESTADO DEL ARTE 27

3. METODOLOGIA 30

3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN 30

3.2.1. Fuentes de información primaria. 30

3.2.2. Fuentes de información secundarias. 30

3.3. POBLACIÓN Y MUESTRA 31

3.3.1. Población 31

3.3.2. Muestra 31

3.4. VARIABLES 31

3.4.1. Variables independientes 31

3.4.2. Variables dependientes 32

3.4.3. Variables intervinientes 32

3.5. *DISEÑO EXPERIMENTAL* 34

3.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 35

3.6.1. Materiales y método 35

3.6.2. Elaboración y modificación de la Membrana 35

- Adición de la carga TiO_2 36

- *Sulfonación de la Membrana* 36
- *Laminación* 37

3.6.3. Caracterización de la Membrana y sus propiedades 37

- *Capacidad de retención de agua* 38
- *Capacidad de Intercambio iónico* 38
- *Estabilidad Oxidativa* 39
- *Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)* 39
- *Propiedades mecánicas* 40

3.6.4. Determinación de la Conductividad Protónica 40

4. RESULTADOS 41

4.1. MODIFICACIÓN DEL COPOLIMERO 41

4.1.1. Sulfonación 41

4.1.2. Adicion de la carga (TiO_2) 42

4.2. CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS MEMBRANAS 43

4.2.1. Capacidad de retención de agua 43

4.2.2. Capacidad de intercambio Iónico 45

4.2.3. Estabilidad oxidativa 47

4.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo 48

4.2.5. Propiedades mecánicas 50

4.3. CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA 51

5. CONCLUSIONES 54

RECOMENDACIONES 56

REFERENCIAS 57

ANEXO A. SEBS FORTIPRENE 62
ANEXO B. ESPESOR DE LAS MEMBRANAS PREPARADAS.....63
ANEXO C. PRUEBAS DE RESISTENCIA MECANICA 64

ÍNDICE DE TABLAS

Pág

Tabla 1. variables independientes 32
Tabla 2. Variables Dependientes 33
Tabla 3. Variables intervinientes 34
Tabla 4. Diseño experimental 35
Tabla 5. Capacidad de absorción de Agua 43
Tabla 6. Capacidad de Intercambio Iónico (IEC) 45
Tabla 7. Propiedades Mecánicas 50

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Transformación de la energía química a la energía eléctrica mediante una operación termoeléctrica versus electroquímica 17
Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible 20
Figura 3. Curva característica de una celda de combustible corriente versus voltaje 21
Figura 4. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PAFC 22
Figura 5. Funcionamiento de una celda de combustible tipo MCFC 23
Figura 6. Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM 24
Figura 7. Diseño experimental 34
Figura 8. Reacción de sulfonación de los grupos aromáticos del SEBS 41
Figura 9. Membranas de SEBS laminadas 42
Figura 10. Capacidad de Retención de agua 44
Figura 11. Capacidad de Intercambio Iónico 46
Figura 12. Estabilidad Oxidativa HSBS 47
Figura 13. Espectroscopía Infrarrojo FTIR 49
Figura 14. Diagrama de Nyquist para una muestra de SBES 52

RESUMEN

En este trabajo se presenta la obtención de una membrana de intercambio protónico, a partir del copolímero SEBS Fortiprene, para para el análisis de sus propiedades considerando su aplicación en una celda de combustible comercial. El copolímero SEBS se modificó con sulfonación y/o la adición de una carga de partículas de TiO_2, para la obtención de la membrana protónica por casting para evaluar sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas, considerando la comparación con la membrana sin modificar. Cada una de las membranas fue caracterizada, utilizando las diferentes técnicas, para las propiedades físicomecánicas como la estabilidad química, estabilidad oxidativa, espectroscopía y capacidad de intercambio iónico.

La membrana sulfonada cargada exhibió altos valores de absorción de agua (16%) y capacidad de intercambio iónico (1.13 meq/g) debido a un incremento considerable en la porosidad, lo que aumentó el área superficial, y facilitó el fenómeno intercambio iónico en los complejos formados entre el ácido sulfónico y el TiO_2, sin embargo la poca estabilidad física de la membrana impidió la realización de pruebas de impedancia y propiedades mecánicas. Los resultados de impedancia de la membrana sulfonada muestran un valor significativo de $1.16x10^{-7}$ S/cm en la conductividad protónica a condiciones secas, el cual no está tan alejado al valor encontrado a las mismas condiciones en la membrana de Nafión el cual es de $5.3x10^{-5}$ S/cm. Mediante el análisis de Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se corroboró las modificaciones realizadas en el copolímero SEBS utilizado en éste estudio.

ABSTRACT

In this work, a proton exchange membrane was obtained, using Fortiprene SEBS copolymer, for the analysis of its properties by its application in a commercial fuel cell. The SEBS copolymer modified with sulfonation and / or the addition of a TiO2 was casted, to obtain proton membrane. The mechanical and physicochemical properties, were evaluated considering the comparation with the unmodified membrane. Each of the membranes were characterized using various techniques, for determine it physicochemical proprieties such as chemical stability, oxidative stability, spectroscopy and ion exchange capacity.

The membrane with sulfonated copolimer and TiO_2 exhibited higher values of water absorption (16%) and capacity of ion exchange (1.13 meq / g) due to a significant increase in porosity, which increased the surface area and facilitated the ion exchange phenomenon by the formed complexes between the sulfonic acid and TiO_2, but the low stability of the membrane prevented the applications of testings of impedance and mechanical properties. The impedance results shown a significant value of proton conductivity (1.16 $x10^{-7}$ S / cm), at dry conditions, for sulfonated membrane. This value was not so far to the reported proton condutivity at same conditions in the Nafion membrane. By infrared spectroscopy (FTIR) analysis was corroborated the modifications to the used SEBS copolymer in this study.

INTRODUCCIÓN

Las fuentes de energía antiguas como el trabajo humano y animal, la madera, el carbón vegetal y el estiércol, han sido desplazadas en la sociedad moderna industrial por procesos de producción de energía más complejos, con un creciente y persistente consumo energético (Cabello Quiñones, 2006). Se espera que la demanda de energía aumente en los próximos años a causa del crecimiento demográfico y del desarrollo económico, siendo mayor este incremento en los países en desarrollo. Se pronostica que la proporción mundial del consumo de energía aumentará del 46 al 58% entre 2004 y 2030 y las cifras del consumo per cápita se mantendrán, sin embargo probablemente muy por debajo de las de los países de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) (Oferta y demanda de energía: tendencias y perspectivas, 2007).

El actual modelo de consumo energético, que está basado en la quema de combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, es insostenible, por una razón básica, y es que los yacimientos de esos combustibles se están agotando, su extracción ha provocado un desequilibrio ambiental generando severas repercusiones sobre el planeta. El incremento de las emisiones de los gases de efecto invernadero, generados de la combustión, han ocasionado un incremento en la temperatura global con serias consecuencias (Gomez Vidal, 2006). Esta problemática enfrenta a la humanidad a una crisis energética mundial, por lo que se deben buscar fuentes de energía alternativas antes que se agoten los combustibles fósiles y surja un problema socioeconómico a escala mayor.

El desarrollo y el avance de las tecnologías no pueden detenerse por el agotamiento proyectado de los recursos naturales. Es necesaria la búsqueda de nuevos procesos que permitan suplir las necesidades energéticas, las cuales no podrán ser abastecidas por los combustibles fósiles en un futuro no lejano. Las energías renovables se han visualizado como una opción de abastecimiento

prometedora gracias a que permiten el aprovechamiento de los recursos locales suministrando energía a menores costos tanto económicos como ambientales, en comparación con las convencionales. Estos son recursos capaces de renovarse ilimitadamente, entre los que se destacan la energía solar, térmica, geotérmica, hidráulica, biogás, eólica y a partir del hidrógeno como las celdas de combustible.

El desarrollo de esta propuesta permite el estudio de membranas de copolímero de SEBS modificado con sulfonación y/o adición de carga de TiO_2 para la evaluación de sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas en aplicaciones de celdas de combustible. Los resultados obtenidos se compararon con los observados en la membrana polimérica de Nafión, la cual es la mas usada, aunque presenta un bajo desempeño a altas temperaturas con altos costos, razones que han obstaculizado su comercialización.

Los experimentos se realizaron en los laboratorios del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena. Se realizaron cada uno de los puntos de la metodología, utilizando los equipos pertinentes, tanto de operaciones unitarias, como de cómputo. La realización de éste trabajo convino mucho al grupo de investigación: Modelación de partículas y Procesos de la Universidad por su realización dentro de las instalaciones de la universidad, lo que genera la oportunidad de realizar investigaciones similares. Así como este caso, que tuvo en cuenta las experiencias de los grupos que realizaron proyectos como este, utilizando los montajes mejorando la adecuación y las condiciones de trabajo.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO *GENERAL*

- Sintetizar la membrana de intercambio protónico a partir del copolímero SEBS Fortiprene para su aplicación en una celda de combustible.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar la conductividad y las propiedades mecánicas del copolímero SEBS Fortiprene mediante la técnica de la Sulfonación y la adición de dióxido de titanio.
- Realizar la caracterización y medición de las propiedades fisicoquímicas de la membrana polimérica.
- Evaluar la conductividad protónica de la membrana fabricada por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

2. MARCO TEORICO REFERENCIAL

2.1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

Celdas de combustibles

Una celda de combustible es un dispositivo que usa el hidrógeno como combustible, para producir electrones, protones, calor y agua. La tecnología de las celdas de combustible se basa en la siguiente reacción de combustión:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

En la figura 1 se muestra un esquema del proceso de transformación que se lleva a cabo en una reacción.

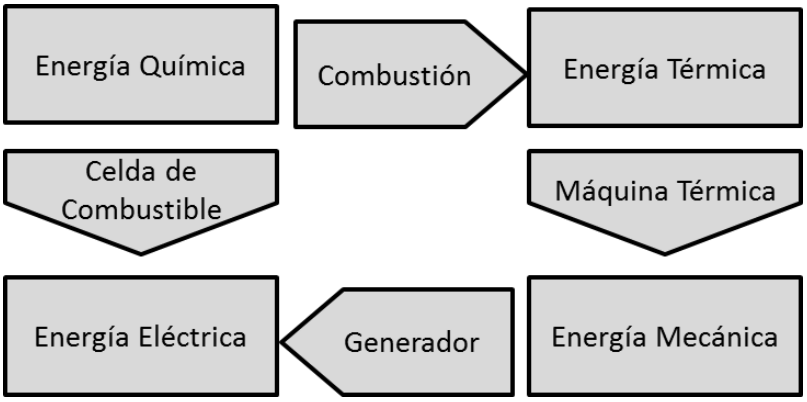


Figura 1. *Transformación de la energía química a la energía eléctrica mediante una operación termoeléctrica*

Los electrones se aprovechan para generar la electricidad en una forma de consumo a través de un circuito simple (Rayment & Sherwin, 2003). Una celda de combustible es una pila eléctrica, semejante a las baterías de almacenaje, la cual se puede alimentar continuamente con un combustible para producir potencia eléctrica indefinidamente (Lineo Avila, 2004). Las celdas de combustible están limitadas por el principio de Carnot, por lo que pueden alcanzar una mayor eficiencia teórica en la conversión de energía, mientras que las reacciones de combustión involucran grandes variaciones de temperatura, lo cual genera energía como calor y/o trabajo. Las pérdidas excesivas que se producen en los sistemas de conversión de energía de varias etapas pueden evitarse mediante el uso de celdas de combustible, que hacen la conversión en un proceso de una sola etapa (Acuña Garrido & Ventura Muñoz, 2001).

$$eficiencia\ de\ Carnot = \frac{T_H - T_L}{T_H} \qquad (\mathbf{1})$$

Dónde:

T_H es la temperatura absoluta alta y T_L la temperatura absoluta baja.

En contraste, la eficiencia de una celda combustible está relacionada con la proporción de dos propiedades termodinámicas denominadas la energía libre de Gibbs ($\Delta G°$) y la energía térmica total o Entalpia ($\Delta H°$).

$$eficiencia\ de\ la\ celda\ de\ combustible = \frac{\Delta G°}{\Delta H°} \qquad (\mathbf{2})$$

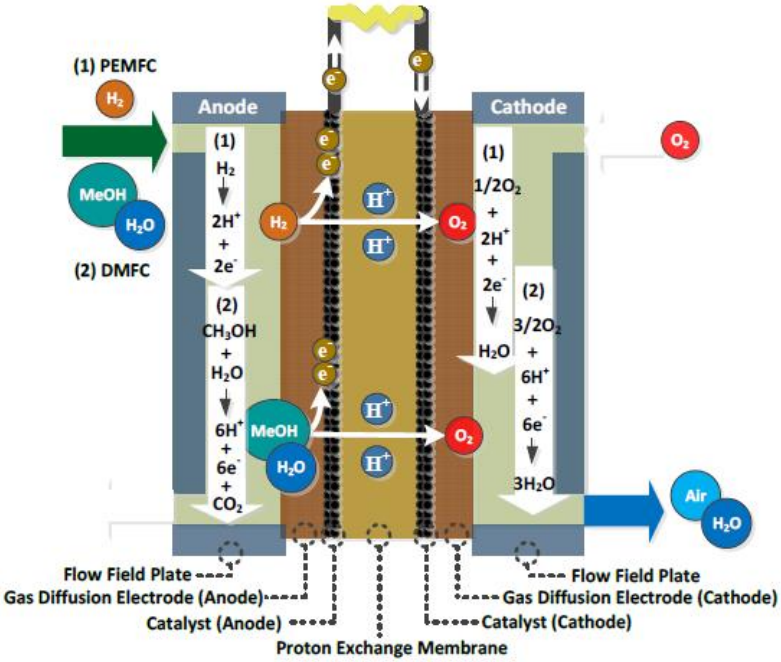
A medida que aumenta la temperatura, la energía libre de Gibbs cae, mientras que la entalpía es prácticamente igual, la eficacia teórica de la celda de combustible cae al aumentar la temperatura. De hecho, a altas temperaturas, la

eficacia teórica de un motor de calor es mayor que la de una celda de combustible a hidrógeno (Hawkes, Exarchakos, Hard, & Leach, 2006).

Funcionamiento de una celda de combustible

Los componentes principales de una pila de combustible son un ion electrolito conductor, un cátodo y un ánodo. Estos tres elementos son el conjunto de membrana-electrodo (MEA), o simplemente la celda de combustible. En el ejemplo más simple, un combustible como hidrógeno pasa al compartimiento del ánodo y un oxidante, típico como el oxígeno, por el compartimiento del cátodo. Se produce una reacción de hidrólisis entre el Hidrógeno y el Oxígeno, donde se produce agua, la combustión química directa es impedida por el electrolito que separa el combustible (H_2) del oxidante (O_2). El electrolito sirve como una barrera de difusión de gas, pero permite que los iones migren a través de ella, en consecuencia, las reacciones en la celda se producen en el ánodo y el cátodo, generando iones que pueden atravesar el electrolito. Esto se ilustra en la Figura 2 (Sossina M, 2003)

Figura 2. *Funcionamiento de una celda de combustible*

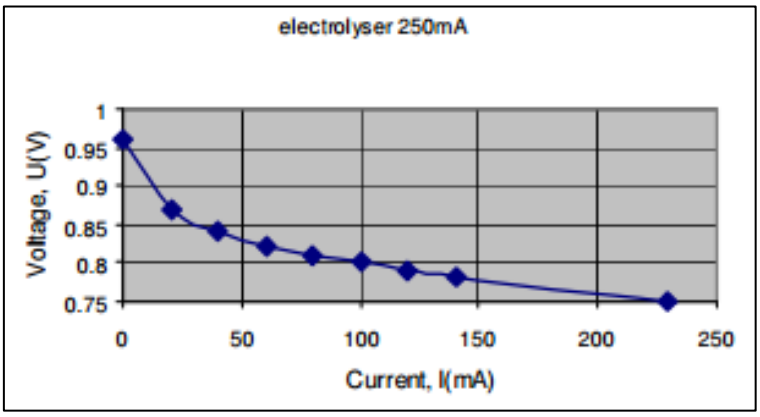


Fuente: (Ye, Rick, & Hwang, 2012)

Características de una celda de Combustible

En una celda de combustible la producción de energía depende de la cantidad de H_2 y O_2 que se suministren. La salida de corriente y voltaje dependerá de la carga aplicada a la celda de combustible. En la Figura 3 se puede ver la curva característica de corriente versus voltaje, como los procesos en una celda de combustible son la inversa de la electrólisis, es útil comparar las curvas características de la celda de combustible y electrolizador (Musamir, Baharuddin, Che Mat, & Faizah Abu, 2006).

Figura 3. *Curva característica de una celda de combustible corriente versus voltaje*



Fuente: (Musamir, Baharuddin, Che Mat, & Faizah Abu, 2006)

Tipos de celdas

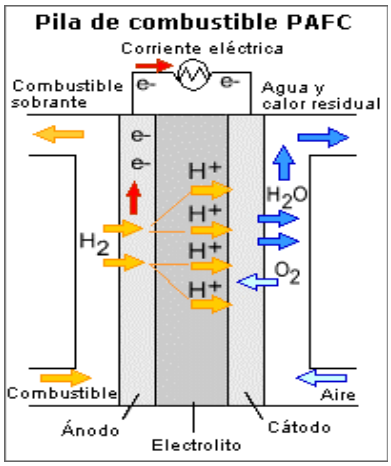
Existen diferentes tipologías de celdas de combustible que son generalmente catalogadas de acuerdo con el electrolito utilizado. El electrolito es la sustancia que sirve como puente para el intercambio de iones entre el ánodo y el cátodo. Se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200ºC y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar sólo hasta los 200ºC. Esta diferencia de temperaturas en su operación promueve el empleo de diferentes materiales, principalmente en los electrólitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos no acuosos (Cano Castillo, 1999).

Celdas de ácido fosfórico (PAFC)

Este tipo de celda es el más desarrollado comercialmente y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas y hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas y varias terminales. Generan electricidad utilizando gas natural a más de 40% de eficiencia y cerca de 85% si el vapor que

produce se emplea en cogeneración. El uso de un electrólito corrosivo como el ácido fosfórico y potencialmente peligroso de manejar tiende a restar la preferencia sobre este tipo de celda por parte de algunos usuarios, sin embargo sus ventajas y beneficios han sido muy bien explotados y comercializados por compañías como Tecnologías para la Información ONSI. En la figura 4 se observa el funcionamiento de este tipo de celdas.

Figura 4. *Funcionamiento de una celda de combustible tipo PAFC*

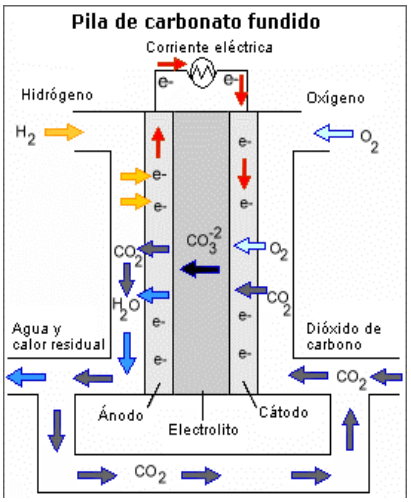


Fuente: (Cano Castillo, 1999)

Celdas de carbonatos fundidos

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) por sus siglas en inglés, utilizan sales fundidas como electrólito y prometen altas eficiencias combustible-electricidad, así como la habilidad para consumir combustibles a base de carbón, incluyendo CO y biocombustibles. Esta celda opera a temperaturas del orden de los 650 ºC y permite la reformación del combustible (extracción del hidrógeno contenido en hidrocarburos) dentro de la propia celda, además de que no necesita electrocatalizadores de metales nobles. En la Figura 5 se observa la inclusión de los carbonatos dentro de la reacción de la celda de combustible.

Figura 5. *Funcionamiento de una celda de combustible tipo MCFC*

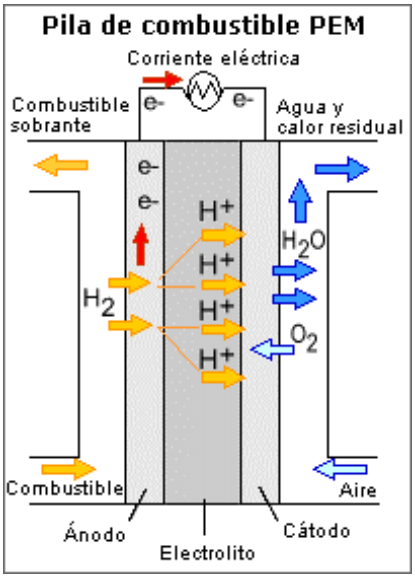


Fuente: (Cano Castillo, 1999)

Celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEM)

Estas celdas utilizan como electrólito una membrana polimérica conductora de protones. Dicha membrana se encuentra entre dos electrodos porosos impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente Pt) y un material hidrofóbico del otro lado. Operan a temperaturas relativamente bajas (unos 80ºC), tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial alta. Sin embargo, no requiere de productos corrosivos, como otras pilas de combustible. En la Figura 6 se observa el sencillo funcionamiento de este tipo de celdas.

Figura 6. *Funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM*



Fuente: (Cano Castillo, 1999)

Aplicaciones

Las aplicaciones de las celdas de combustible abarcan una amplia variedad de productos: desde dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores, pequeños electrodomésticos), aplicaciones portátiles a vehículos de todo tipo (coches, autobuses, barcos), hasta generadores estacionarios de calor y energía para empresas, hospitales, zonas residenciales, etc.

Tipos de membranas

Una membrana de intercambio iónico consiste en una película que contiene grupos cargados. Existen numerosos materiales poliméricos utilizados en la elaboración de las membranas, así como también distintos grupos funcionales que proporcionan propiedades de intercambio iónico (Gonzalez Rodriguez & Martinez Jaramillo, 2009).

Las membranas de intercambio iónico se dividen en membranas aniónicas y catiónicas las cuales contienen grupos fijos cargados positivos y negativos, respectivamente. Las membranas aniónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes. Las membranas catiónicas operan de forma similar, solo que al contener aniones fijos, permiten el paso de cationes móviles a través de ellas. (Gonzalez Rodriguez & Martinez Jaramillo, 2009)

Antecedentes

Desde el año 1838 se han reportado experimentos relacionados con el transporte de una corriente eléctrica usando dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores (Mayandía Aguirre , 2009).

Sir William Robert Grove, jurista de profesión y físico de vocación, fue quien hizo público un experimento en 1839 que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno (Mayandía Aguirre , 2009).

En su experimento, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos de la pila, lo cual es el proceso inverso a la electrolisis que Carlisle había empleado, tiempo atrás, para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica. Este alcance impulsó la realización de otros experimentos modificando y estudiando algunos factores como los electrodos, electrolitos y el efecto de la temperatura (Mayandía Aguirre , 2009).

En 1889 Ludwig Mond y Carl Langer, profundizaron en el trabajo de Grove diseñando y desarrollando una batería que era alimentada por gas, a la que

llamaron celda de combustible. Una característica importante de esto era que en dichas celdas se emplearon diafragmas muy delgados de matrices no conductivas. Estos experimentos con una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno alcanzaban los 64,6 A/m^2 a 0,73 V; los electrodos delgados de platino perforado y los electrolitos sólidos bañados por un material poroso no conductor se implementaron de una forma parecida a las baterías secas (Ramirez Morales, 2004).

Más adelante Friedrich Wilhelm Ostwald determinó experimentalmente en 1893 el papel que jugaban los distintos elementos de la celda de combustible. Mientras que Emil Baur dirigió, una amplia investigación sobre dispositivos de alta temperatura y electrolitos sólidos de arcilla y óxidos metálicos (Cid Jimenez, 2010).

Francis Thomas Bacon construyó en 1939 una célula con electrodos de níquel trabajando a presiones de 200 bares. En 1950 construyó la primera celda de combustible práctica de electrolito alcalino (KOH). Los electrodos eran de polvo de níquel sinterizado poroso, de modo que los gases podían difundirse a través de la celda, para contactar con el electrolito acuoso al otro lado de los electrodos. Esta disposición aumentaba el área de contacto con los electrodos, los gases y el electrolito, incrementando la densidad de potencia de la célula de combustible (Cid Jimenez, 2010).

A principios de los años 60, el verdadero interés por las pilas de combustible como un generador práctico, se da cuando el programa espacial de la NASA promovió el desarrollo de pilas de combustible alcalinas para abastecer de electricidad y agua a las naves espaciales Apollo y a los STS Shuttle Orbiters (Cid Jimenez, 2010).

Las primeras celdas de combustible tipo membrana se desarrollaron por primera vez en Alemania y fueron fabricadas con nitrato de celulosa para aplicaciones

diferentes a la actualidad. Desde hace cuatro décadas se propusieron membranas poliméricas de intercambio protónico (PEM) como polielectrolitos sólidos especiales para ser implementadas en las pilas de combustible. Ya que estas membranas presentan propiedades como la facilidad de procesado, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas.

El concepto de pila de combustible fue retomado a mediados del siglo XX por el desarrollo de las membranas poliméricas, siendo mejor hasta ahora la de Nafión, debido a las propiedades que presenta, y la serie de caracterizaciones que se le han aplicado, sin embargo las recientes investigaciones se han orientado al estudio de otras membranas que permitan contrarrestar al Nafión, debido al coste que esta presenta, considerando todas las características que las hagan optimas para ser implementadas en las pilas de combustible. Actualmente, las celdas de combustible están notablemente mejoradas y formando conjuntos pluricelulares que pueden llegar a contribuir de manera eficaz, ciertas necesidades energéticas, como complemento de las actuales fuentes de energía.

2.2. ESTADO DEL ARTE

Las celdas de combustible del tipo de membrana de intercambio protónico son caracterizadas por presentar un electrolito, el cual consta de una membrana polimérica, formada de grupos sulfónicos. El polímero base de la membrana Nafión fabricado por la empresa Dupont, tiene una sensibilidad al monóxido de carbono y a compuestos de azufre, y como se mencionó anteriormente trabaja con hidrógeno, el cual no afecta el catalizador de platino. Con éste tipo de membrana presentan buenas características, sin embrago, es muy difícil su impulso en el mercado, debido a que el tipo del catalizador es muy costoso, por lo que las investigaciones se siguen orientado a encontrar un tipo de material que pueda reemplazarla.

Se encontraron diferentes investigaciones respecto a las membranas que se puedan utilizar como electrolitos en las celdas de combustibles y las técnicas y/o cargas que se le realizan para mejorar sus propiedades. Teniendo en cuenta que dichos resultados aun no son los esperados, para poder reemplazar a la membrana Nafión.

El poliestireno, como resinas SPR2 y SR4, se ha utilizado (Nilar, 2008) empleando la técnica de sulfonación preparada con acetona, y metil etil cetona. Se determinó la capacidad de intercambio catiónico y el coeficiente de difusión de cada una de las resinas, destacándose en los resultados la resina SP4, la cual es mas apropiada para utilizarla en una celda de combustible porque se obtuvo los mejores valores en las diferentes caracterizaciones.

Se han implementado polímeros conductores basados en biimidazol, la tecnica de disolucion en acido metano sulfonico se ha utilizado, observandose que la membrana no tiene prácticamente poros y es muy homogénea, esto es muy importante para evitar el paso de gases y metanol (Ortega, 2008).

Otras investigaciones, se basaron en el copolímero Estireno/Etilen-Butilen estireno (SEBS), y el Nafion 117, cargando con Sílica gel, SBA-15, Sepiolita, PANSIL-2 membranas, y en todos los casos el porcentaje de cargas fue del 10%, la conductividad de las membranas de SEBS resultó similar al Nafión. Puestas en funcionamiento en una celda, la membrana NAF-SEP es la que da mejores resultados de todas las preparadas con Nafión. En las membranas de SEBS son las muestras con SIL y con SBA las que han dado mejores resultados, sin embargo la resistencia mecánica de estas membranas es inferior a las Nafión lo cual dificulta trabajar con presiones elevadas (Fernandez, 2008).

El copolímero de bloque lineal de estireno y butadieno hidrogenado (HSBS) ha sido sulfonado con sulfato de acetilo a diferentes grados de sulfonación. El

copolímero sulfonado se caracterizó en diferentes propiedades. Los resultados obtenidos demuestran que el S-HSBS se puede considerar como un material con las características idóneas para ser utilizado como membrana de intercambio de protones en pilas de combustible poliméricas, ya que presenta: alta capacidad de absorción de agua, buenas propiedades mecánicas a la temperatura de la pila, estabilidad térmica y química, alta conductividad iónica y baja permeabilidad al metanol (Navarro Gilabert, 2008).

Copolímeros de estireno-metacrilato-sílice ácido fosfowolfrámico, mediante la sulfonación de los anillos aromáticos han sido usados (Arias Durán, 2009), se tuvo que el proceso de sulfonación con soluciones de HSO_3Cl y $(CH_3)_3SiSO_3Cl$ no produce cambios apreciables en las membranas, obteniéndose muestras de gran tamaño (5 cm^2) con alta estabilidad mecánica, con una excelente estabilidad térmica hasta 250ºC, indicando que estas membranas híbridas podrían utilizarse en PEMFC hasta esta temperatura. Se implementó el uso de carga inorgánica con sales de fluoracidos de látex prevulcanizado los resultados obtenidos ofrecen buenas expectativas de las membranas alcanzadas en pilas de combustible (Jurado Egea, Campo García, Chinarro Martín, & Moreno Burriel, 2010).

3. METODOLOGIA

3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

Para llevar a cabo cada uno de los objetivos, se realizó una investigación de tipo cuantitativa experimental. Debido a que el alcance de éste trabajo fue sintetizar una membrana del copolímero SEBS Fortiprene, a la cual se modificó y realizó una serie de y pruebas para modificar su conductividad y sus propiedades fisicoquímicas y luego se evaluó su conductividad protónica.

3.2. RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.2.1. Fuentes de información primaria.

Las fuentes de información primaria en éste proyecto son los datos tomados de los experimentos realizados en el laboratorio de Operaciones Unitarias de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, donde se sintetizaron membranas del copolímero SEBS Fortiprene, con diversas modificaciones como la sulfonación y/o la adición de TiO_2, y también fueron caracterizadas, midiendo propiedades fisicoquímicas como: la estabilidad química, capacidad iónica, capacidad de retención de líquidos y la conductividad iónica. La resistencia mecánica y los resultados de impedancia en las membranas se evaluaron para el análisis del desempeño de los materiales modificados en una celda de combustible.

3.2.2. Fuentes de información secundarias.

Las fuentes de información secundarias en éste proyecto están constituidas por las referencias obtenidas de las bases de datos de la Universidad de Cartagena como: Science Direct y EBSCO host. De las cuales se extrajo toda la información

requerida para modificar la membrana del copolímero SEBS Fortiprene mediante sulfonación y/o adición de cargas y también, el procedimiento para preparar las membranas.

3.3. POBLACIÓN Y MUESTRA

3.3.1. Población

La población en éste proyecto esta constituida por la resina del copolímero SEBS Fortiprene distribuida por la empresa **PARABOR COLOMBIA LTDA.** Ubicada en Bogotá D.C. La población es infinita porque se desconoce la cantidad del producto disponible en el mercado.

3.3.2. Muestra

En éste proyecto, la muestra está constituida por la adquisición de 5 kg de la resina presentación mínima comercial del copolímero SEBS Fortiprene (**PRABOR COLOMBIA LTDA)** de los cuales se tomaron 10 g para la síntesis de cada una de las membranas utilizadas.

3.4. VARIABLES

Las variables que intervienen en esta investigación son las siguientes:

3.4.1. Variables independientes

La variable independiente de esta investigación corresponde al grado de sulfonación y la cantidad de adición de la carga TiO_2, ya que estas son las

modificaciones realizadas al copolímero SEBS Fortiprene, que después se sometió a otras pruebas o ensayos.

3.4.2. Variables dependientes

En esta investigación las variables están dadas por las variaciones de la capacidad de retención de agua, capacidad iónica, conductividad iónica, estabilidad química, resistencia a la tracción e impedancia de la membrana las cuales son propiedades que varían según las modificaciones de las variables independientes

3.4.3. Variables intervinientes

En esta investigación estas variables están dadas por la temperatura ambiente y la velocidad de agitación en la sulfonación y adición de la carga de cada una de las muestras. En las Tabla 1, 2 y 3 se muestran las variables independientes, dependientes e intervinientes respectivamente.

Tabla 1. *variables independientes*

Variables independientes	Definición	Unidades
Grado de sulfonación	Cantidad de grupo sulfónicos fijados al copolímero	%
Cantidad de carga	Masa de la carga (TiO2/SiO2) por masa de copolímero	gr/gr

Tabla 2. *Variables Dependientes*

Variables dependientes	Definición	Unidades
Estabilidad química	Resistencia de la membrana a degradarse en presencia de sustancias químicas	Horas
Capacidad iónica	Numero de equivalente por masa de membrana seca	meq/gr
Conductividad iónica	Capacidad de conducir electricidad	S/m
Capacidad de retención de agua	Porcentaje de agua absorbida por la membrana	%
Resistencia a la tracción	Máxima tensión de tracción resistida por las membranas antes de romperse.	Pa
Eficiencia	Rapidez en el desplazamiento del prototipo con la membrana modificada en comparación con la membrana de Nafion ®	%

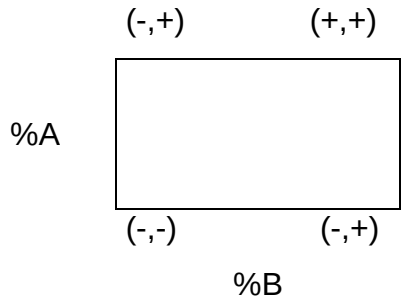
Tabla 3. *Variables intervinientes*

Variables intervinientes	Definición	Unidades
Temperatura	Contenido de la energía interna de las moléculas.	**°C**
Velocidad de agitación	Rapidez de disolución del copolímero en un volumen determinado	**Rpm**

3.5. *DISEÑO EXPERIMENTAL*

Para la elaboración de la metodología se realizaron cuatro experimentos siguiendo el diseño factorial 2^k, donde k es igual a dos, siendo los factores el porcentaje de sulfonación y el porcentaje en peso de la carga de TiO_2. Teniendo en cuenta el siguiente esquema:

Figura 7*. Diseño experimental*



Para este caso, %A, es el contenido de agente sulfonante, para (-) = 0%, y (+) = 16%, y %B, es el porcentaje de TiO_2 de la forma (-) = 0%, y (+) = 3%. Es decir, que se elaboraran 2^2 experimentos, se obtendrán una membrana sin modificaciones, una membrana con TiO_2, una membrana sulfonada, y una membrana sulfonada y cargada con TiO_2. Los procedimientos realizados están esquematizados en la tabla 4

Tabla 4. *Diseño experimental*

Experimento	% Agente sulfonante	% de TiO_2
1.	-	-
2.	-	+
3.	+	-
4.	+	+

3.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.6.1. Materiales y método

Los materiales empleados en la experimentación fueron: SEBS Fortiprene, distribuido por Parabor Colombia (Bogotá)**,** estireno, por la tienda de resinas y pinturas (Cartagena), Dióxido de Titanio, por la droguería Juliao (Cartagena), Ácido sulfúrico, anhídrido acético, metanol.

3.6.2. Elaboración y modificación de la Membrana

Para la disolución del copolímero se tomaron 10 g de la resina SEBS Fortiprene pura en un vaso de precipitado que contenga 100 ml del disolvente estireno,

calentando la solución, a una temperatura de 200ºC y agitando durante el tiempo necesario hasta obtener una homogeneidad.

Se prepararon 4 soluciones iguales, de las cuales tres serán utilizadas para los experimentos posteriores.

- **Adición de la carga TiO_2**

Posteriormente una de las soluciones elaboradas en el experimento anterior, es sometida a la adición de una solución de TiO_2 (dióxido de titanio) comercial 0.1 M en NaOH de muy baja concentración (para que no afecte las propiedades del polímero) con el fin de mejorar la conductividad de la membrana.

La preparación de la solución de 0.1 M de TiO_2 se hizo a partir de una solución de 100 ml de NaOH 1 M con 0.8 gramos de la carga para luego disolverla en la solución del copolímero con el solvente.

- ***Sulfonación de la Membrana***

Se realiza el proceso de sulfonación para proporcionarle a la membrana mejores propiedades mecánicas y obtener una mayor conductividad iónica. Este proceso se llevó a cabo usando un agente sulfonante procediendo de la siguiente manera:

Se colocaron 100 ml de estireno y se enfría a 0ºC durante 10 minutos, luego se agregaron 4.73 ml de anhídrido acético, y se esperó otros 10 minutos, para la adición de 2.6 ml de ácido sulfúrico, e inmediatamente se agregan a la solución del copolímero con el solvente obtenido en el inciso 3.6.2, en un balón de 500 ml. Las proporciones de agente sulfonante y solucion de copolimero, son 1:1 Molar.

Esta nueva solución se colocó en agitación en una plancha agitadora, a temperatura ambiente por un tiempo de 4 horas, se desmontó la solución y la reacción se detiene con 50 ml de metanol y se esperó hasta obtener un precipitado del copolímero, y luego se filtró, hasta obtener la resina limpia, y se dejó en reposo en una cámara extractora por 15 minutos para obtener un mejor secado. (Sheng-Li Chen, 2005). Este procedimiento se realizó nuevamente con la solución de copolímero restante.

La solución que se obtuvo en la sulfonación, antes de la laminación se le agregó la carga (TiO_2) diluida en NaOH de baja concentración.

- ***Laminación***

Cada una de las membranas obtenidas en los 4 experimentos anteriores se diluyó en 100 ml de estireno, la solución obtenida se colocó sobre un plano de superficie lisa, para este caso una caja de Petri a una temperatura ambiente, dejándose secar durante 24 horas, para obtener membranas de 2 mm de espesor. Luego son pesadas. Después la película se corta en forma de membranas cuadradas con dimensiones de 4x4 cm, almacenándose en un recipiente cerrado para los estudios posteriores.

El espesor efectivo de las membranas preparadas se midió por medio de un micrómetro.

3.6.3. Caracterización de la Membrana y sus propiedades

Las propiedades a determinar en una membrana polimérica de intercambio protónico, son las siguientes.

- ***Capacidad de retención de agua***

Esta propiedad esta definida como el porcentaje de agua adsorbida en la membrana húmeda. Para realizar esta prueba la membrana se sumergió durante 3 días en un recipiente con agua destilada; posteriormente se extrajo y se removió el exceso de agua con un papel filtro, se calculó el peso húmedo de la muestra (W_h). Inmediatamente la membrana se secó a 75 ºC durante un tiempo de 2 h y se pesó, para determinar el peso de la muestra seca (W_s). El porcentaje de retención de agua se calculó mediante la siguiente expresión. (Gonzalez Rodriguez & Martinez Jaramillo, 2009)

$$\%\ Retencion\ de\ agua = \left(\frac{W_h - W_s}{W_s}\right) * 100 \qquad (3)$$

- ***Capacidad de Intercambio iónico***

La capacidad de intercambio iónico se define como la cantidad de moles de SO_3 fijados por gramo del polímero, lo que indica la capacidad de la membrana de transferir iones (Zhe, Chengji, Hongzhe, Mingyao , & Huixuan , 2012).

Las membranas de intercambio protónico se caracterizan por una capacidad de intercambio iónico definible como el número de milimoles de H^+ (n H^+) por unidad de masa de la membrana seca.

Las membranas se protonaron por inmersión en una solución de HCl durante 24 horas. Posteriormente se sumergieron en 50 ml de NaCl 1M durante otras 24 horas para producir el intercambio iónico entre los protones de la membrana y los

iones sodio. La solución se valoró con NaOH hasta punto de equivalencia (Gonzalez & L., 2009).

- ***Estabilidad Oxidativa***

La estabilidad oxidativa se estudió mediante la inmersión de la membrana en el H_2O_2 al 3% durante 7 días, éste es un método de pruebas de rutina para la estabilidad oxidativa, la buena resistencia mecánica es necesaria para una membrana de intercambio protónico. También para los polímeros aromáticos, incluidos las poliamidas como una serie de plásticos térmicos típicos, conocidos por sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas, así como su resistencia a la oxidación y su estabilidad en condiciones ácidas (Zhe, Chengji, Hongzhe, Mingyao , & Huixuan , 2012).

La prueba de estabilidad oxidativa se realizó tomando muestras de cada una de las membranas con dimensiones de 1x2 cm, sumergidas en una solución de H_2O_2, durante un período de 7 días, tomando mediciones de su peso, durante el tiempo dela prueba.

- ***Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)***

La Espectroscopía infrarroja que se realizó será por el método de la transformada de Fourier (FTIR). Para hacer la comprobación de la interacción de los grupos sulfónicos adheridos a la membrana por medio de la sulfonación utilizando el espectrofotómetro NIcolet 6700 (Ardanuy Raso, 2007).
Determinación de las propiedades mecánicas

- ***Propiedades mecánicas***

Las propiedades mecánicas que se determinaron fueron la resistencia a la tensión, elongación y módulo de Young. Para ello se llevó a cabo un ensayo de tracción, usando la maquina universal Instron 4411 del laboratorio de calidad de la empresa Biofilm S.A.

3.6.4. Determinación de la Conductividad Protónica

La conductividad protónica se realizó utilizando la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica. Un método empleado en estudios de corrosión el cual se basa en una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente (Mendoza Florez, Durán Romero, & Genescá Llonguera, 2007).

Para calcular la conductividad protónica se hace mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{d}{S} \qquad (\mathbf{4})$$

Dónde:

σ: Conductividad (S/cm^{-1})

d: Espesor de la muestra (cm)

S: Área de la muestra en contacto con los electrodos (cm^2)

R: Resistencia a la muestra (Ω)

La prueba de conductividad protónica, fue realizada utilizando el equipo de espectroscopía de impedancia electroquímica, del laboratorio de la Universidad del Quindío HIOKY 3532-50 de la facultad de Química. Para la prueba se enviaron muestras de las membranas sulfonadas con dimensiones de 0,5 cm x 0,5 cm los ensayos fueron realizados a condiciones secas a 60 °C y con un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz.

4. RESULTADOS

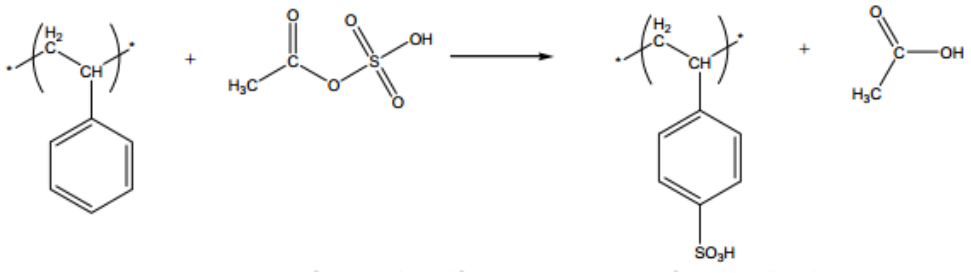
4.1. MODIFICACIÓN DEL COPOLIMERO

4.1.1. Sulfonación

Después de realizar la sulfonación del copolímero, se observaron cambios notorios, debido a que antes de realizar la modificación al copolímero este no presentaba una característica de pegajosidad. La sulfonación se realizó utilizando como agente sulfonante Sulfato de acetilo, con un tiempo de tres horas de reacción, a temperatura ambiente.

La reacción de sulfonación interviene en la estructura del copolímero, por la incorporación de grupos sulfónicos al grupo fenilo del poliestireno, deteniendo la reacción con alcohol metanol, después de la laminación se obtienen membranas transparentes, con un aspecto pegajoso. En la Figura 8 se observa la reacción de sulfonación, del SEBS, por la introducción de los grupos sulfónicos.

Figura 8. *Reacción de sulfonación de los grupos aromáticos del SEBS*



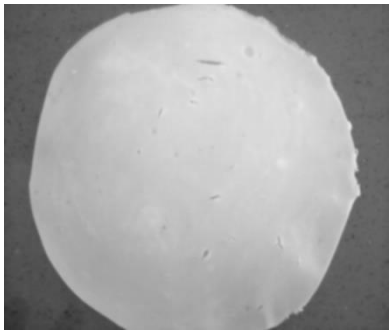
Fuente: (Solorza Feria, Riios Leal, & Poggi Varaldo, 2008)

4.1.2. Adicion de la carga (TiO_2)

La adicion de partículas de TiO_2 presentó una reacción de hinchamiento en la membrana, debido a que el TiO_2 no es soluble en estireno, el cual es usado como disolvente del copolimero. Presentando unas membranas con un espesor mucho mayor que las membranas sulfonadas y sin modificacion, y menor tamaño, de color amarillo.

A continuacion la figura muestra cada uno de los tipos de membranas obtenidas.

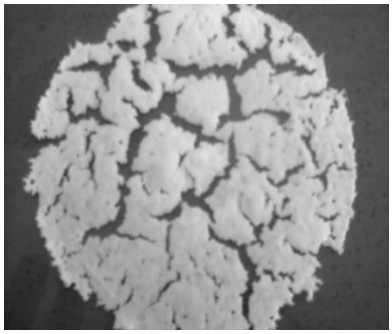
Figura 9. *Membranas de SEBS laminadas*



a) Sin modificación

b) Sulfonada

d) Cargada con TiO_2



c) Sulfonada - Cargada con TiO_2

4.2. CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS MEMBRANAS

Cada uno de los cuatro tipos diferentes de membranas fueron sometidos a una serie de caracterizaciones ya que debido a la adición del agente sulfonante y el dióxido de titanio, las propiedades fisicoquímicas y mecánicas deben ser diferentes. Ante las distintas pruebas.

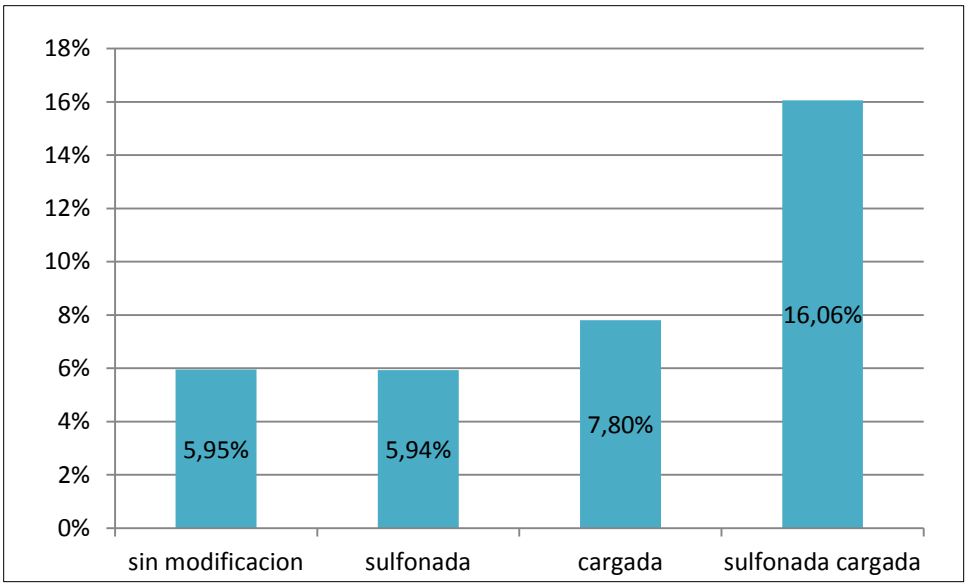
4.2.1. Capacidad de retención de agua

La capacidad de absorción de agua fue realizada para cada una de las membranas. Se sumergieron muestras de 1 x 2 cm en agua destilada, previamente pesadas, en un periodo de 24 horas. Luego fueron pesadas nuevamente y utilizando la ecuación 3. Para la absorción de agua los datos obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 5. *Capacidad de absorción de Agua*

N°	Rotulación	Tipo	W_{seca}	W_{H2O}	% Ret De Agua
1	(--)	Sin Modificación	0.1059	0.1126	5.95%
2	(+-)	Sulfonada	0.1838	0.1954	5.94%
3	(-+)	Cargada con TiO_2	0.2872	0.3115	7.80%
4	(++)	Sulfonada - Cargada	0.1667	0.1986	16.06%

Figura 10. *Capacidad de Retención de agua*



En la gráfica podemos observar que la membrana sulfonada-cargarda (híbrida) presentó el mayor incremento en el peso, es decir el mayor porcentaje de absorción de agua (16%). La máquina universal Instron 4411 del laboratorio de calidad de la empresa Biofilm S.A. La membrana cargada exhibe un porcentaje de absorción de 7.8 %, ubicándose de ultimo las membranas sulfonadas y las no modificadas.

En la reacción de sulfonación lo que sucede es la fijación química del grupo sulfónico ($-SO_3H^-$), a un átomo de carbono de la molécula del copolímero SEBS, (León Almaraz & Ramírez Cruz, 2007). Sin embargo las membranas solamente sulfonadas, presentaron el menor porcentaje de absorción de agua, junto con la membrana sin modificación. Por lo que se puede decir que la causa de la absorción de agua en este copolímero está dada por la adición de la carga. Esto confirma los datos de seguridad de la ficha técnica de **DYNASOL GESTION S.A** sobre el SEBS, que es un flotante en el agua. Sin embargo los datos arrojados por esta prueba son bastante pequeños en comparación con los obtenidos por

Fernández, 2008 donde el porcentaje de absorción de agua para el SEBS tiene un valor de 74.3% teniendo en cuenta que la disolución del copolímero ellos la realizan con THF y en este trabajo es realizada con estireno, el cual afectó la inclusión del grupo sulfónico a la cadena polimérica, sin embargo esta se presenta, como lo confirma la diferencia entre los porcentajes de absorción de agua entre la membrana cargada y la sulfonada-cargada.

Las membranas híbridas presentaron la mayor absorción de agua, evidenciando una interacción entre los grupos sulfónicos y la carga del dióxido de titanio, que posibilita la inclusión de las moléculas de agua dentro de la estructura de la membrana. Todas la membranas cargadas presentaron un aumento en el área superficial por la presencia del dióxido de titanio, que origina una mayor porosidad, la cual se observa en la Figura 9d y 9c, la cual podría ser la causa del aumento en la absorción del agua.

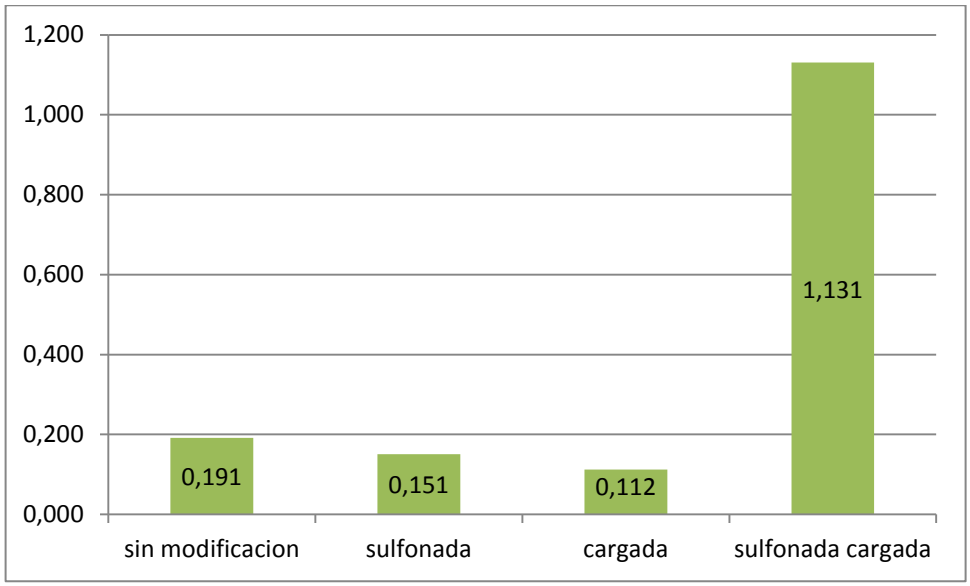
4.2.2. Capacidad de intercambio Iónico

A partir de los resultados arrojados por la titulación se calculó la capacidad de intercambio iónico (I.E.C) la cual representa los moles de grupos sulfónicos presentes en un gramo del copolímero (Navarro, del Rio, & Acosta, 2006). El procedimiento propuesto en la metodología. A partir del procedimiento propuesto en la metodología, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. *Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)*

N°	Rotulación	Tipo	Peso (g)	[NaoH]	IEC (meq/g)
1	(--)	sin modificación	0,1359	2,6	0,19131714
2	(+-)	sulfonada	0,1714	2,59	0,15110852
3	(-+)	cargada	0,32	3,59	0,1121875
4	(++)	sulfonada cargada	0,1729	19,55	1,13071139

Figura 11. *Capacidad de Intercambio Iónico*



Se puede observar que la muestra que presentó mayor índice de intercambio iónico fue la sulfonada – cargada con un valor de 1.1307, teniendo el segundo valor más alto la membrana sin modificación. Lo que indica que las membranas sulfonadas y cargadas disminuyen su conductividad iónica, sin embargo la membrana hibrida tiene un valor mucho mayor, con respecto a las membranas modificadas (cargada y sulfonada).

La carga (TiO_2) añadida a las membranas tiene la capacidad de oxidar las moléculas de agua, y se podría presentar en la membrana cargada un potencial de intercambio iónico un poco más alto, sin embargo no sucedió así, por lo que el estireno y el TiO_2 presentaron gran incompatilidad, y después del laminado, se observó las partículas del dióxido de titanio, es decir que el porcentaje de carga presente en la membrana es bastante bajo.

Por otro lado al adicionar la carga a la membrana sulfonada, se presenta una mayor adherencia del TiO_2 a la membrana, gracias a la presencia del agente

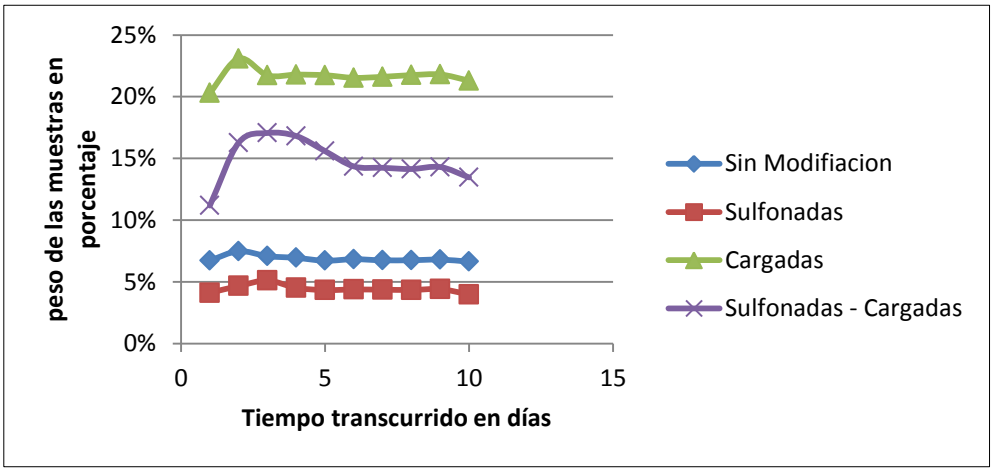
sulfonante, es por esto que la capacidad de intercambio iónico en esta muestra es mucho mayor que en las otras.

La membrana sulfonada, presentó una capacidad de intercambio más bajo que la membrana sin modificación. La capacidad de intercambio iónico debe aumentar con la sulfonación (Gunduz, 2001). Sin embargo en la experimentación no sucedió así debido al grado de sulfonación implementado en la metodología o a la interferencia ejercida por el uso del estireno en el proceso de sulfonacion que debido a la temperatura utilizada para disolver el copolimero, se produjo una polimerización del estireno.

4.2.3. Estabilidad oxidativa

La estabilidad oxidativa se realizó teniendo en cuenta el procedimiento propuesto en la metodología, por lo cual se tomaron muestras de 1X2 cm, y se sumergieron durante 7 días en una solución de peróxido de hidrógeno, tomando el peso de las muestras para cada día. Los datos arrojados por la prueba se presentan en la figura 11.

Figura 12. *Estabilidad Oxidativa HSBS*



En la Figura 11 se observa que cada tipo de membrana tiene un comportamiento, de acuerdo a su peso, muy estable, ya que los valores de los pesos no variaron en gran manera, además su apariencia se mantuvo durante todo el tiempo de la prueba, lo que muestra una gran estabilidad oxidativa de las membranas. De todas las membranas la única que tuvo un comportamiento un poco más notorio fue la Sulfonada – Cargada, lo cual demuestra una vez más lo mencionado anteriormente, y es que la adición del dióxido de titanio es un poco deficiente, debido a que se presentó una disminución en el peso de las membranas lo cual quiere decir que se desprendieron ciertas partículas de la carga, al sumergirlas en la solución de peróxido de hidrógeno.

Algo muy notorio en todas las muestras fue el aumento de peso en el primer día, esto se debe a que primero se da una adherencia de agua en las membranas, pero esto es mucho más notorio en la membrana híbrida, ya que esta muestra presentó un grosor mayor y por lo tanto, mayor presencia de poros en los cuales se absorbe la solución.

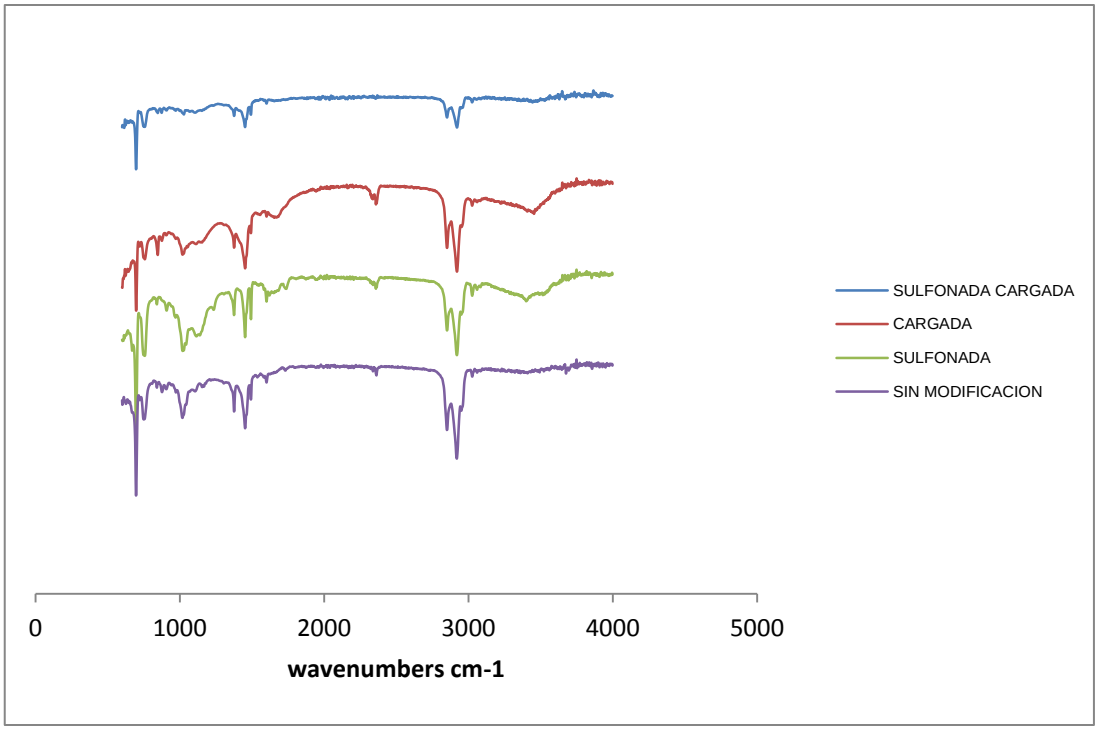
4.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es sumamente útil para la determinación cualitativa de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (Arias Durán, 2009).

En la Figura 12 se puede observar los espectros FTIR para cada una de las membranas, en cada uno de los espectros se puede observar una amplia banda de absorción ubicada entre 600 y 3500 cm^{-1}. El espectro para cada una de las muestras de SEBS, presentan picos que van desde 696 hasta 757 cm^{-1}, que representa, la presencia y deformación del anillo aromático correspondiente a las

vibraciones fuera del plano, del enlace C-H del SEBS. La banda de 1600 cm^{-1} presente en las membranas corresponde a la vibración de alargamiento de los anillos aromáticos. En las membranas sulfonadas se presenta una banda que va de 873 a 840 cm^{-1} que indica la existencia del grupo fenilo distribuido por la sulfonación de los anillos aromáticos (Fernandez, 2008).

Figura 13. ***Espectroscopía Infrarrojo FTIR***



La correspondencia de las bandas para Ti-O-Ti tienen valores de 550 cm^{-1}, en ninguno de los espectros modificados con la carga de TiO_2 se presentaron valores similares que son los límites de detección del FTIR, por lo que podríamos confirmar la debilidad de la adherencia de la carga en las membranas, ya que ocurrió de igual forma en la capacidad de intercambio Iónico, se observa que los

valores más pequeños en los picos de cada una de las membranas son de 600 cm^{-1} (Ochoa, Ortegón, & Rodríguez Páez, 2009).

4.2.5. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las membranas se realizaron paras las membranas sin modificación y sulfonadas, conforme a lo propuesto en la metodología. Debido a que las membranas con la adición de las cargas, presentan un quebrantamiento, que originó que se tuvieran muestras muy pequeñas, con dimensiones aproximadas de 2x2 cm por lo que no se pudieron utilizar para las pruebas mecánicas, ya que se necesitaban probetas de más de 7 cm de largo, por 2.5 cm de ancho.

La prueba se realizó en la maquina universal Instron 4411 del laboratorio de calidad de la empresa Biofilm S.A.

Los datos arrojados para las pruebas se muestran en la tabla 7 donde se hace un resumen de las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, elongación y el modulo.

Tabla 7. *Propiedades Mecánicas*

Muestra	**Resistencia a la Tensión (MPa)**	**Elongación (%)**	**Modulo (Mpa)**
Sin Modificación	7,7	106,86	1123,9
Sulfonada	2,6	4,06	460,8

Se puede observar que la membrana sin modificación presenta valores mayores para cada una de los datos arrojados por la máquina de ensayos. La membrana sulfonada presenta una baja resistencia a tensión, para la laminación de la membrana sulfonada se realiza un precalentamiento antes de verter en la caja de Petri, que ocasiona una debilidad en la membrana haciéndola menos resistente. El uso del estireno como solvente en la sulfonacion produce una interferencia en la inclusión de los grupos sulfónicos en los anillos bencénicos, además el empleo de altas temperaturas en este proceso de modificación, inicia la polimerización del estireno. La presencia de homopolímero de estireno de bajo peso molecular es la causa de las pobres propiedades mecánicas de las membranas sulfonadas.

Se presentan diferencias muy altas entre las diferentes muestras, esto evidencia la introducción de los grupos sulfónicos en la membrana, y la modificación que estos realizan en la membrana en cuanto a sus propiedades mecánicas.

Estos valores arrojados por la membrana de SEBS son valores relativamente bajos con respecto a los presentados por la membrana de Nafión, ya que esta presenta valores de más de 25 MPa (Shang, Kong, & Meng, 2005).

4.3. CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

Las membranas de intercambio protónico, generalmente se evalúan mediante la medición de su conductividad. La conductividad de la membrana depende de la cantidad de adsorción de agua y de la capacidad de intercambio iónico, es decir, implica la disociación de los protones de los grupos SO_3H y su transporte a través del agua, y los grupos fijos SO_3 (Fernandez, 2008). La conductividad protónica se obtuvo mediante espectroscopía de impedancia.

Para realizar la prueba, se escogieron las muestras de las membranas sulfonadas, puesto que estas eran las que tenían una mayor apariencia y tenían al menos una

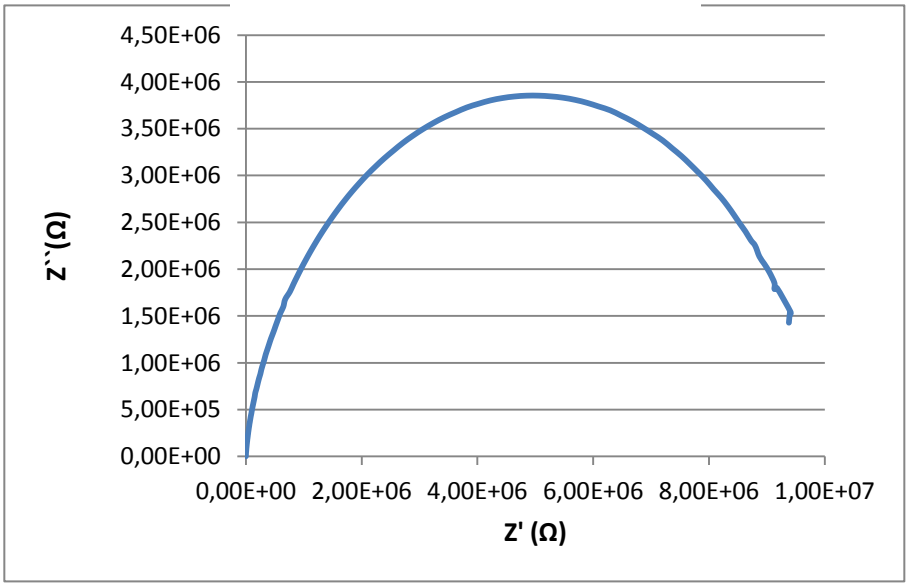
modificación, por otro lado aunque la membrana sin modificación presentó, mejores condiciones, el tamaño del espesor de las membranas sulfonadas era mucho más pequeño que la membrana sin modificación, Las comparaciones se realizaron con respecto al Nafión.

La prueba de impedancia se realizó a una temperatura constante de 60°C, esto porque la temperatura de operación de las celdas de combustible tipo membrana polimérica, es de 80°C impuesto por el material de la membrana que se usa actualmente, la Nafión® de Dupont (Roman Ganzer, 2008).

En la Figura 13 se muestran los espectros de impedancias Z usando la representación de Nyquist en función de Z` y Z``, donde Z` es la parte real y Z`` es la parte imaginaria de Z (González Trujillo & Vargas Zapata, 2010).

Figura 14. *Diagrama de Nyquist para una muestra de SBES*

Fuente: *La Autora*



Se calcula la conductividad protónica para la membrana sin modificación mediante la ecuación (2) donde el espesor de la membrana es de 0.272 cm, un área de 0.25 cm, y una Rb obtenida en el diagrama de Nyquist de $9{,}38x10^{6}$ obteniendo una conductividad protónica de $1.16x10^{-7}$, comparando este valor, con el presentado por (Fernandez, 2008) a 100°C el Nafión 117, tiene un valor de $6.6x10^{-2}$, este dato es mucho mayor que el presentado en esta investigación, cabe tener en cuenta que para el Nafión 117, se trabajó a una temperatura mucho más alta. Las medidas de conductividad muestran aumento al aumentar la temperatura y la cantidad de grupos SO_3H, hasta valores de $3.2x10^{-3}$ S/ cm a 130ºC y 100%HR (Mosa, Duran, & Aparicio , 2007).

5. CONCLUSIONES

La membrana preparada en esta investigación y cada una de sus modificaciones mostraron una serie de resultados con aspectos a mejorar para implementarla como electrolito en una celda de combustible.

En cuanto a la preparación de la membrana, se requiere de un solvente, con una temperatura de ebullición de más de 200°C, puesto que el copolímero SEBS se consiguió en estado de pellets, y estos disuelven a una temperatura de 200°C, esto se logró con estireno comercial. Así se consiguió laminar la membrana sin modificación.

Una vez conseguido el disolvente para el copolímero SEBS, se pudo hacer un proceso de sulfonación, y laminar la membrana, Las membranas sin modificación y sulfonadas presentaron mejores propiedades en cuanto a su estructura, para realizar las diferentes caracterizaciones y pruebas.

Se pudo hacer cada una de las modificaciones presentadas en el diseño del experimento y se pudo diferenciar cada una de estas modificaciones en las diferentes muestras. Esto también se notó en los resultados, puesto que para cada una de las muestras se obtuvieron valores totalmente diferentes en cada una de las pruebas.

Se realizó la caracterización de la membrana, en la prueba de retención de agua, se encontró que la muestra sulfonada – cargada, tuvo el mayor porcentaje de retención, sin embargo, estas muestras, presentaron un gran inconveniente después del laminado, y es que el tamaño de las muestras era muy pequeño, y no se pudieron obtener pruebas de resistencia mecánica, al igual que la membrana cargada, la adición del TiO_2 no fue lo suficientemente eficiente, y se pudo notar a simple vista que estas muestras, no tenían gran resistencia mecánica.

La modificación de la membrana en su mayoría no mostró mejores resultados que la sin modificación, en comparación con la membrana comercial Nafión 117, aun no podría decirse que esta membrana sea una opción viable para implementarla como una membrana de intercambio protónico, en una celda de combustible, porque presenta un valor muy bajo en la capacidad de intercambio protónico (IEC), Hasta 4 veces menor que la membrana de Nafión.

RECOMENDACIONES

Para un mejor aprovechamiento de esta investigación, se propone una serie de recomendaciones:

- Para la preparación y laminación de la membrana, la búsqueda de un disolvente que no sea estireno, puesto que este puede reaccionar, e iniciar su polimerización.

- Emplear un mayor tiempo de sulfonación para mejorar la capacidad de intercambio iónico en la membrana, el tiempo utilizado en este proyecto, fue un tiempo muy corto.

- Emplear otro tipo de carga, que puede adherirse a la disolución o a la membrana, para mejorar la caracterización de la membrana cargada y sulfonada – cargada.

- Emplear una metodología de la adición de la carga, permita la inclusión del TiO_2 a la membrana, sin dejar que esta se hinche y pierda propiedades mecánicas.

- Hacer la prueba de conductividad de la membrana en una celda de combustible prototipo, teniendo en cuenta el mínimo cuidado que se requiere.

REFERENCIAS

Acuña Garrido, F., & Ventura Muñoz, Y. (2001). Celdas de Combustible una alternativa amigable con el medio ambiente para la Generación de potencia y su impacto en el dsarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. *Revista científica Ingeniería y desarrollo No 10*, 104.

Ardanuy Raso, M. (2007). *Sintesis y caracterizacion de Nanocompuestos de Polieolefinas e Hidóxidos dobles laminares.* Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya.

Arias Durán, A. (2009). *Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO2 en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetrón Sputtering d.c.* Cali: Universidad del Valle.

Cabello Quiñones, A. M. (2006). *Energias alternativas: solucion para el desarrollo sostenible.* Adnuma: Refinor S.A.

Cano Castillo, U. (1999). *Las Celdas de Combustible: Verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente via electroquimica.* Mexico: Boletin iie.

Chinarro, E. (2002). *Pilas de Combustible Con Membranas De Intercambio Protónico.* Madrid: Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Cid Jimenez, I. (2010). *Hidrógeno: Vector Energético En El Siglo XXI.* Zaragoza: Escuela universitaria Ingenieria Tecnica Industria.

EUA, C. N. (2007). *Hard truths: Enfrentando el grave problema energético.* Recuperado el 10 de marzo de 2012, de http://www.npc.org/hard_truths-translations/hardtruths_spanish.pdf

Fernandez, C. F. (2008). *Síntesis y caracterización de Membranas Híbridas Organo-Inorgánicas para su uso en pilas de combustible.* Valencia: Universidad Politecnica de Valencia.

Gomez Vidal, P. (2006). Energías Renovables: La necesidad de un cambio energético. *Revista de estudios sobre Sierra Mágina*, 10.

Gonzalez Rodriguez, D. M., & Martinez Jaramillo, L. M. (2009). *Síntesis Y caracterización de una membrana de Intercambio Aniónico con aplicación en Celdas de Combustible Alcalinas.* Medellin: Universidad Nacional.

González Trujillo, Y. F., & Vargas Zapata, R. A. (2010). Estudio de las propiedades termodinamicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el Poli (Vinil Alcohol) (PVA) + H3PO2 + TiO2. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 75.

González, M. A. (2008). *Modelado Dinamico de Pilas de Combustibles En El Contexto Del Control Automatico.* Madrid.

Gunduz, N. (2001). *Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyimides as Proton Exchange Membranes for Fuel Cels.* Blacksburg.

Hawkes, A., Exarchakos, L., Hard, D., & Leach, M. A. (2006). *Fuel Cell.*

Isgro , M. d. (2006). *Crisis Energetica mundial.* Buenos Aires.

Jurado Egea, J., Campo García, Á., Chinarro Martín, E., & Moreno Burriel, B. (2010). *Membrana Híbrida Orgánico-Inorgánico de Intercambio Iónico, su Preparación y Utilización en dispositivos electroquimicos.* Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Koh, H. C., Hwang, Y., Rhim, J. W., & Nam, S. Y. (2008). *Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties.*

León Almaraz , R., & Ramírez Cruz, M. A. (2007). SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DEL PS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 26.

Lineo Avila, F. (2004). *Energias renovables: "Celdas de combustible".* Santiago de Chile.

Mayandía Aguirre , A. (2009). *Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico.* madrid.

Mendoza Florez, J., Durán Romero, R., & Genescá Llonguera, J. (2007). *Espectroscopía de Impedancia en Corrosion.*

Montes, E. (2007). *Futuro de los Energéticos a nivel mundial, expectativas para México 2025 .* Mexico.

Mosa, J., Duran, A., & Aparicio , M. (2007). *Membranas Híbridas Basadas En Estireno-Metacrilato-Sílice Y Ácido Fosfowolframico Obtenidas Por Sol-Gel Para Pilas De Combustuble De Intercambio Protonico (PEMFC).*

Musamir, I., Baharuddin, I., Che Mat, H., & Faizah Abu, B. (2006). *Characteristic Curve of a Fuel Cell.* Kukum, Malasya.

Navarro Gilabert, A. (2008). *Membranas Electrolíticas De Poro Relleno Para Pilas De Combustible Poliméricas.* Madrid.

Navarro, A., del Rio, C., & Acosta, J. L. (2006). *Estudio Cinético de la Sulfonación de HSBS para su uso en PEMFC. Caracterizacion Microestructural y Eléctrica.* Madrid.

Nilar, W. &. (2008). *Preparation of Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. .*

Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez Páez, J. E. (2009). *Síntesis de TiO2 fase Anatasa, por el método Sol-Gel: Estudio dedel efecto de la presencia del AcacH en el sistema.* Popayán.

Ortega, M. (2008). *Polimeros Conductores Basados En Biimidazol Para Membranas Polimericas Intercambiadoras De Protones En Celdas De Combustible.* Cantaluya.

Ramirez Morales, N. (2004). *La tecnologia de las Celdas de Combustible y su interfase electronica de potencia para aplicaciones domesticas e industriales.* Cuerbavaca, Mor.

Rayment, C., & Sherwin, S. (2003). *Introduction to Fuel Cell Technology.* Notre Dame.

Roman Ganzer, J. (2008). *Pilas de Combustible PEM de alta Tempertaura.* Madrid.

Saavedra Salas, I. M. (2012). *Diseño de una Celda de Combustible Microbiológica con uso de Bacterias Oxidantes de Azufre y Hierro.* Santiago de Chile.

Shang, X., Kong, L., & Meng, Y. (2005). *Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane.*

Sheng-Li Chen, A. B. (2005). *Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes.* Beijing.

Solorza Feria, O., Riios Leal, E., & Poggi Varaldo, H. (2008). *Energías renovables Biológicas Hidrógeno - Pilas de Combustible.* Mexico: CINVESTAV.

Sossina M, H. (2003). *Fuel cell materials and components.* Pasadena.

Ye, Y.-S., Rick, J., & Hwang, B.-J. (2012). *Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells.* Taiwan.

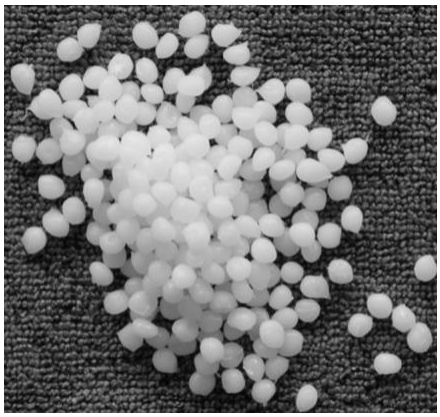
Zhe, W., Chengji, Z., Hongzhe, N., Mingyao , Z., & Huixuan , Z. (2012). *Investigation on structure and Beahaviours of proton exchange Membrane Materials by Tem.* China.

ANEXOS

ANEXO A SEBS FORTIPRENE

La presentación del copolimero SEBS, suministrado por la empresa Parabor Colombia en Bogotá, fue en forma de pellets blancos figura A1. Se implementó una temperatura de 200°C para conseguir la disolución del SEBS con estireno.

***Figura A 1**. Copolímero SEBS Pellets*



El proceso de formación de la solución copolímero – solvente, se llevó a cabo en un tiempo aproximado de 15 a 20 min, en una plancha calefactora con agitador magnético. En la figura A2 se observa la disolución de los pellets blancos en el solvente después del tiempo de agitación con la temperatura establecida después de varios intentos.

***Figura A 2.** Disolución del Copolimero SEBS*

ANEXO B. ESPESOR DE LAS MEMBRANAS PREPARADAS

El espesor de las muestras se determinó utilizando el medidor de espesor Elektrophysik 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.

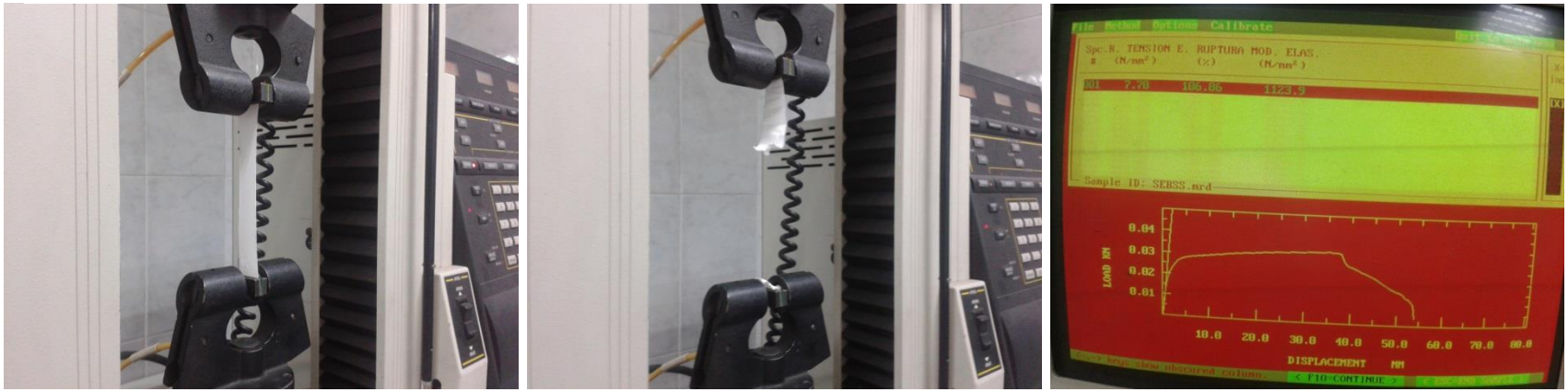
Tabla B 1. *Espesor de las Membranas*

Tipo de membrana	Espesor promedio (cm)
SM	$0.272 \mp 32\mu$
C	$0{,}128 \pm 246\mu$
S	$0.212 \pm 5\mu$
S+C	$0.889 \pm 26\mu$

ANEXO C. PRUEBAS DE RESISTENCIA MECANICA

Las pruebas de resistencia mecánica se realizaron en el laboratorio de calidad de la empresa Biofilm S.A.

Figura C 1. *Ensayo de pruebas mecánicas para una membrana de SEBS sin modificación*



La figura C1 muestra la elongación de la membrana sin modificación en el equipo de pruebas mecánicas, el momento de la rotura y la curva de desplazamiento mm versus fuerza KN

Figura C 2. *Ensayo de pruebas mecánicas para una membrana de SEBS sulfonada*

La figura C1 muestra la elongación de la membrana sin modificación en el equipo de pruebas mecánicas, el momento de la rotura y la curva de desplazamiento mm versus fuerza KN, esta presenta un desplazamiento y una elongación mucho más corto.