

**SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO A PARTIR
DEL COPOLÍMERO VINIL ACETATO - ESTER ACRÍLICO, PARA CELDAS DE
COMBUSTIBLE**



**KAROLL ANDREA ROMERO JIMÉNEZ
ANNY CAROLINA SANTODOMINGO ROJAS**

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

2013

**SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO A PARTIR
DEL COPOLÍMERO VINIL ACETATO - ESTER ACRÍLICO, PARA CELDAS DE
COMBUSTIBLE**



**KAROLL ANDREA ROMERO JIMÉNEZ
ANNY CAROLINA SANTODOMINGO ROJAS**

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Álvaro Realpe Jiménez, Ph.D.

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., 24 de Julio de 2013

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de grado a mis padres, Antonio y Delcy; a mis hermanas, Adriana y Lilibeth, y a Eduardo Pájaro, por su incondicional apoyo y constante acompañamiento durante este complejo proceso. Pero más importante, lo dedico a mi dulce Jesús, quien me sostuvo en todos los pasos de éste largo camino.

Karoll Romero J.

Dedico esta tesis principalmente a Dios, por ser mi fuerza, mi guía y por derramar tantas bendiciones sobre mí en todo este recorrido. A mis padres Martha Elena y Julio, a quienes les debo lo que soy, a mi abuela Rosa por sus oraciones, a mi abuelo Salvador por ser mi ejemplo y a mi hermano Julio César por hacerme sonreír durante todas las complicaciones que surgieron en éste proceso.

Anny Santodomingo R.

AGRADECIMIENTOS

Una tesis experimental es un trabajo que depende no solo del esfuerzo de los desarrolladores del proyecto, sino que necesita del apoyo de muchas personas, tanto en lo profesional como en lo personal. Con las siguientes líneas queremos hacerles un pequeño reconocimiento a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron en la realización de éste proyecto de grado.

Primeramente, a Dios, quien fue el guía principal en la realización de éste proyecto, y nos sostuvo en los tiempos de mayores dificultades.

A nuestras familias, quienes nos apoyaron durante todo éste proceso, ayudándonos en los momentos difíciles y alegrándose por cada logro que alcanzamos.

Al Dr. Álvaro Realpe, tutor del proyecto, por su disponibilidad, paciencia y participación activa durante todo el desarrollo de los experimentos y análisis de resultados.

A la profesora María Teresa Acevedo, por sus importantes aportes y por su buena disposición ante nuestras consultas teóricas.

Al grupo de investigación “Modelación de Partículas y Procesos”, en especial a Nayilis Méndez, Eduardo Toscano y Yina Pino, quienes fueron nuestros compañeros de investigación; su acompañamiento durante todo el proceso fue invaluable.

Al personal administrativo y académico del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, por su colaboración y su disposición cuando más se necesitó. En especial a la Ingeniera Karen Barrios, auxiliar del Laboratorio del

programa durante el año 2012, quien nos acompañó durante la mayor parte del desarrollo de experimentos del proyecto, de manera activa y muy servicial.

A los programas de Ingeniería de Alimentos y Química de la Universidad de Cartagena, por su amable colaboración en la ejecución de los análisis mecánicos y analíticos de las membranas preparadas, en especial a la Dra. Lena Morón y al Dr. Orlando de la Rosa.

Al Dr. Miguel Mueses (Universidad de Cartagena) y al Dr. Fiderman Machuca (Universidad del Valle) por su contribución en la realización de contactos para la ejecución de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

A la Universidad del Quindío, especialmente al programa de Química, por su cooperación en la realización de las pruebas mencionadas, en especial al Dr. Henry Reyes quien agilizó el proceso de análisis y por medio del cual se pudieron estrechar las relaciones entre las dos universidades.

A la empresa Dupont Powder Coatings Andina S.A. por permitirnos realizar las mediciones de espesor de las membranas fabricadas en su Laboratorio de Calidad, Desarrollos y Servicio al Cliente.

Finalmente, a todas aquellas personas que aunque no están referenciadas de manera explícita, contribuyeron de manera directa o indirecta a la realización de esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS Y ALCANCE	17
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
1.3 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.....	18
2. MARCO REFERENCIAL	19
2.1 MARCO TEÓRICO	19
2.1.1 Generalidades de las celdas de combustible.....	19
2.1.2 Partes de la celda de combustible.....	20
2.1.2.1 Placas bipolares.....	21
2.1.2.2 Capas de difusión de gases.....	22
2.1.2.3 Electroodos.....	22
2.1.2.4 Membrana.....	23
2.1.3 Funcionamiento.....	26
2.1.4 Eficiencia.....	28
2.1.5 Fundamento teórico del modelado de celdas de combustible.....	29
2.2 ANTECEDENTES.....	31
2.3 ESTADO DEL ARTE.....	32
3. METODOLOGÍA.....	37
3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	37
3.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.....	37
3.2.1 Fuentes de información primarias.....	37
3.2.2 Fuentes de información secundarias.....	38
3.3 VARIABLES.....	38
3.3.1 Variables independientes.....	38
3.3.2 Variables dependientes.....	39

3.3.3 Variables intervinientes.....	40
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	41
3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.5.1 Preparación de las membranas.....	42
3.5.1.2 Copolímero cargado con dióxido de titanio.....	42
3.5.1.3 Formación de películas.....	43
3.5.1.4 Sulfonación de las membranas preparadas.....	43
3.5.2 Caracterización de las membranas y determinación de propiedades.....	44
3.5.2.1 Capacidad de retención de agua.....	44
3.5.2.2 Capacidad de intercambio iónico.....	45
3.5.2.3 Propiedades mecánicas.....	46
3.5.2.4 Estabilidad oxidativa.....	46
3.5.2.5 Espectroscopia infrarroja.....	47
3.5.3 Determinación de la conductividad protónica.....	47
4. RESULTADOS.....	51
4.1 MODIFICACIÓN DEL COPOLÍMERO Y PREPARACIÓN DE MEMBRANAS.....	51
4.2 CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES.....	53
4.2.1 Capacidad de retención de agua.....	53
4.2.2 Capacidad de intercambio iónico.....	56
4.2.3 Propiedades mecánicas.....	59
4.2.4 Estabilidad oxidativa.....	62
4.2.5 Espectroscopia infrarroja.....	65
4.3 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA.....	69
5. CONCLUSIONES.....	73
6. RECOMENDACIONES.....	75
REFERENCIAS.....	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características.	19
Tabla 2. Operacionalización de las variables.	40
Tabla 3. Diseño Experimental: Factores y niveles.	41
Tabla 4. Diseño Experimental: Condiciones y orden de las corridas.	41
Tabla 5. Resultados obtenidos de la prueba de esfuerzo – deformación.	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Partes de una celda de combustible PEMFC	21
Figura 2. Membranas comerciales.	24
Figura 3. Esquema del funcionamiento de una PEMFC.....	27
Figura 4. Eficiencia de diferentes combustibles.	28
Figura 5 . Ejemplo del diagrama de Nyquist.....	49
Figura 6. Membranas sin sulfonar.....	51
Figura 7. Membranas sulfonadas.....	52
Figura 8. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua.	53
Figura 9. Resultados de la prueba de capacidad de intercambio iónico.....	56
Figura 10. Resultados de la prueba de esfuerzo – deformación.	60
Figura 11. Resultados de la prueba de estabilidad oxidativa.	63
Figura 12. Espectro infrarrojo de las muestras estudiadas.	65
Figura 13. Estructura del copolímero vinil acetato – éster acrílico (butil acrilato). .	66
Figura 14. Estructura del copolímero vinil acetato – éster acrílico (butil acrilato) sulfonado.	69
Figura 15. Diagrama de Nyquist correspondiente a la membrana sulfonada.	70

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Métodos alternativos de sulfonación.....	87
Anexo B. Pruebas de presión hidrostática	93
Anexo C. Mecanismo de sulfonación	96
Anexo D. Espesor de las membranas preparadas	98
Anexo E. Análisis ANOVA de los factores estudiados	99

RESUMEN

El propósito del presente trabajo es sintetizar y caracterizar membranas de intercambio protónico a partir de una resina del copolímero entre éster acrílico y vinil acetato para la evaluación de su desempeño. El proceso general de fabricación consiste en introducción de la carga inorgánica (dióxido de titanio) al copolímero, seguido de la preparación de las membranas en forma de láminas y posterior sulfonación de las mismas. Finalmente, se caracterizaron las propiedades físicas de las membranas preparadas y a partir de los resultados obtenidos se escogieron las membranas sulfonadas para evaluar su conductividad protónica, a través del estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica en seco. Estas membranas presentaron un aumento en la capacidad de retención de agua de 55.21% y de 165.35% en la capacidad de intercambio iónico respecto a las membranas sin modificar, debido a la presencia de grupos sulfónicos en la cadena polimérica que facilitan los mecanismos de transporte de protones dentro de la membrana. Se obtuvo que su conductividad protónica es 5.4×10^{-9} S/cm, la cual es similar a los resultados del estudio de espectroscopia de impedancia realizado en seco, reportados en otras investigaciones. La conductividad protónica obtenida puede ser mejorada si se hidrata la membrana previamente al análisis de impedancia; por lo anterior, y considerando el conjunto de propiedades que dicha membrana exhibe, se considera que el polímero sulfonado tiene potencial en el área de las celdas de combustible de membranas de intercambio protónico.

Palabras Clave: Membrana, síntesis, caracterización, conductividad protónica, celda de combustible.

ABSTRACT

The purpose of this work was to synthesize and characterize proton exchange membrane from an acrylic ester and vinyl acetate copolymer resin for the evaluation of its performance. The general fabrication process consists of introduction of the inorganic charge (titanium dioxide) to the copolymer, followed by the preparation of the membranes in the form of films and later sulfonation of those films. Finally, it were characterized the physical properties of the membranes prepared and then based on this results we selected the sulfonated membranes for measuring its proton conductivity by using dry electrochemical impedance spectroscopy. These membranes presented an increase of 55.21% in the water uptake and 165.35% in the ionic exchange compared to the unmodified membranes, because of the presence of sulfonic groups in the polymeric chains that facilitate the proton transport inside the membrane. It was found that the proton conductivity of the membrane is 5.4×10^{-9} S/cm, which is similar to the results obtained from the dry impedance spectroscopy study reported in other researches. Proton conductivity results can be improved if the membrane is hydrated before the impedance analysis; for the foregoing, and considering the set of properties that those membrane exhibits, it is considered that the sulfonated polymer has potential in the area of proton exchange membrane for fuel cells.

Key words: Membrane, synthesis, characterization, proton conductivity, fuel cell.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día el petróleo se ha convertido en un actor de alta relevancia en la vida cotidiana; siendo necesario como motor de impulso de los procesos que hacen parte del funcionamiento normal de la sociedad. Esta dependencia es un inconveniente a futuro para el desarrollo de la humanidad, debido a que los combustibles fósiles, no son renovables. De hecho, según estudios realizados por la Agencia Internacional de Energía (2011) se prevé que las reservas de petróleo y gas natural den abasto hasta para 40 años más.

Paralelamente, el uso intensivo de combustibles fósiles también ha generado problemas ambientales, que han acelerado el calentamiento global debido a las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera a ritmos alarmantes. De estos gases, el más conocido y preocupante es el CO₂, producido, en un alto porcentaje, por la quema de combustibles fósiles. Según el Observatorio del Petróleo de la World Wildlife Fund (2009), en 2009 se producían 3.270 millones de toneladas de CO₂ diarias, atribuibles a la demanda de petróleo y gas natural, representando el 83% de las emisiones de CO₂ totales.

Para contrarrestar estos impactos ambientales adversos se plantean fuentes de energía limpia, como la obtenida en celdas de combustible de hidrógeno en donde se produce solo calor y agua. Este tipo de dispositivos se perfila como un buen reemplazo de los combustibles fósiles, debido a la alta eficiencia que las celdas entregan, estando dicho valor en el rango del 50 al 85%. Entre otros beneficios, Cano (1999) destaca que son modulares, por lo que son compactas y pueden ser ordenadas para satisfacer casi todo tipo de aplicación.

Entre las partes importantes de las celdas de combustible están la membrana polimérica electrolítica (PEM) y los electrodos, los cuales están aún en

perfeccionamiento. Por su parte, las membranas poliméricas usadas actualmente son costosas y su tiempo de vida útil es bajo. Por ejemplo, las membranas de la compañía Dow Chemical presentan un buen rendimiento en operación, sin embargo tiene un alto costo y presentan problemas en cuanto a la seguridad durante su fabricación y uso, entre otros. Por otro lado, el precio relativamente bajo de las membranas de Nafion (DuPont Corporation) se ve empañado por los serios problemas de operación que se presentan a altas temperaturas. Esto evidencia la necesidad de desarrollar membranas poliméricas alternativas que presenten mejores propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad, al mismo tiempo que presenten un mejor costo-beneficio que las comercialmente disponibles.

Según Zaidi y Matsura (2009) hay tres enfoques tradicionales en cuanto al desarrollo de membranas. El primer enfoque es la modificación de membranas ionoméricas perfluorinadas; el segundo es la funcionalización de polímeros hidrocarbonados para obtener mejores propiedades químicas y físicas; y, el tercero es la fabricación de membranas compuestas, basadas en sólidos inorgánicos conductores de protones dispersos en el seno del material polimérico. Bajo este último enfoque, se ha probado añadir distintas cargas inorgánicas, dando como resultado una elevada conductividad protónica, sin embargo, su fragilidad inherente sugiere incorporar componentes orgánicos para mejorar la estabilidad y resistencia mecánica.

Este tipo de hallazgos ha fomentado la investigación en la fabricación de membranas a partir de la funcionalización de polímeros hidrocarbonados y posterior adición de sólidos inorgánicos conductores de protones (Zaidi y Matsura, 2009), denominándolas membranas híbridas, puesto que combinan las propiedades de las membranas preparadas siguiendo el segundo y tercer enfoque. Bajo esta orientación, se han ensayado múltiples polímeros

hidrocarbonados, aceptores de grupos funcionales conductores de protones, y que se encuentran disponibles a bajo precio.

Teniendo en cuenta lo anterior, se ha decidido incursionar en la preparación de una membrana de intercambio protónico a partir de la modificación física, química y mecánica del copolímero entre vinil acetato y éster acrílico, en pro de obtener membranas con alta eficiencia en la generación de energía eléctrica y propiedades mecánicas tales que permitan su implementación en aplicaciones a gran escala. Este copolímero es un material accesible desde el punto de vista económico y ampliamente disponible en el país. Además, es utilizado como recubrimiento de superficies y tiene como propiedades ser resistente al agua y al envejecimiento, así como también tiene una alta capacidad de carga (Recol SAS, 2011), por lo que se perfila como un electrolito de buenas propiedades mecánicas y de capacidad de intercambio protónico potencialmente comparable a las membranas comerciales.

Este proyecto de investigación se realizó bajo los lineamientos del grupo de investigación Modelación de Partículas y Procesos, específicamente de la línea de investigación de Energías Renovables y del Semillero de Energías Renovables y Alternativas (SERA). Los experimentos fueron conducidos en el Laboratorio de Transferencia de Masa del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena. Se espera que los resultados obtenidos del presente proyecto de grado sirvan para la consolidación del grupo de investigación en la comunidad científica local y nacional; igualmente se busca sentar las bases sobre futuros proyectos relacionados a la implementación de esta nueva tecnología a nivel regional.

1. OBJETIVOS Y ALCANCE

1.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar membranas de intercambio protónico a partir de la modificación del copolímero de éster acrílico y vinil acetato para la determinación de su conductividad protónica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sulfonar el copolímero de éster acrílico y vinil acetato, utilizando sulfato de acetilo para la modificación de las propiedades mecánicas de la membrana.
2. Cargar el copolímero sulfonado con dióxido de titanio para la modificación de la conductividad de la membrana.
3. Preparar la membrana de intercambio protónico en forma de láminas, a partir del copolímero de éster acrílico y vinil acetato modificado, para la posterior determinación de su conductividad protónica.
4. Caracterizar la membrana de intercambio protónico preparada mediante pruebas mecánicas y fisicoquímicas, para valorar el resultado de las modificaciones.
5. Evaluar la conductividad protónica de la membrana fabricada, usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

1.3 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

La presente investigación abarca la síntesis de membranas de intercambio protónico a partir del copolímero de vinil acetato y éster acrílico, tiene un diseño experimental 2^2 , donde las variables son grado de sulfonación y grado de carga con dióxido de titanio, posteriormente se caracterizan las membranas mediante diferentes pruebas y se determina su desempeño.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Generalidades de las celdas de combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica, usando un electrolito. Al contrario de las baterías tradicionales, pueden operar continuamente con flujos constante del combustible y el oxidante (Nguyen, 2011).

En los últimos años se han desarrollado diversos tipos de celdas de combustible (Tabla 1), que se diferencian por la reacción electroquímica y por el electrolito empleado (Mayandía, 2009).

Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características.

Tipo de Celda	Abreviatura	Ion Móvil	Electrolito	Temperatura de Operación (°C)	Aplicaciones
Membrana de intercambio protónico	PEMFC	H ⁺	Polímero orgánico	50 - 100	Transporte, dispositivos portátiles, pequeños sistemas estacionarios
Alcalina	AFC	OH ⁻	Hidróxido de potasio KOH	50-200	Espacial, militar, transporte
Ácido fosfórico	PAFC	H ⁺	Ácido fosfórico	220	Sistemas de calor y electricidad hasta 10 MW
Carbonato fundido	MCMF	CO ³⁻	Carbonato fundido Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	600 - 1000	Sistemas de calor y electricidad hasta 100MW
Óxido sólido	SOFC	O ²⁻	Cerámico ZrO ₂ estabilizada con itria	700-1000	Sistemas de calor y electricidad hasta 100 MW

Fuente: Navarro, 2008.

De este grupo, se destacan las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) las cuales están constituidas por un polímero orgánico que permite un eficiente intercambio protónico cuando se encuentra en medio acuoso (Costa *et al.*, 2006).

Una de las ventajas de esta tecnología, es que no producen emisiones de óxidos gaseosos contaminantes, lo que contribuye a solucionar la actual problemática ambiental (Jalani *et al.*, 2004). Son relativamente fáciles de construir; utilizan aire directamente en el cátodo; prácticamente no presentan problemas de corrosión, porque el único líquido presente en el medio es agua destilada (Costa *et al.*, 2006); son muy eficientes y no tienen partes móviles, lo que implica alta durabilidad y desempeño silencioso (Nguyen, 2011), operan a temperaturas relativamente bajas y necesitan menos tiempo de calentamiento, esto les confiere una rápida respuesta de encendido y apagado (Costa *et al.*, 2006). En consecuencia tienen mayor vida útil, por el menor desgaste de los componentes del sistema (Mosa, 2008).

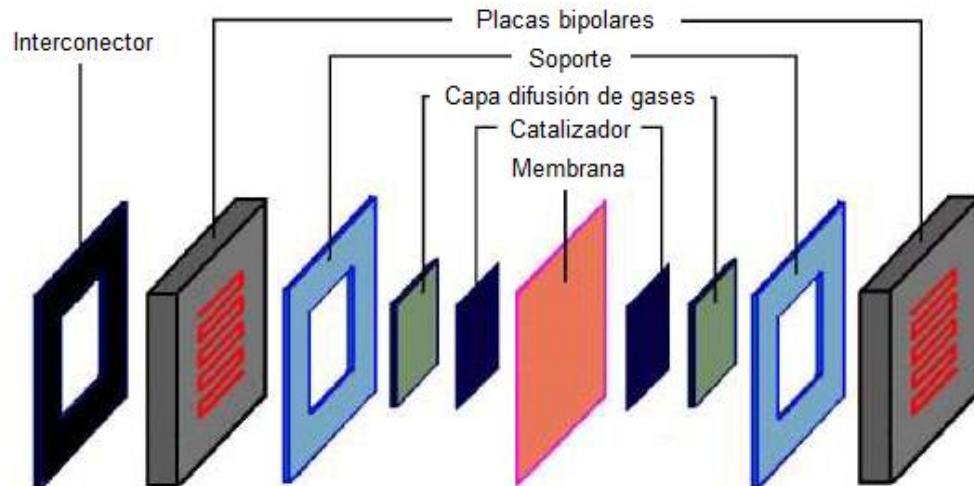
La potencia generada por una sola celda es insuficiente para aplicaciones reales, por lo que se disponen varias celdas en arreglos; el número de celdas define el voltaje de operación. Este valor también depende de parámetros operacionales como pérdidas internas, materiales de construcción y métodos de ensamble (Costa *et al.*, 2006).

2.1.2 Partes de la celda de combustible.

Una PEMFC (Figura 1) consta de dos placas bipolares, las capas de difusión de gases, dos electrodos hechos de catalizadores y la membrana. El conjunto de membrana y electrodos es conocido como Arreglo Membrana – Electrodos (MEA, por sus siglas en inglés). Su construcción depende del fabricante, y consiste en la

unión del material de los electrodos, la membrana polimérica y el catalizador (Nguyen, 2011). A continuación se profundizará en cada parte de la PEMFC.

Figura 1. Partes de una celda de combustible PEMFC



Fuente: Nguyen, 2011.

2.1.2.1 Placas bipolares.

Se sitúan en los extremos de la celda. Sus funciones son (Rozo y Tibaquirá, 2007): distribuir uniformemente el hidrógeno y el oxígeno, remover el agua formada, transmitir la corriente eléctrica hacia los conectores, facilitar la construcción de arreglos de celdas (Mosa, 2008), y ocasionalmente, eliminar calor mediante el paso de fluidos refrigerantes (Navarro, 2008).

2.1.2.2 Capas de difusión de gases.

Son un apoyo a los canales de las placas bipolares. Sus funciones son (Mayandía, 2009): facilitar la difusión de gases desde los canales de la placa a la capa catalítica de los electrodos, soportar el arreglo MEA, establecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones, transportar agua desde el electrodo a los canales de la placa bipolar.

2.1.2.3 Electrodo.

La reacción electroquímica en la celda consiste en dos semi-reacciones lentas: oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo. Para hacer este proceso más eficiente, se debe aumentar la velocidad de reacción, bien sea elevando la temperatura o agregando catalizadores.

La temperatura de operación de las celdas de combustible es cercana a la temperatura de ebullición del agua, por lo que aumentarla significa deshidratar la membrana, y consecuentemente, disminuir la capacidad de intercambio de la misma (Mayandía, 2009). Es por ello que la única alternativa viable es usar catalizadores, los cuales pueden ser metales de transición como paladio, titanio y platino. El platino sobresale por su larga vida útil y por los resultados satisfactorios obtenidos en el sistema aire–hidrógeno puro a bajas temperatura (Mosa, 2008). Sin embargo, usar platino puro no es factible por su costo, así que se mezcla con polvo de carbón de alta superficie específica (Navarro, 2008).

2.1.2.4 Membrana.

La membrana es de naturaleza protónica, consta de una estructura porosa polimérica con grupos negativos fijos neutralizados por grupos positivos móviles; los grupos negativos repelen los iones de carga similar y las cargas positivas son fácilmente transportadas de un grupo a otro por repulsión sucesiva, lo que ocasiona el flujo catiónico (González y Martínez, 2009). Los grupos fijos de intercambio más usuales son los sulfónicos, carboxílicos y fenólicos (Martínez y Rus, 2004).

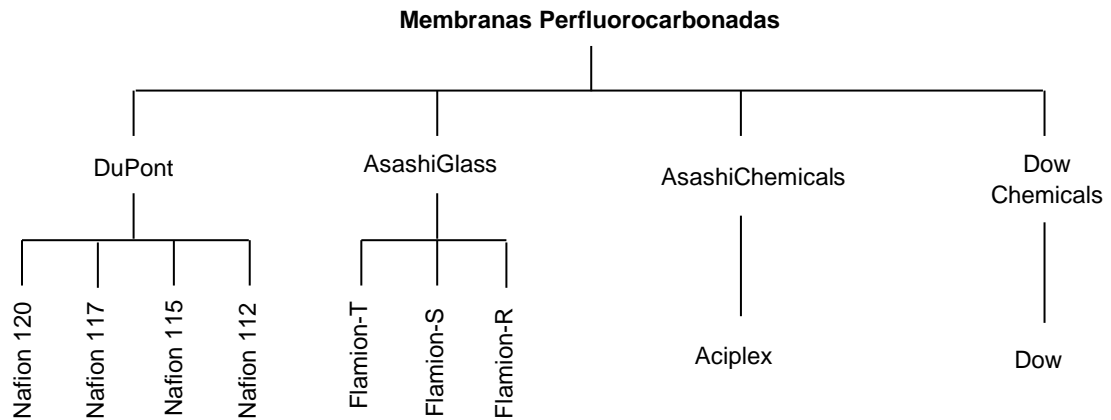
Para su correcto funcionamiento, la membrana debe estar humedecida, permitiendo la movilidad de los iones positivos del ánodo al cátodo (Mayandía, 2009). El espesor de la película (electrolito), generalmente se encuentra entre 50 y 100 μm (Abuin *et al.*, 2011).

Las membranas poliméricas para las PEMFC según Zaidi y Matsura (2009) deben ser estables químicamente en las condiciones de operación, tener alta conductividad protónica y nula conductividad de electrones, buena retención de agua a temperaturas próximas a 100°C, estabilidad térmica e hidrolítica, permeabilidad muy baja a los reactivos gaseosos, buenas propiedades mecánicas en las condiciones de operación, larga vida útil y costo de producción compatible con la demanda comercial de la celda.

➤ Membranas comerciales

La mayoría de membranas comerciales son ionómeros perfluorocarbonados (Figura 2). Las membranas de Nafion® (DuPont de Nemours) y de Dow® (Dow Chemical Co.) son las implementadas en las aplicaciones prácticas, siendo más usadas las primeras por su menor costo (Zaidi y Matsura, 2009).

Figura 2. Membranas comerciales.



Fuente: Tripathi y Shahi, 2011

Las membranas Nafion® constan de una cadena polimérica de politetrafluoroetano con cadenas laterales hidrofílicas que cuentan con grupos sulfónicos terminales (Nguyen, 2011). Estas cadenas forman conglomerados con moléculas de agua, garantizando la humedad de la membrana; y los grupos sulfónicos permiten flujo catiónico. Sin embargo, presentan problemas de operación a altas temperaturas: a 80 °C la conductividad es 10 veces menor que a 60 °C (Zaidi y Matsura, 2009) y a más de 100 °C los grupos sulfónicos se descomponen comprometiendo la estabilidad de la membrana (Nguyen, 2011). Adicionalmente, el rendimiento durante la operación es menor al esperado (Navarro, 2008).

Por otra parte, las membranas de Dow tienen mejor rendimiento por su alta conductividad protónica y por ser inertes químicamente, pero presentan serios inconvenientes de seguridad en su fabricación y uso, además de que son más costosas (\$800 - 2000/m²), y que presentan limitaciones relacionadas con la temperatura (Zaidi y Matsura, 2009).

➤ Membranas Alternativas

Por los inconvenientes de las membranas comerciales, globalmente se conducen investigaciones para buscar reemplazos efectivos. Se identifican tres tipos de membranas de intercambio protónico: ionómeros perfluorocarbonados modificados, hidrocarburos con funcionalidades específicas y polímeros compuestos basados en materiales inorgánicos.

Las membranas de ionómeros perfluorinados modificados aprovechan las ventajas de las membranas comerciales y mejoran los aspectos débiles ya mencionados. Esta corriente ha perdido fuerza, por los buenos resultados de investigaciones en los otros tipos de membranas.

El segundo grupo son materiales poliméricos hidrocarbonados con grupos funcionales iónicos que pueden encontrarse originalmente en el polímero o añadirse al mismo. Navarro (2008), subdividió este grupo en los siguientes tipos de polímeros:

- Polímeros de injerto. Es una cadena hidrocarbonada a la que se le insertan cadenas poliméricas con grupos iónicos. Presentan buenas propiedades electroquímicas para su uso en celdas (Solorza-Feria *et al.*, 2008).
- Polímeros con anillos aromáticos. Presentan alta resistencia mecánica y rigidez, estabilidad química, térmica y dimensional a la temperatura de operación. La conductividad se logra introduciendo un grupo sulfónico en el anillo aromático, por copolimerización directa de monómeros sulfonados o por sulfonación posterior a la polimerización. En este grupo se destacan las poli(éter-sulfonas) y poli(éter-cetonas).

- Elastómeros termoplásticos sulfonados. Presentan muy buena resistencia mecánica, permeabilidad y conductividad.

El tercer grupo son membranas compuestas con partículas inorgánicas conductoras de protones dispersas en la matriz polimérica. Las cargas más empleadas son: silicio, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares y fosfonatos metálicos laminares (Solorza-Feria *et al.*, 2008). Presentan buena conductividad a temperaturas entre 20 y 150 °C, alcanzando valores similares a los obtenidos con membranas Nafion® (Mosa, 2008). Además presentan buena absorción de agua a altas temperaturas (Zaidi & Matsura, 2009), pero tienen inconvenientes con la estabilidad mecánica, por su baja tenacidad.

2.1.3 Funcionamiento.

En las celdas de combustible se producen dos semi-reacciones: una de oxidación y otra de reducción. El funcionamiento de las celdas se ilustra en la Figura 3.

El hidrógeno ingresa por la placa bipolar, se distribuye por toda la superficie, atraviesa la capa de difusión de gases hasta el ánodo, donde se disocia en protones (H⁺) y electrones, según la siguiente ecuación (Ramírez, 2004):

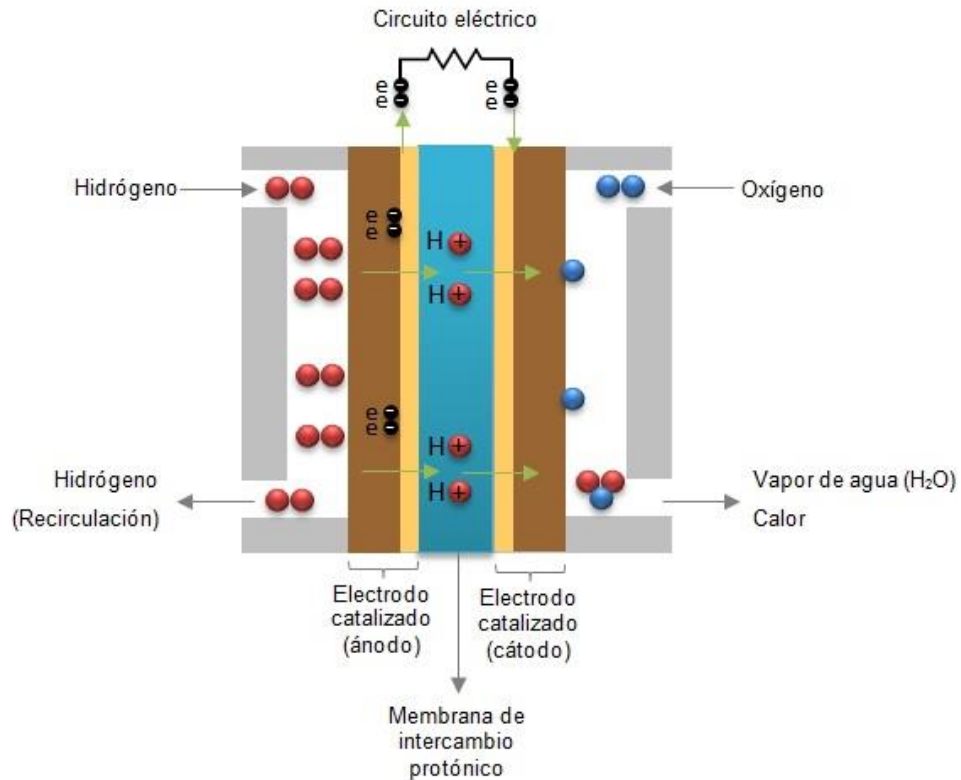


Por la naturaleza de la membrana, los protones la atraviesan hasta el cátodo, y los electrones llegan a un circuito externo, que termina en el cátodo. Este electrodo recibe el oxígeno, el cual se reduce y se combina con los protones provenientes de la membrana, formando vapor de agua. La reacción que tiene lugar en el cátodo es (Ramírez, 2004):



El vapor de agua producido se difunde por la capa de difusión de gas hasta los canales de la placa bipolar que sirve de salida del sistema.

Figura 3. Esquema del funcionamiento de una PEMFC.



Fuente: Los autores.

La membrana debe conducir solo protones, ya que si conduce electrones se crea un corto circuito; el paso de gases, también ocasionaría problemas de funcionamiento (Nguyen, 2011).

2.1.4 Eficiencia.

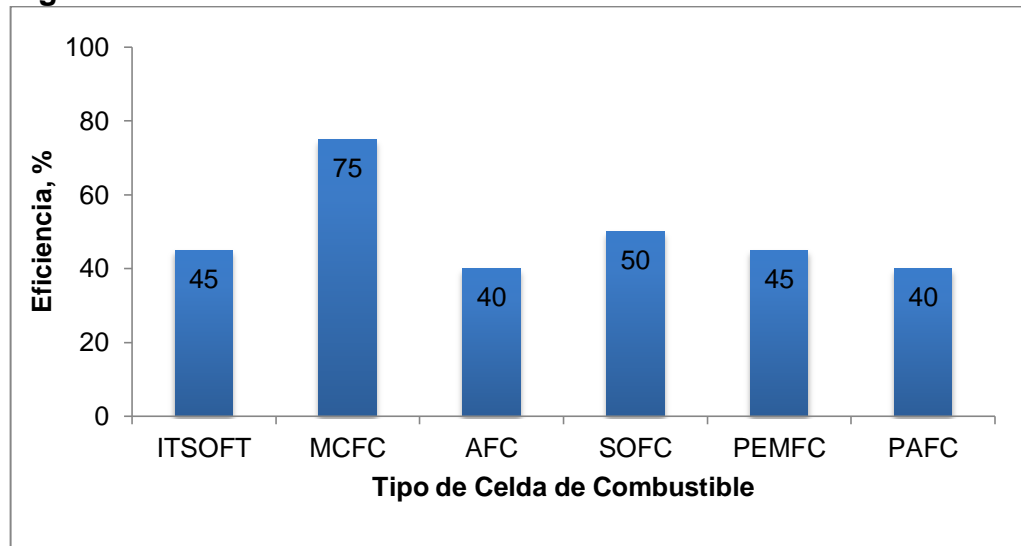
Según Costa *et al.* (2006), la eficiencia global del proceso está entre el 50 y el 60%. Ramírez (2004) compara la eficiencia de distintos tipos de celdas respecto al consumo de combustible (Figura 4); se observa que la eficiencia es relativamente alta, debido a que las reacciones electroquímicas no están sujetas a la segunda ley de la termodinámica ni a las limitaciones del ciclo de Carnot (Mayandía, 2009), ya que no atraviesa por las etapas irreversibles del mismo.

La eficiencia global de la celda se puede calcular con la siguiente ecuación (Navarro, 2008):

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{1.48} \times 100 \quad (\text{Ec.3})$$

Siendo el valor de 1.48 el potencial que la celda suministraría si toda la energía contenida en el hidrógeno se utilizara; μ_f es el coeficiente de uso del combustible, simboliza la parte del combustible que pasa sin ser usado, y V_c el potencial real de la celda.

Figura 4. Eficiencia de diferentes combustibles.



Fuente: Ramírez, 2004

2.1.5 Fundamento teórico del modelado de celdas de combustible.

Costa *et al.* (2006) recopilan ecuaciones que representan el comportamiento eléctrico de las PEMFC. Los parámetros más importantes son la corriente de operación (I_{op}), la temperatura de operación (T_{op}) y el transporte de gases. El modelado matemático se basa en el máximo voltaje que puede producirse en una celda individual (E_0) y las pérdidas de energía en esta; se consideran las pérdidas por los efectos de activación (V_{act}) y concentración (V_{con}), y por resistencias en la celda o resistencias óhmicas (V_{ohm}).

$$V_{op} = E_0 - (V_{act} + V_{con} + V_{ohm}) \quad (\text{Ec.4})$$

El máximo voltaje que puede obtenerse en una PEMFC se calcula por la diferencia en el contenido energético de los reactivos, hidrógeno y oxígeno, y el producto, vapor de agua. Este valor se calcula a partir de la expresión de Nernst:

$$E^{Nernst} = \frac{1}{2F} \left(\Delta G + \Delta S(T_{op} + T_{ref}) + RT_{op} \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \right) \quad (\text{Ec.5})$$

F es la constante de Faraday, ΔG es la energía libre de Gibbs, ΔS es la variación en la entropía de la reacción, R es la constante universal de los gases y P_{H_2} y P_{O_2} las presiones parciales del hidrógeno y oxígeno alimentados al sistema (determinados por las condiciones de la operación). ΔG , ΔS y T_{ref} corresponden a la reacción de producción de agua.

Las pérdidas asociadas a la activación se dan en la etapa inicial de la reacción, cuando la densidad de la corriente es baja. La ecuación de Tafel las cuantifica:

$$V_{act} = \frac{RT_{op}}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j_{op}}{j_0} \right) \quad (\text{Ec.6})$$

α es la transferencia electrónica de la corriente, representa la proporción de energía que se usa en la reacción electroquímica (aproximadamente 0.4 para el cátodo y 1 para el ánodo); n es la relación de moles involucradas en la reacción por molécula de H_2 , su valor típico es 2; j_0 es la densidad de corriente de intercambio en el electrodo, su valor está alrededor de 0.5 A/cm^2 y j_{op} es la densidad de la corriente de operación.

Las pérdidas asociadas a la concentración suceden porque la celda no puede mantener la concentración inicial en los alrededores del electrodo cuando un reactivo se consume en el mismo, este gradiente produce una pérdida de voltaje que se cuantifica así:

$$V_{con} = \frac{RT_{op}}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_{op}}{i_L} \right) \quad (\text{Ec.7})$$

Donde i_L es el valor límite de la corriente en el electrodo. Tiene distintos valores para ánodo y cátodo, dependen de parámetros de construcción como el área de la celda, la forma de los canales en las placas bipolares, tipo de membrana, etc.

Finalmente, las pérdidas óhmicas ocurren por resistencias principalmente de la PEM y de los electrodos al flujo protónico (R_m), y la de las capas de difusión de gases y las placas bipolares al flujo de electrones (R_{cj}). La expresión que las cuantifica es:

$$V_{ohm} = (R_m + R_{cj})i_{op} \quad (\text{Ec.8})$$

2.2 ANTECEDENTES

En 1839, Sir William Grove publicó por primera vez el funcionamiento de una celda con electrodos de platino y ácido como electrolito, se generaba una débil corriente eléctrica partiendo de hidrógeno y oxígeno (Mayandía, 2009). Posteriormente, Nernst introdujo la ley termodinámica que describe el funcionamiento de estos dispositivos. Sin embargo, las celdas de combustible fueron descartadas como fuente de energía principal por problemas en la construcción de electrodos confiables y porque producían cantidades de energía bajas por dispositivo. Además, el impacto de las máquinas de vapor y los motores de combustión interna opacó a las celdas (Mayandía, 2009).

En 1955, la compañía General Electric (GE) se interesó en celdas de combustible con membranas de intercambio iónico como electrolito (Zaidi y Matsura, 2009). Impulsados por la NASA, a mediados de los años 60's, la GE construyó el primer sistema de generación de energía a partir de celdas de combustible. Dichas celdas tenían como membrana un copolímero sulfonado de poliestireno y divinilbenceno (Mishra *et al.*, 2011), pero presentaban problemas de estabilidad, degradación, baja conductividad, entre otros (Zaidi y Matsura, 2009). De esta forma, surgió la necesidad de desarrollar membranas con características apropiadas para el funcionamiento en celdas de combustible.

En 1966 aparecen las membranas Nafion® con propiedades únicas de estabilidad térmica, química y oxidativa, vida útil y conductividad protónica (Zaidi y Matsura, 2009). No obstante, exhiben problemas de operación como baja conductividad, pobre desempeño a bajas humedades y deshidratación a altas temperaturas (Tripathi y Shahi, 2011). Por ello, se han concentrado esfuerzos en buscar un reemplazo eficiente de las membranas disponibles actualmente.

En primera instancia, se planteó la modificación de las membranas Nafion® con tratamientos químicos, aumentando el rendimiento general de las membranas en las celdas (Zaidi y Matsura, 2009). Posteriormente, se propuso la introducción de grupos funcionales que aumentaran la conductividad protónica. Bajo este enfoque se han estudiado muchos materiales con resultados satisfactorios, como las poli(éter-cetonas), las polisulfonas, las poli(sulfuro-cetonas) y las poliimidias (Bose *et al.*, 2011); entre todos estos, el polímero que ha arrojado mejores resultados es la poli(éter-éter-cetona) sulfonada y sus derivados, porque presentan características de permeabilidad al combustible y estabilidad a altas temperaturas excepcionales (Zaidi y Matsura, 2009).

Recientemente, se han desarrollado materiales híbridos de compuestos inorgánicos conductores y materiales poliméricos orgánicos; dichas membranas combinan propiedades de las fases orgánica e inorgánica, afectando positivamente la conductividad protónica, estabilidad y retención de agua. Además, los costos de producción son menores a los de las membranas Nafion® (Mishra *et al.*, 2011).

2.3 ESTADO DEL ARTE

La investigación en este campo surgió debido a la necesidad de obtener una membrana de intercambio protónico más económica y sin los problemas operativos de las membranas comerciales. A continuación se realizará una breve revisión de los hallazgos científicos más recientes respectivos a la preparación de membranas de intercambio protónico.

Uno de los enfoques en la preparación de membranas de intercambio protónico consiste en agregar grupos funcionales que faciliten el intercambio de protones en las cadenas principales de polímeros hidrocarbonados; el método más empleado

para este fin es la introducción de grupos sulfónicos (SO_3H^-), tradicionalmente conocido como sulfonación.

Así, Hu *et al.* (2009) realizaron la sulfonación de una poliimida obtenida a partir del 2,2'-bis(4-sulfofenil)-4,4-oxidianilina y encontraron que, comparadas con otras poliimidadas, las membranas preparadas exhiben mayor solubilidad y estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad protónica comparable a la de las membranas Nafion® 112. Además, al aumentar la temperatura incrementan la retención de agua y la conductividad protónica. Sin embargo, las membranas mostraron baja estabilidad en agua a altas temperaturas y una gran dependencia a la humedad relativa.

Análogamente, Park *et al.* (2011) sometieron la poli(arilen-éter-cetona) a sulfonación, y posteriormente se indujo el entrecruzamiento en las cadenas del material polimérico para aumentar la estabilidad de la membrana. De esta manera se sintetizaron membranas que presentaron mayor retención de agua, mayor estabilidad dimensional y mejor rendimiento en las celdas de combustible a altas temperaturas y baja humedad relativa. La conductividad protónica observada también es comparable con la de las membranas Nafion® 112, aunque ésta disminuye a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento, debido a la baja capacidad de retención de agua de este tipo de membranas. Por otra parte, se encontró que dichas membranas presentan un comportamiento deficiente en la operación en celdas de combustible a 80 °C.

Otro método de preparación de membranas de intercambio protónico es la dispersión de sólidos inorgánicos conductores de protones en el seno del material polimérico. Para ello se han empleado diversos tipos de carga, dentro de las cuales se destacan el dióxido de titanio, el dióxido de silicio y los fosfatos metálicos laminares, entre otros.

La introducción de dióxido de titanio debe ser cuidadosa, puesto que a altas concentraciones se disminuye notablemente la conductividad protónica, como lo evidenciaron los experimentos de Jian-Hua *et al.* (2008). Los autores introdujeron dióxido de titanio en membranas Nafion® 112, 115 y 1135, en las que se evidenció una distribución uniforme de las partículas inorgánicas además de una mejora en la retención de agua. No obstante, la introducción de dióxido de titanio condujo a la disminución de la difusión del combustible en la celda, lo que afectó directamente su eficiencia.

Por otra parte, introducir dióxido de silicio da como resultado membranas más fuertes para el uso en celdas de combustible. Yang *et al.* (2008) probaron introducir dicha carga inorgánica en un polímero basado en poli(etilen-imina), obteniendo membranas más resistentes y con una buena conductividad protónica, especialmente cuando se trabaja a alta temperatura y humedad relativa, pero con propiedades mecánicas disminuidas respecto a las membranas Nafion® 117.

Un último enfoque en la preparación de membranas de intercambio protónico es la combinación de los dos métodos anteriores: introducir grupos funcionales a la cadena hidrocarbonada de materiales poliméricos, y adicionar material inorgánico conductor a los mismos. Con este método se producen las membranas conocidas como “híbridas”.

Una técnica de preparación bajo este enfoque es la sulfonación y posterior adición de fosfato de boro a la estructura polimérica. Liang *et al.*, (2008) introdujeron dicha carga inorgánica a la poli(ftalazinona-éter-nitril-cetona) sulfonada, obteniendo membranas con muy buenas propiedades de laminación y elevada estabilidad térmica y dimensional. En las membranas preparadas de esta manera se evidenció que el mayor contenido de fosfato de boro aumenta la retención de agua y la conductividad protónica, sin ser esta superior a la presentada por la membrana Nafion® 117.

Estos resultados se vieron respaldados con la investigación de Wen *et al.* (2009) quienes sulfonaron y agregaron fosfato de boro a la poli(éter-sulfona). De esta forma, prepararon membranas con mayores estabilidad térmica y capacidad de retención de agua a altas temperaturas (principalmente mayores a 60 °C). Asimismo, el mayor contenido de fosfato de boro mejoró notablemente la retención de agua, la estabilidad oxidativa, la conductividad protónica (que continúa siendo menor a la membrana Nafion® 112) y las propiedades mecánicas, lo que se evidencia en un desempeño más estable. Sin embargo esta investigación comprobó que el contenido de fosfato de boro también debe ser controlado ya que a concentraciones superiores a 30% las membranas presentaron problemas de hinchamiento.

Otra técnica empleada en la fabricación de membranas híbridas es la sulfonación de materiales poliméricos acompañada de la posterior adición de compuestos derivados del silicio. Utilizando esta metodología, So *et al.* (2011) introdujeron silicatos funcionalizados a la poli(arilen-éter-cetona) sulfonada y se evidenció que la presencia de silicatos mejora la estabilidad dimensional y la conductividad protónica, así como también disminuye la difusión de hidrógeno del ánodo al cátodo, aumentando la eficiencia en la operación en la celda. Nuevamente se encontró que debía regularse la concentración del silicato, puesto que el exceso de éste componente disminuye considerablemente la retención de agua.

Estas técnicas de sulfonación y adición de carga no son las únicas válidas dentro de la preparación de membranas híbridas. Por ejemplo, Şengül *et al.* (2009) realizaron la sulfonación de la poli(éter-éter-cetona) y posteriormente agregaron zeolitas beta al seno del polímero. Adicionalmente, se mezcló el polímero modificado con poli(éter-sulfona), previamente sulfonado, en diferentes proporciones para aumentar su estabilidad térmica e hidrolítica. Se comprobó que un pequeño porcentaje de poli(éter-sulfona) en el sistema poli(éter-éter-cetona) con zeolita beta, produce una mayor retención de agua además de una

conductividad protónica comparable a la de las membranas Nafion® 112. A pesar de estos buenos resultados, se presentaron inconvenientes operativos a temperaturas superiores a 60 °C: la excesiva retención de agua produce problemas de hinchamiento, limitando la operación de la celda en general.

Otra forma de obtener membranas híbridas es introduciendo grupos funcionales como el dihidrogenofosfato (PO_3H_2^-). González y Vargas (2011) realizaron la funcionalización del poli(vinil-alcohol) utilizando H_3PO_4 , y posteriormente agregaron dióxido de titanio al polímero modificado. De esta forma se obtuvieron membranas con una buena capacidad de retención de agua, la cual aumenta con el contenido de dióxido de titanio. Por otra parte, el incremento de temperatura no es favorable para este tipo de sistemas puesto que conlleva a la disminución de la conductividad protónica y la capacidad de retención de agua.

Los anteriores hallazgos ponen en evidencia la efectividad de los diversos tratamientos de modificación a las membranas de intercambio protónico, pero al mismo tiempo dejan claro que existen muchos problemas tecnológicos por solucionar, por lo que preparar membranas de intercambio protónico eficientes física, mecánica y químicamente es aún un reto para la comunidad científica.

3. METODOLOGÍA

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El presente proyecto de grado constituye una investigación cuantitativa de tipo experimental. Para cumplir con los objetivos planteados se realizaron una serie de experimentos, introduciendo grupos sulfónicos y adicionando dióxido de titanio al copolímero de vinil acetato y éster acrílico; posteriormente, a través de pruebas de caracterización, se pudo establecer la influencia de los factores mencionados sobre el desempeño de la membrana en la conducción protónica.

3.2 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

3.2.1 Fuentes de información primarias.

En esta investigación, las fuentes de información primarias son los resultados de los experimentos que se llevaron a cabo en el Laboratorio de Transferencia de Masa del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena. Dichos experimentos permitieron cuantificar el desempeño de los distintos tipos de membrana de intercambio protónico preparados, desde el punto de vista mecánico y fisicoquímico. Adicionalmente, los resultados de conductividad protónica se obtuvieron de los experimentos realizados en el equipo de impedancia del Programa de Química de la Universidad del Quindío. A partir del análisis de estos resultados, fue posible establecer el desempeño de la membrana preparada en la conducción de protones.

3.2.2 Fuentes de información secundarias.

Las fuentes de información secundarias son mayormente artículos obtenidos de las bases de datos Science Direct, EBSCOhost, Springer Link y Wiley Online Library. De ellos se obtuvo información concreta, actual y confiable acerca de los métodos de preparación de membranas de intercambio protónico, así como también de las técnicas de caracterización de dichas membranas. Con esta información fue posible plantear el procedimiento experimental seguido en la investigación.

Adicionalmente, se consideran como fuentes secundarias el material bibliográfico cedido en calidad de préstamo por la Biblioteca de Ciencias Económicas e Ingeniería de la Universidad de Cartagena; en éstos se realizaron consultas relacionadas con el diseño experimental y el análisis de datos experimentales.

3.3 VARIABLES

Debido a la naturaleza experimental del proyecto, es importante definir las variables relacionadas con la investigación, para poder establecer posteriores relaciones entre las mismas y finalmente determinar el tipo de membrana con mayor potencial en la producción de energía en celdas de combustible.

3.3.1 Variables independientes.

Las variables a manipular dentro del marco de la investigación son el grado de sulfonación y la concentración del dióxido de titanio del copolímero entre vinil acetato y éster acrílico.

El grado de sulfonación está directamente relacionado con el tiempo de reacción, de manera que esta variable independiente se manipula cuando se fija el tiempo de sulfonación. Por su parte, la concentración del dióxido de titanio se establece al momento de adicionar la cantidad deseada de dicho compuesto al copolímero.

3.3.2 Variables dependientes.

Las variables dependientes analizadas en esta investigación son aquellas que cuantifican el desempeño de la membrana de intercambio protónico, como resultado de la manipulación de las variables independientes.

Desde el punto de vista mecánico, la variable dependiente es el módulo de Young. Este valor se conoció a partir de las pruebas realizadas en la maquina universal de ensayos EZ-S de Shimadzu (alcance corto), ubicado en el Laboratorio del Programa de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Cartagena.

Por otra parte, las variables fisicoquímicas dependientes son la capacidad de intercambio iónico, la capacidad de retención de agua y la estabilidad oxidativa. La capacidad de intercambio iónico se conoce a partir de un método de titulación, mientras que la capacidad de retención de agua se determina midiendo la diferencia de peso de las membranas secas y húmedas, luego de ser sumergidas en agua destilada. La estabilidad oxidativa se determina monitoreando el peso de las membranas al sumergirlas en una solución altamente oxidante por un período de tiempo dado.

Finalmente, la variable electroquímica dependiente es la conductividad protónica de la membrana fabricada. Esta se estimó a partir de pruebas realizadas con un equipo de medición de impedancia referencia HIOKI 3532-50, ubicado en la Universidad del Quindío.

3.3.3 Variables intervinientes.

Las variables intervinientes dentro del proceso son la temperatura, la velocidad de agitación en la reacción de sulfonación, y la velocidad de agitación en la dispersión del dióxido de titanio en el seno del copolímero. Estas variables, aunque pueden influenciar el resultado de las variables dependientes, se mantendrán en valores constantes para estudiar el efecto de las variables independientes mencionadas.

Tabla 2. Operacionalización de las variables.

TIPO DE VARIABLE	VARIABLE	DEFINICIÓN	UNIDADES
Independiente	Grado de sulfonación	Adición de grupos SO_3H^- al copolímero; se cuantifica por el tiempo de sulfonación	h
	Concentración de dióxido de titanio	Cantidad del dióxido de titanio disperso en el seno del copolímero	% (peso/peso)
Dependiente	Módulo de Young	Comportamiento de la membrana según la dirección en que se le aplique una fuerza	MPa
	Capacidad de intercambio iónico	Cantidad de grupos SO_3H^- en el seno del polímero, que permiten el intercambio de H^+	meq de $-\text{SO}_3\text{H}/\text{g}$ de polímero
	Capacidad de retención de agua	Cantidad máxima de agua que puede retener la membrana	% (peso/peso)
	Estabilidad oxidativa	Resistencia a los procesos de oxidación por radicales $\text{OH}\cdot$ en la membrana	% (peso/peso)
	Conductividad protónica	Facilidad que ofrece el material al paso de protones; estima la resistencia al paso de electrones	S/cm
Interviniente	Temperatura en la sulfonación	Temperatura que permite el inicio de la reacción de sulfonación	$^{\circ}\text{C}$
	Agitación en la sulfonación	Velocidad de agitación, permite que mayor cantidad de polímero reaccione	rpm
	Agitación en la dispersión de la carga	Velocidad de agitación, de dispersión del TiO_2 en la solución polimérica	rpm

Fuente: Los autores.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se realizaron 4 corridas, utilizando el diseño experimental factorial 2^2 . Los dos factores son: grado de sulfonación (A) y grado de carga con dióxido de titanio (B). Los respectivos factores y niveles se detallan en la Tabla 3. La Tabla 4 especifica cada corrida. Las variables dependientes a estudiar son la capacidad de retención de agua y la capacidad de intercambio iónico.

Tabla 3. Diseño Experimental: Factores y niveles.

	A	B
-	No sulfonación	No dióxido de titanio
+	Con sulfonación	7.5% dióxido de titanio

Fuente: Los autores.

Tabla 4. Diseño Experimental: Condiciones y orden de las corridas.

Corrida	A	B	Etiquetas
1	-	-	Sin modificar
2	+	-	Cargada
3	-	+	Sulfonada
4	+	+	Sulfonada-cargada

Fuente: Los autores.

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El copolímero PVAc-EA fue sometido a dos procesos de modificación, para su aplicación como agente de intercambio protónico, a saber: introducción de grupos sulfónicos a partir de la reacción de sulfonación y adición de carga inorgánica (dióxido de titanio). La reacción de sulfonación puede realizarse en fase homogénea o heterogénea; en etapas iniciales de la investigación se efectuaron pruebas correspondientes a la reacción homogénea, sin embargo se presentaron

inconvenientes en la disolución del copolímero sulfonado por lo que se decidió adoptar la reacción heterogénea (Ver Anexo A).

De esta forma, el proceso general de preparación de las membranas consistió en la introducción de la carga inorgánica (dióxido de titanio) al copolímero, seguido de la preparación de las membranas en forma de láminas y posterior sulfonación de las mismas a través de la reacción heterogénea. Seguidamente, se midieron las propiedades de las membranas preparadas y en base a estos resultados se escogió un tipo de membrana para evaluar su conductividad protónica.

3.5.1 Preparación de las membranas

3.5.1.1 Copolímero sin modificar

Se fabricaron membranas sin modificar, para la comparación de propiedades y evaluación del efecto de las modificaciones a las otras membranas. Se preparó una solución del copolímero de Vinil Acetato – Ester Acrílico (PVAc-EA) sin modificar mediante la disolución de 10 g del mismo en 100 ml de agua destilada; esta solución fue sometida a agitación durante 30 minutos para la correcta dispersión del material polimérico.

3.5.1.2 Copolímero cargado con dióxido de titanio

Una solución de carga fue preparada para la fabricación de membranas cargadas, de la siguiente forma: A 100 ml de agua destilada se le agregan 0.81 g de dióxido de titanio; se agita durante 15 minutos.

Posteriormente, se disolvieron 10 g del copolímero en la solución de carga preparada y ésta sometió a agitación durante 30 minutos para asegurar la completa disolución de la mezcla.

3.5.1.3 Formación de películas

En esta etapa, se forman las películas que sirven como membranas de intercambio protónico, a través de la evaporación del disolvente empleado (agua) a temperatura ambiente. Los dos tipos de soluciones preparadas (sin modificar y cargadas) se trasladan a cajas de Petri, adicionando 25 ml de solución en cada una de ellas; posteriormente dichos recipientes se colocan en una superficie nivelada y se dejan allí durante 7 días, para permitir la evaporación completa del disolvente.

Las películas formadas se retiraron de las cajas de Petri agregando agua destilada para evitar desgarres y facilitar el proceso de extracción, procurando siempre que la película se encontrara lo más extendida posible.

3.5.1.4 Sulfonación de las membranas preparadas

Se aplicó un método de sulfonación heterogénea, en el cual las membranas preparadas en forma de láminas se sumergieron en el agente sulfonante (sulfato de acetilo) durante 3 horas; posteriormente las membranas fueron removidas de la solución y se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado. Este procedimiento se aplicó a las membranas sin modificar y a las membranas cargadas con dióxido de titanio, dando como resultado membranas sulfonadas y membranas sulfonadas-cargadas.

La sulfonación se llevó a cabo en lotes de cuatro membranas de un mismo tipo; para cada lote fue necesario el uso de 800 ml de agente sulfonante. El sulfato de acetilo fue preparado mediante la reacción de anhídrido acético con ácido sulfúrico en proporción molar [1.5:1]: a 800 ml de agua destilada se le agregaron 37.84 ml de anhídrido acético, se esperó 10 minutos y se agregaron 24.12 ml de ácido sulfúrico. La anterior reacción se debió realizar en un baño de hielo, para prevenir la descomposición de la mezcla.

Las membranas fueron sumergidas previamente en agua destilada durante 24 horas, para que se produjera el hinchamiento de la membrana, abriendo canales en la red elastomérica de la misma, que permitieran una mayor movilidad del agente sulfonante y garantizara la inclusión de los grupos SO_3H^- . En otras investigaciones los resultados han demostrado una relación directa entre el grado de hinchamiento y la concentración de los grupos sulfónicos (Barroso-Bujans et al., 2008).

3.5.2 Caracterización de las membranas y determinación de propiedades.

3.5.2.1 Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua en las membranas de intercambio protónico es muy importante ya que el intercambio iónico requiere una gran cantidad de agua para la coordinación de los protones a medida que éstos se van moviendo a través de la membrana (Fernández, 2008). Para estimar esta propiedad se tomó una muestra seca de la membrana preparada de dimensiones 1 cm x 2 cm (Park *et al.*, 2012), se pesó y se sumergió en agua destilada por 24 horas, posteriormente se remueve el agua excedente con papel absorbente y se pesa la muestra húmeda (Shahi, 2007). La capacidad de retención de agua se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Agua Retenida} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad (\text{Ec.9})$$

Donde W_h es el peso de la muestra húmeda y W_s es el peso de la muestra seca.

3.5.2.2 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico se define como la cantidad de grupos de intercambio iónico (medidos en mili-equivalentes) existentes en 1 gramo de membrana seca, la cual se mide a partir de un método de titulación clásico. Para ello, las membranas ya convertidas en su forma protónica se sumergieron en una solución 1M de NaCl durante 24 h, para realizar el intercambio de los protones H^+ por los iones Na^+ . Luego, la solución con los protones H^+ liberados fue titulada con una solución 0.01 M de NaOH, usando fenolftaleína como indicador (Wang *et al.*, 2011). La capacidad de intercambio protónico se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$IEC \text{ (mequiv./g de muestra seca)} = \frac{V \times M}{W} \quad (\text{Ec.10})$$

Donde V es el volumen de la solución valorante agregado al llegar al punto de equilibrio, M es la concentración de la solución valorante y W es el peso de la muestra seca.

Para convertir las muestras secas en su forma protónica, estas fueron sumergidas en una solución 1M de HCl durante 24 horas. Finalmente, las membranas se lavan con agua destilada para eliminar los excesos de ácido en la superficie de la muestra, monitoreando constantemente el pH de las aguas de lavado (Balster *et al.*, 2005).

3.5.2.3 Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de la membrana polimérica, como esfuerzo máximo, deformación máxima y módulo de Young, se determinaron de acuerdo a la norma NTC 942, la cual es idéntica a la ASTM D882. Esta prueba se realizó en la maquina universal de ensayos EZ-S de Shimadzu (alcance corto), ubicado en el Laboratorio del Programa de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Cartagena.

Este equipo pudo ser utilizado debido a que la velocidad de separación de mordazas máxima a la que trabaja es de 1000 mm/min, que es el doble de la velocidad máxima que establece la NTC 942 para realizar las pruebas de esfuerzo – deformación (cuando las deformaciones superan el 100%).

3.5.2.4 Estabilidad oxidativa

Durante la operación de las celdas de combustible, se pueden producir especies radicales del tipo HO· y HOO·, debido a difusión del combustible a través de la membrana y a la reducción incompleta del oxígeno. Estos radicales causan la degradación de la membrana polimérica, por lo cual es importante medir la estabilidad de la membrana preparada frente a la oxidación (Peinemann y Pereira-Nunes, 2008). Esta se caracterizó midiendo el cambio en el peso de una muestra de membrana, cuando ésta se sumerge en una solución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno (Fu et al., 2008). Las membranas se sacaron de la solución en períodos de tiempo determinados (24 h), se secaron superficialmente con papel absorbente y se pesó, posteriormente se devolvió la membrana a la solución.

3.5.2.5 Espectroscopia infrarroja

La Espectroscopia Infrarroja (IR) es una técnica analítica que permite conocer los principales grupos funcionales presentes en la estructura de un compuesto a partir del espectro de absorción del mismo, el cual se obtiene al someterlo a radiación infrarroja en el espectrofotómetro. Cuando la energía que incide sobre una molécula es de igual valor que la energía de vibración de la misma, se produce una absorción de dicha energía incidente, que origina un descenso en el porcentaje de transmitancia, (diferencia entre cantidad de energía incidente y cantidad de energía transmitida por la molécula estudiada). Al graficar los valores de longitud de onda vs el porcentaje de la transmitancia, se obtiene el espectro infrarrojo del compuesto, en donde se apreciarán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda, ocasionadas por las distintas energías de vibración de las moléculas y grupos funcionales presentes en el compuesto (Morrison y Boyd, 1998).

En este caso, se usó un espectrofotómetro de transformada de Fourier de referencia Nicolet 6700, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Cartagena, el cual tiene un rango de medición de longitud de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} .

3.5.3 Determinación de la conductividad protónica

La conductividad protónica de las membranas es un parámetro fundamental que permite estudiar su viabilidad como agentes de intercambio protónico en celdas de combustible; está asociado a la movilidad de los protones dentro de la membrana polimérica. Este parámetro determina la eficiencia de la celda, ya que se relaciona de manera directa con la caída de voltaje a través de la membrana, atribuible a la resistencia interna que presenta este tipo de membranas (Navarro, 2008).

Diversas técnicas se plantean como alternativas para medir la conductividad protónica, tales como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), la interrupción de corriente y la resonancia magnética nuclear, sin embargo, la más aplicada es la primera ya que plantea una forma directa y menos complicada para la evaluación de las propiedades eléctricas de la membrana (Yuan *et al.*, 2012).

La conductividad protónica se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Qian *et al.*, 2001):

$$\delta = \frac{1}{R_b} \frac{d}{S} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde δ es conductividad protónica, d es el espesor de la película, S es el área de los electrodos en contacto con la membrana de intercambio protónico y R_b es la resistencia de la membrana, la cual se contabiliza como una resistencia óhmica que disminuye el voltaje de operación de la celda, y consecuentemente su eficiencia (Ver sección 2.1.5).

La espectroscopia de impedancia electroquímica permite obtener la resistencia iónica de la membrana de manera directa, usando una celda de prueba en la que el electrolito polimérico se inserta entre un par de electrodos de contacto (bloques hechos de platino, plata u otro metal conductor) a los cuales se les aplica un potencial alternante llevando a cabo las mediciones de impedancia a diferentes frecuencias.

Del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, se obtiene el módulo de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (φ), a partir de los cuales se puede encontrar el componente real de la impedancia total (Z') y el componente imaginario de la impedancia total (Z''), a través de las siguientes fórmulas (Mendoza *et al.*, 2007):

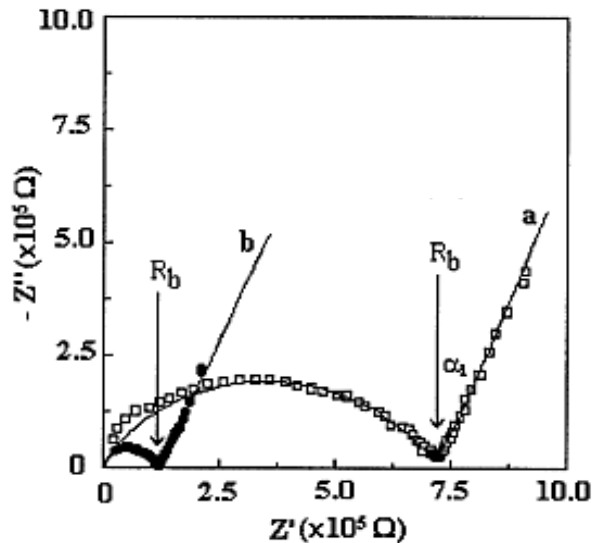
$$Z' = |Z| \cos(\varphi) \quad (\text{Ec. 12})$$

$$Z'' = |Z|\cos(\varphi) \quad (\text{Ec. 13})$$

Los datos obtenidos se representan gráficamente en términos reales versus imaginarios, mediante un diagrama de impedancia de Nyquist (Wan *et al.*, 2006).

Existen numerosas maneras de estimar la resistencia de la membrana a partir de la información del diagrama de Nyquist (Qian *et al.*, 2001). La forma teórica consiste en comparar la gráfica que se obtiene experimentalmente con una producida por un circuito equivalente hecho de un capacitor en serie con un capacitor y una resistencia en derivación. Este análisis ofrece resultados muy precisos, sin embargo es complejo y demanda un conocimiento profundo en el tema, es por eso que diversos autores han recurrido a un análisis más sencillo en el cual se obtiene el parámetro R_b directamente del diagrama de Nyquist, el cual, para materiales poliméricos, consiste típicamente de un semicírculo seguido por un pico. La intersección entre el final del semicírculo y el comienzo de la línea recta, coincide con R_b (Figura 5).

Figura 5 . Ejemplo del diagrama de Nyquist.



Fuente: Yuang *et al.*, 2010.

Este método presenta muy buenos resultados, perfilándose como un método directo y conveniente para el presente proyecto de investigación (Qian *et al.*, 2001).

Para la determinación de la conductividad, se escogió el tipo de membrana que presentó las mejores propiedades de acuerdo a los resultados de las pruebas de caracterización (sección 4.2). Se utilizó un equipo de medición de impedancia de referencia HIOKI 3532-50 ubicado en el Programa de Química de la Universidad del Quindío. La medida de la impedancia se realiza en el modo de corriente alterna, en el rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz; las muestras analizadas tienen una dimensión de 0.5 cm x 0.5 cm. Este estudio se realizó en base seca, es decir, las membranas no fueron hidratadas previamente a la medición, debido a que el procedimiento del análisis de espectroscopia de impedancia en la Universidad del Quindío lo establece de esta forma.

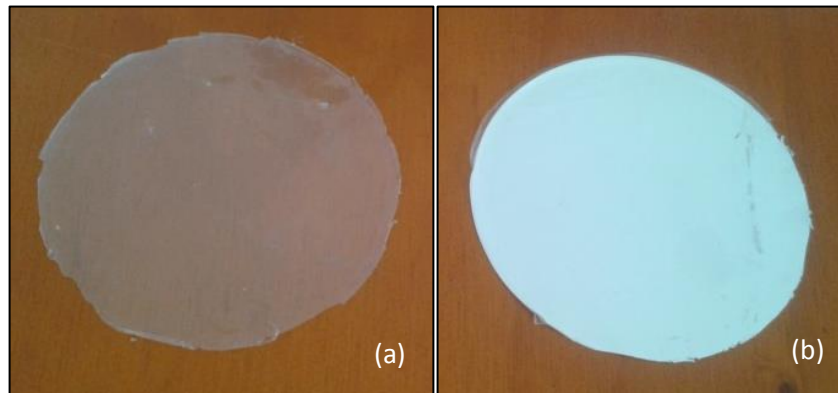
El resultado de conductividad protónica de la membrana fabricada se comparó con los valores reportados en la literatura de la conductividad protónica de la membrana comercial Nafion®, medida bajo condiciones similares, y el resultado de la comparación permite determinar el desempeño relativo de la membrana en términos de operación en una celda de combustible.

4. RESULTADOS

4.1 MODIFICACIÓN DEL COPOLÍMERO Y PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

Las membranas sin sulfonar, cargadas y sin cargar, fueron preparadas de acuerdo al procedimiento establecido en la sección 3.5.1; estas se muestran en la Figura 6.

Figura 6. Membranas sin sulfonar.



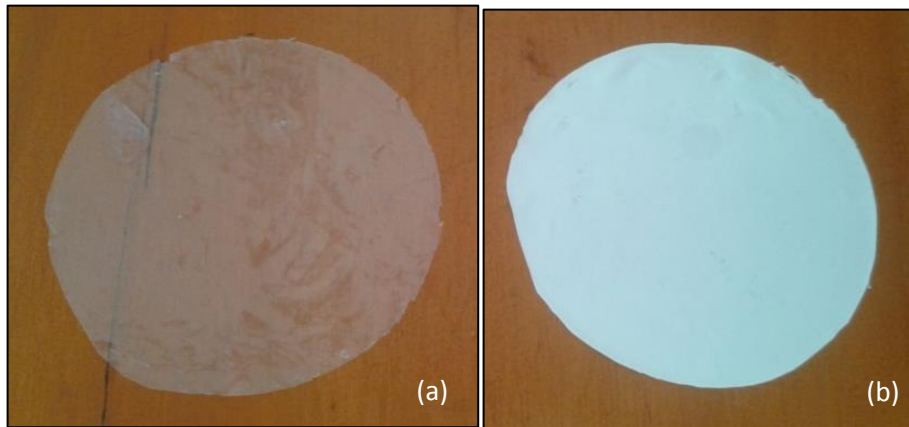
Fuente: Los autores. (a) Membrana sin modificar, (b) Membrana cargada.

Por su parte, las membranas sulfonadas (cargadas y sin cargar) fueron preparadas por el método de sulfonación heterogénea planteado en la sección 3.5.1.4. Como se mencionó anteriormente, en etapas iniciales de la investigación, la sulfonación se realizó antes de la preparación de las membranas en forma de láminas, para posteriormente disolver el producto sulfonado en tolueno; sin embargo, después de probar distintas condiciones de disolución se demostró que el polímero sulfonado no puede ser disuelto por solventes comunes. Lo anterior sucede porque el polivinil acetato tiende a hidrolizarse parcialmente, tanto en ambientes alcalinos como ácidos, produciéndose polivinil alcohol (Ramírez, 2002), el cual tiene grupos OH^- pendientes que inducen a fuerzas intermoleculares

fuertes y dificultan la disolución del material polimérico. Las diferentes alternativas de sulfonación probadas antes de establecer el método de sulfonación heterogénea se discuten en el Anexo A.

La Figura 7 muestra las membranas formadas por el método de sulfonación heterogénea, que permitió obtener muestras que no se rompieron ni se degradaron.

Figura 7. Membranas sulfonadas.



Fuente: Los autores. (a) Membrana sulfonada, (b) membrana sulfonada-cargada.

Por la apariencia de las membranas preparadas se puede concluir preliminarmente que los procedimientos de preparación indujeron cambios en el material polimérico. Las membranas cargadas dejan de ser translúcidas y adquieren una tonalidad blanca, característica del dióxido de titanio, lo que es un indicador de la incorporación del material en el seno del copolímero. Por su parte, las membranas sulfonadas se adhieren con mayor facilidad a la superficie en la que se encuentre.

Estos cambios sugieren modificaciones en la estructura original del copolímero, a causa de los tratamientos químicos aplicados.

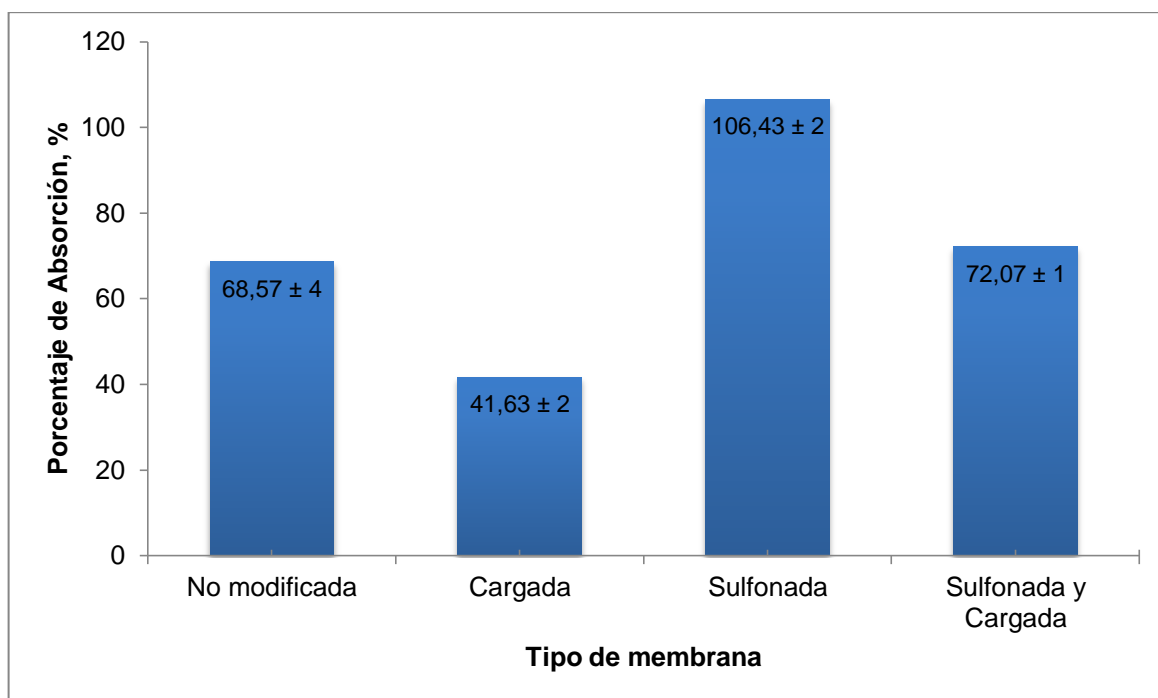
4.2 CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES

La introducción de grupos sulfónicos (SO_3H^-) y dióxido de titanio (TiO_2), tienen un importante efecto en las propiedades de las membranas, afectando sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. A continuación se especifica el efecto de las modificaciones de acuerdo a las pruebas de caracterización aplicadas a cada tipo de membrana.

4.2.1 Capacidad de retención de agua.

Se determinó la capacidad de retención de agua, aplicando el procedimiento expuesto en la sección 3.5.4.1, a tres muestras por cada tipo de membrana. Los resultados se muestran en la Figura 8.

Figura 8. Resultados de la prueba de capacidad de retención de agua.



Fuente: Los autores.

La Figura 8 muestra que la mayor retención de agua la presentan las membranas sulfonadas. Esto indica un cambio en la estructura del copolímero debido a la reacción de sulfonación, la cual introduce grupos SO_3H^- en el seno del mismo que facilitan la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, causando la mayor retención de dicho componente (Navarro *et al.*, 2007).

Está demostrado que en los materiales poliméricos con grupos sulfónicos existe una separación de microfases entre regiones hidrofílicas e hidrofóbicas (Dai *et al.*, 2007). Generalmente la región hidrofóbica está constituida por la cadena principal del polímero, pero en este caso la presencia del polivinil acetato, altamente hidrofílico, indica que dicha cadena tiene una marcada tendencia a la adsorción de agua, lo que se confirma con la alta retención que muestran las membranas del copolímero sin modificar (68.57%); de éste modo, las regiones hidrofóbicas estarían a cargo exclusivamente de los grupos de éster acrílico en el copolímero. Por otra parte, los grupos sulfónicos en el seno del polímero tienden a agruparse para formar aglomeraciones iónicas, denominadas comúnmente “clusters”. Estos, al ser de naturaleza polar, constituyen un buen porcentaje de la región hidrofílica y contribuyen en la adsorción de agua de las membranas (Dai *et al.*, 2007). Lo anterior se ve confirmado en el aumento del 55.21% de la capacidad de retención de agua de las membranas cuando éstas se someten al tratamiento de sulfonación. Este aumento concuerda con lo reportado por Zaidi (2003), quien al sulfonar poli(éter – éter – cetona) encontró que la capacidad de retención de agua en las membranas sulfonadas varía linealmente hasta llegar a un incremento del 65% con respecto al copolímero no sulfonado.

Por el contrario, la adición de partículas de dióxido de titanio disminuye drásticamente la capacidad de retención de agua del copolímero, siendo dicha reducción del 39.29% para las membranas sin modificar y 32.28% para las membranas sulfonadas. Este puede parecer un resultado contradictorio, debido a que las partículas de TiO_2 tienen un fuerte carácter hidrofílico (Zhang *et al.*, 2009),

sin embargo deben considerarse otros factores que también son relevantes a la hora de evaluar la capacidad de retención de agua en membrana con materiales inorgánicos. De acuerdo a lo reportado por (Jian-hua *et al.*, 2008), la introducción de TiO_2 en las membranas conduce a una mayor retención de agua solo si el tamaño de las partículas de dicho material coincide con el tamaño de poro de la membrana, de lo contrario su desempeño se ve seriamente afectado ya que al no encajar en la red polimérica, el TiO_2 pasa a ser netamente un relleno cerámico, el cual reduce el volumen libre de la membrana y disminuye su capacidad de hinchamiento (Devrim *et al.*, 2009). Esta pudo haber sido la razón principal de la disminución de la retención de agua en aquellas membranas con dióxido de titanio en su interior. De hecho, muchos de las investigaciones relacionadas con la carga de las membranas con TiO_2 trabajan con nanopartículas, por lo cual se recomienda para posteriores estudios darle un tratamiento al material cerámico que garantice el tamaño adecuado de partícula.

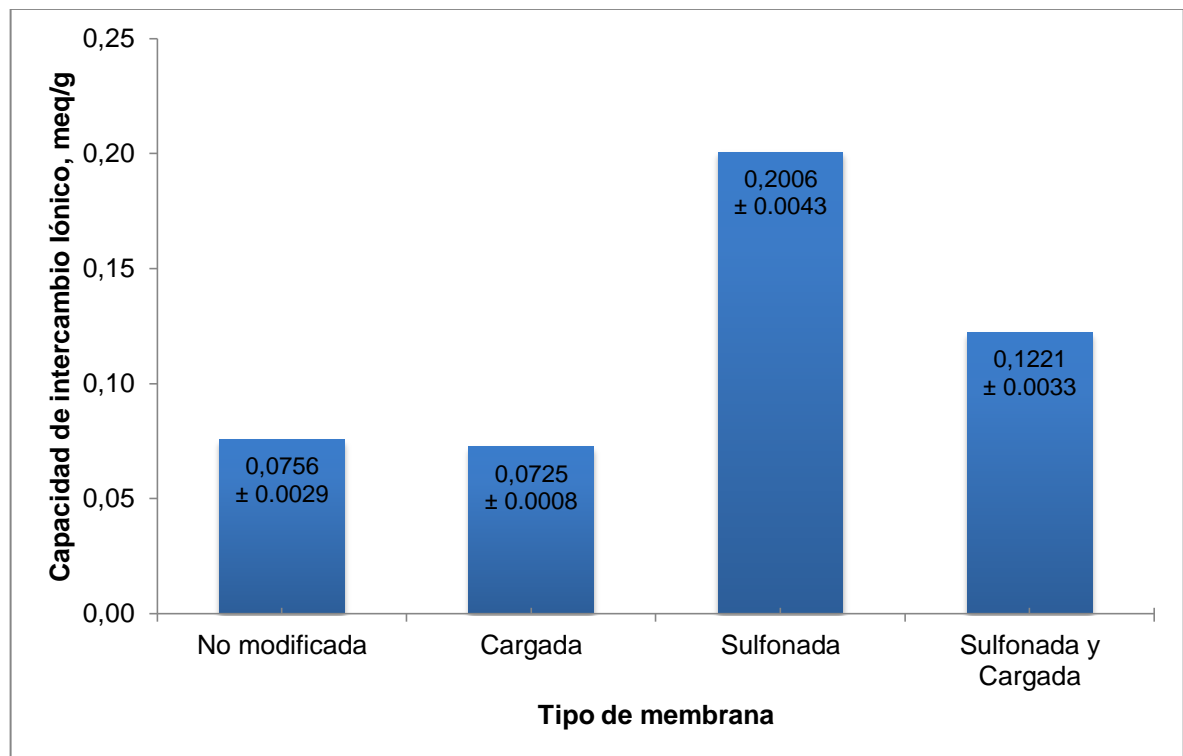
En el caso específico de las membranas sulfonadas-cargadas, la disminución en la capacidad de retención de agua sugiere que la interacción entre el TiO_2 y los grupos sulfónicos no es la más apropiada. De acuerdo a lo consultado, el porcentaje de TiO_2 óptimo en una membrana varía con el material polimérico que se esté trabajando, ya que después de cierto nivel de saturación el rendimiento de la membrana disminuye. Como consecuencia de la saturación de dióxido de titanio, los “clusters” de grupos sulfónicos se ven bloqueados por el material cerámico, de modo que la región hidrofílica disminuye y consecuentemente disminuye la capacidad de retención de agua (Amjadi *et al.*, 2010). Teniendo en cuenta que este tipo de modificación al copolímero no había sido reportada en la literatura, no se tuvo un valor de concentración óptima para el inicio de los experimentos, por lo que hay una alta probabilidad de que el 7.5% de TiO_2 que se propuso inicialmente como porcentaje de carga inorgánica no sea el apropiado. Esto, en adición la incompatibilidad respecto al tamaño de partícula serían las

causas principales para la disminución drástica en la capacidad de retención de agua que se aprecia en la figura en discusión.

4.2.2 Capacidad de intercambio iónico.

Se determinó la capacidad de intercambio iónico aplicando el procedimiento expuesto en la sección 3.5.4.2, a tres muestras por cada tipo de membrana. Los resultados se muestran en la Figura 9.

Figura 9. Resultados de la prueba de capacidad de intercambio iónico.



Fuente: Los autores.

El mayor intercambio iónico se presenta en la membrana sulfonada, la cual exhibe un aumento del 165.35% en dicho parámetro, con respecto a la membrana sin modificar. Lo anterior concuerda con Zaidi (2003) quien concluyó de la sulfonación

de poliéter – éter cetona, que la capacidad de intercambio aumenta continuamente con el tiempo de sulfonación. Adicionalmente, Dai *et al.* (2007) reportan que la capacidad de intercambio iónico de las membranas sulfonadas puede aumentar hasta en un 200% con respecto a las membranas sin sulfonar.

El incremento en la capacidad de intercambio iónico de las membranas sulfonadas se ve justificado debido al aumento de sitios disponibles para la conducción de protones en la red polimérica que supone la presencia de los grupos sulfónicos en la misma (Park *et al.*, 2011). Además, la capacidad de intercambio iónico está profundamente ligada con la capacidad de retención que presente la membrana, debido a los métodos de migración protónica que se presentan en las membranas de intercambio, los cuales son principalmente el mecanismo de Grotthuss y el mecanismo vehicular. En el mecanismo de Grotthuss, los protones “saltan” desde un sitio donador de H^+ a cualquier molécula receptora de agua que se encuentre en los alrededores, formando el complejo H_3O^+ , mientras que en el movimiento vehicular, los protones se transfieren a través de los iones hidronio. Como es evidente, en ambos mecanismos es indispensable la presencia de agua para que ocurra la conducción de protones (Amjadi *et al.*, 2010). Teniendo en cuenta lo anterior, es lógico que la membrana sulfonada sea la que mayor capacidad de intercambio presente, ya que cuenta con el agente de transferencia del mecanismo de Grotthuss, es decir los grupos sulfónicos como donadores de H^+ , y adicionalmente tiene la mejor capacidad de retención de agua, lo que permite que se presente el mecanismo vehicular de manera simultánea.

Por su parte, la membrana sin modificación, a pesar de mostrar una capacidad de retención de agua relativamente alta, presenta una capacidad de intercambio bastante baja, lo que evidencia la importancia de los grupos sulfónicos en la estructura del polímero para la aplicación que se está estudiando.

La membrana cargada prácticamente no presenta cambios en la capacidad de intercambio iónico, lo que es coherente con el análisis obtenido de la prueba de capacidad de retención de agua. Como se mencionó, el TiO_2 tiene una fuerte naturaleza hidrofílica, con lo cual se esperaría una alta capacidad de retención de agua que a su vez facilitaría el intercambio protónico; sin embargo, debido a las consideraciones manifestadas respectivas al tamaño de poro y a la cantidad de material cerámico adicionado a la membrana, se comprobó que la capacidad de retención disminuye. En este caso puntual, el anterior resultado no implica que se reduzca la capacidad de intercambio de manera proporcional a la reducción en la retención de agua, ya que el intercambio protónico ocurre principalmente por el mecanismo de Grotthuss, no por el vehicular, con lo que la reducción en la hidratación de la membrana no afecta de manera marcada la capacidad de intercambio de la membrana.

Para el caso de las membranas sulfonadas-cargadas, sí se evidencia una reducción importante en la capacidad de intercambio iónico respecto a las membranas sulfonadas (39.13%). Para este tipo de membrana, la presencia de TiO_2 sí afecta el intercambio ya que las aglomeraciones de material cerámico formadas interrumpen la continuidad del intercambio a través del mecanismo de Grotthuss, al bloquear el efecto de los grupos sulfónicos. Además se ha reportado que la presencia de partículas de TiO_2 no conductoras en la membrana, es decir aquellas que por su tamaño de partícula pasan a ser relleno cerámico, causa restricciones en el mecanismo vehicular debido a que dichas aglomeraciones se quedan incrustadas en los canales que comunican los clusters de grupos sulfónicos, impidiendo el transporte por parte de los iones hidronio en esa zona (Amjadi *et al.*, 2010); y a pesar de que no es el mecanismo predominante, también influye en la conductividad de los protones.

La diferencia entre las capacidades de intercambio iónico de las membranas solo sulfonadas y las respectivas sulfonadas-cargadas indica un bloqueo parcial del TiO_2 sobre los clúster de grupos sulfónicos. Si el TiO_2 bloqueara todos los grupos sulfónicos, no hubiese ningún cambio en la capacidad de intercambio protónico entre la membrana sulfonada-cargada y la membrana cargada. El TiO_2 bloquea solo una parte de los grupos sulfónicos presentes en la membrana sulfonada-cargada, el resto de grupos sulfónicos (sin bloquear) son los responsables del incremento del 68.41% en la capacidad de intercambio iónico de las membranas sulfonadas-cargadas con respecto a las membranas cargadas.

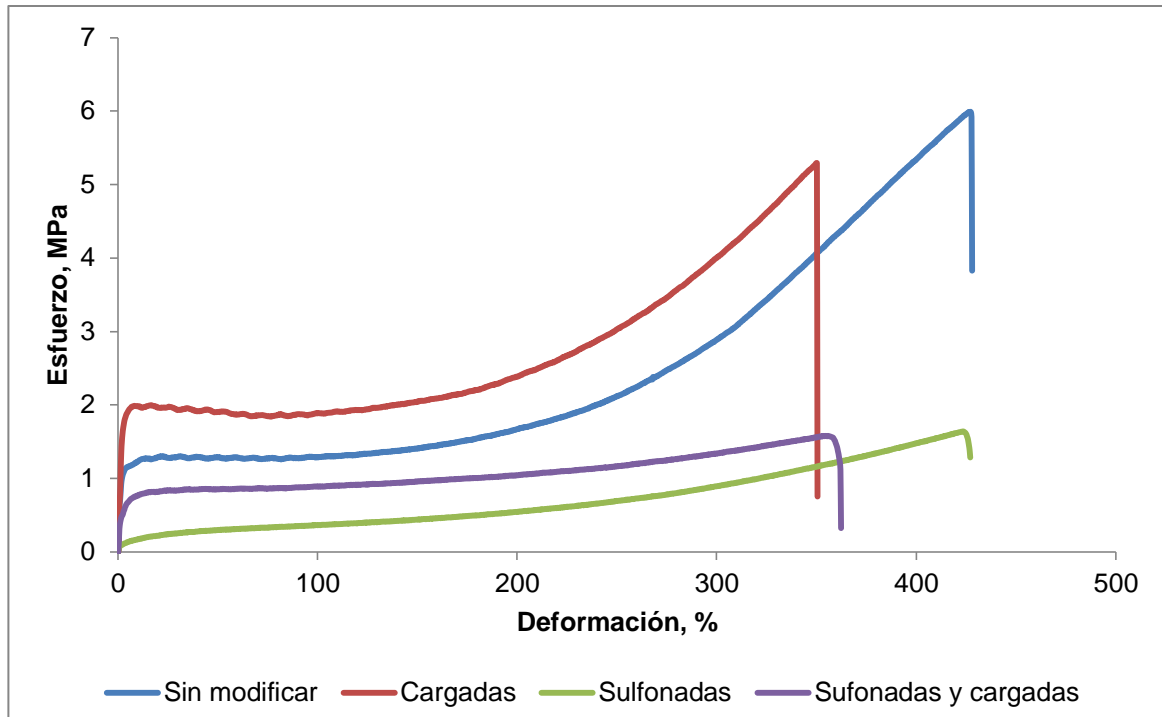
4.2.3 Propiedades mecánicas

Se realizaron los ensayos de esfuerzo – deformación para cada tipo de membrana, de acuerdo a la norma NTC 942. Debido a que, por la presencia del vinil acetato en el copolímero, se esperaba una deformación superior al 100% (Ochigbo *et al.*, 2009), el tamaño de las muestras fue de 5 cm.

Inicialmente, se iba a usar la velocidad de separación de 500 mm/min sugerida por la norma, pero se decidió usar una velocidad menor (200 mm/min), para que el tiempo del ensayo fuera suficiente como para determinar el módulo de Young con mayor confiabilidad. Los resultados se muestran en la Figura 10.

A partir de estos resultados, se obtuvo la deformación en la ruptura (deformación máxima) y el esfuerzo en la ruptura (esfuerzo máximo). Adicionalmente, se estimó el Modulo de Young en la región elástica del polímero, que corresponde a la primera porción de la gráfica en donde se observa un comportamiento lineal. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Figura 10. Resultados de la prueba de esfuerzo – deformación.



Fuente: Los autores.

Tabla 5. Resultados obtenidos de la prueba de esfuerzo – deformación.

Tipo de membrana	Esfuerzo máximo (MPa)	Deformación máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
Sin modificar	5.99	427.15	176.39
Cargadas	5.29	350.26	196.49
Sulfonadas	1.64	423.42	9.29
Sulfonadas-cargadas	1.58	354.35	64.16

Fuente: Los autores.

La introducción de cargas inorgánicas aumenta la resistencia de las membranas, en intervalos de deformación equivalentes, con respecto a las membranas no cargadas correspondientes. Sin embargo, este aumento en la resistencia se ve opacado por la disminución del porcentaje de deformación encontrado y en

general, porque se rompen más rápido de que las equivalentes no cargadas, es decir que son menos dúctiles (más frágiles). En el caso de las membranas cargadas, la máxima deformación desarrollada es 18% menor que en las membranas sin modificar; por su parte, la máxima deformación en las membranas sulfonadas y cargadas es 16.31% menor que en las membranas sulfonadas.

El resultado de los ensayos de esfuerzo – deformación sugiere que las membranas cargadas son más rígidas, más resistentes y ligeramente más frágiles que sus equivalentes no cargadas, por lo que la introducción de TiO_2 en el seno del polímero modifica de manera favorable las propiedades mecánicas del copolímero entre vinil acetato y éster acrílico. Esto se debe a que el TiO_2 , y en general los rellenos cerámicos, se agrupan y se incrustan en los canales existentes entre las cadenas poliméricas, bloqueando los grupos sulfónicos (Amjadi *et al.*, 2010), pero además restringiendo la movilidad de las cadenas, lo que ocasiona el aumento de la resistencia mecánica del copolímero modificado (Kumar *et al.*, 2009).

La sulfonación, por su parte, es una modificación que compromete las propiedades mecánicas del copolímero. Esto sucede porque la introducción de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas puede conllevar a una seria alteración en el orden de las moléculas en su estado de agregación normal, debido a que la alta polaridad del grupo altera la cohesión de las cadenas poliméricas, dando como resultado una menor resistencia a la tensión del copolímero modificado (Dai *et al.*, 2007). Por lo anterior, es correcto afirmar que la sulfonación modifica de manera desfavorable las propiedades mecánicas del copolímero tratado.

En cuanto a la aplicación de las membranas preparadas en celdas de combustible, se encuentra que tanto el esfuerzo máximo como el módulo de Young presentan valores inferiores a los exhibidos por la membrana comercial Nafion® (117), que

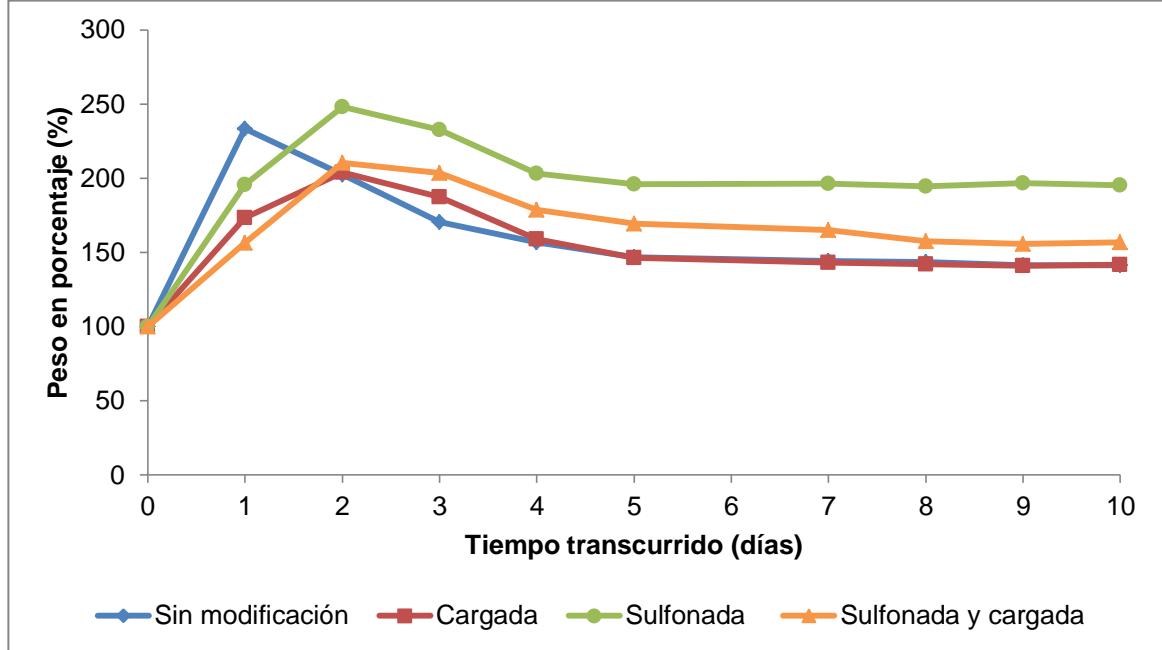
son 43.5 MPa y 249 MPa, respectivamente. Sin embargo, esto no implica que las membranas fabricadas no puedan ser ensambladas en las celdas de combustible. Autores como Barroso-Bujans *et al.* (2008) han sintetizado y probado membranas con valores muy inferiores al estándar que representan las membranas Nafion®. En este caso, los autores sulfonaron el terpolímero vulcanizado de etileno-propileno-dieno obteniendo un esfuerzo máximo de 11.8 MPa y un módulo de Young de 25 MPa; los anteriores son valores más relacionables con las propiedades mecánicas exhibidas por las membranas sintetizadas en el presente proyecto.

Por otra parte, Yang *et al.* (2008) señalan que fabricaron membranas que soportaron un esfuerzo máximo de 5.2 MPa, y que estas pudieron ser ensambladas en los dispositivos de medición de conductividad sin comprometer su estructura física, lo que avala su uso para la aplicación en celdas de combustible. Teniendo en cuenta lo anterior, las membranas sulfonadas en este proyecto fueron ensambladas en una celda de combustible y se sometieron a pruebas de presión hidrostática a condiciones normales de operación (aproximadamente 1 atm) y a condiciones de alta presión (hasta 3 atm), sin evidenciar daños en su estructura (Ver Anexo B). Esto confirma que las membranas sulfonadas en este proyecto, aunque exhiben bajos esfuerzos máximos respecto a la membranas Nafion®, pueden ser implementadas en aplicaciones de celdas de combustible.

4.2.4 Estabilidad oxidativa

Se determinó la estabilidad oxidativa, de acuerdo al procedimiento planteado en la sección 3.5.4.4, a tres muestras por cada tipo de membrana. Los resultados se muestran en la Figura 11, en la cual se ilustra la pérdida de peso de las membranas en el tiempo de prueba.

Figura 11. Resultados de la prueba de estabilidad oxidativa.



Fuente: Los autores.

Al sumergir las membranas en la solución de alta capacidad oxidativa paralelamente ocurren dos fenómenos contrarios: el hinchamiento de la membrana, debido a que la membrana adsorbe la solución acuosa de H_2O_2 , con lo que la membrana exhibe un aumento en su peso, y la degradación de las cadenas poliméricas, que ocasiona pérdida de peso.

Inicialmente, el efecto de la adsorción de agua es mucho mayor que el de degradación, lo que se evidencia en el aumento progresivo en el peso de las mismas, abriendo canales en su interior que permiten que el H_2O_2 ataque de manera más directa y rápida las cadenas poliméricas, hasta llegar a un valor límite en el cual las membranas ya no pueden adsorber más solución. En este punto, la membrana se encuentra completamente hinchada y el efecto de la degradación empieza a ser cada vez más evidente y predominante, reflejándose en la pérdida continua de peso de las membranas (Fu *et al.*, 2008). Las membranas estudiadas en el presente proyecto de investigación exhiben este comportamiento, como se ilustra en la Figura 11.

Claramente, las membranas sin modificar son menos estables ante los ambientes oxidativos, ya que alcanza su valor máximo de peso en tan solo 1 día, por lo que se considera que tiene una durabilidad muy baja. Por otra parte, las membranas modificadas exhiben su máximo hinchamiento el día 2, pero se observa que las membranas cargadas sufren aparentemente de mayor degradación que las sulfonadas.

Se puede observar que las membranas cargadas, a pesar de que tienen una durabilidad superior a las membranas sin modificar, sufren del mismo proceso de degradación que estas últimas ya que a los 10 días el peso en porcentaje es equivalente. Lo anterior sugiere que la adición de dióxido de titanio retarda ligeramente el proceso oxidativo en las membranas de intercambio, posiblemente por el hecho de que el TiO_2 actúa como un relleno cerámico en los canales internos de la membrana, restringiendo el movimiento difusivo de los radicales $\text{HO}\cdot$ en el seno del polímero (Fu *et al.*, 2008).

Por otra parte, la membrana sulfonada exhibe una disminución considerablemente menor en el peso en porcentaje; de manera análoga, la disminución en el peso la membrana sulfonada-cargada es menor que en las membranas cargadas y sin modificar. Esto indica que la introducción de grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas les confiere mayor estabilidad química y resistencia frente a los ambientes altamente oxidativos. Es sabido que la oxidación de las cadenas poliméricas se da por medio del ataque por parte de los radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$, los cuales tienen un electrón desapareado, por lo que se consideran grupos donadores de electrones (Kallitsis y Gourdoupi, 2003). En las membranas de intercambio protónico, el intercambio se produce debido a que en su estructura la membrana contiene grupos negativos fijos neutralizados con grupos positivos móviles: los grupos negativos repelen los iones de carga similar y las cargas positivas son fácilmente transportadas de un grupo a otro (González y Martínez, 2009). Este fenómeno ocurre con la adición de los grupos sulfónicos (SO_3H) en

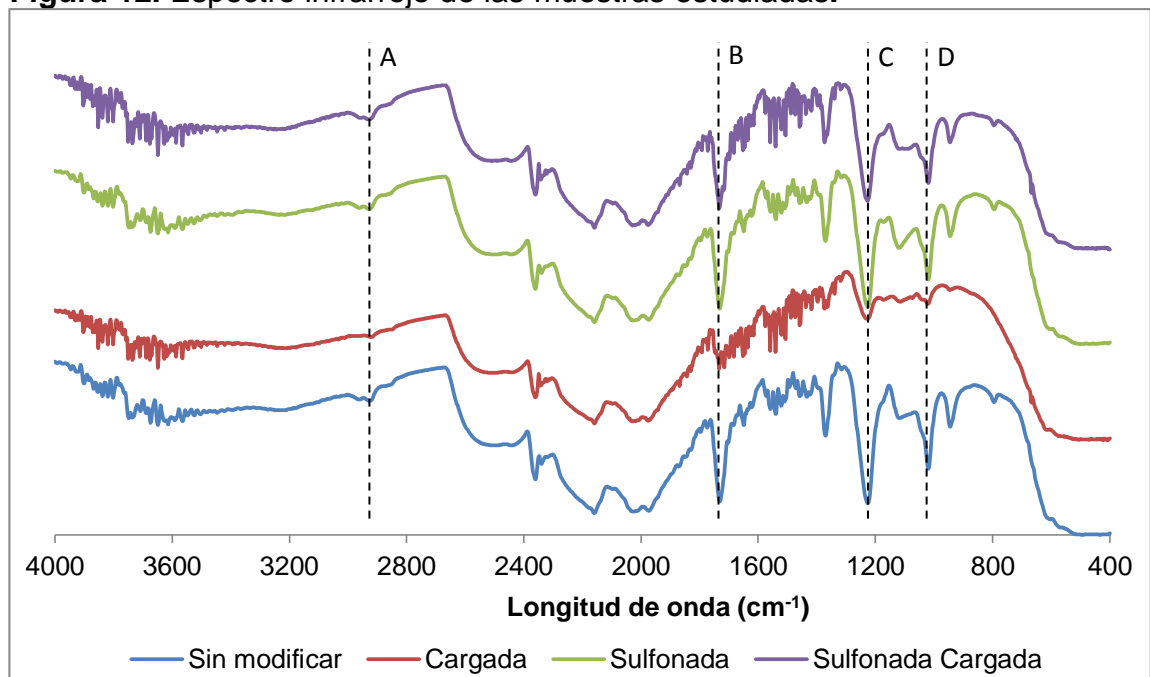
los que la parte negativa fija (SO_3^-) se encargan de hacer la repulsión de los grupos negativos y la parte positiva móvil (H^+) es la responsable del flujo catiónico. En este orden de ideas, la presencia de grupos sulfónicos en la membrana genera un impedimento estérico para el ataque oxidante de los radicales, ya que la parte negativa fija del grupo sulfónico repele a dichos radicales, disminuyendo así la degradación de la membrana.

Por último, el dióxido de titanio nuevamente parece bloquear el efecto de los grupos SO_3H^- , puesto que se evidencia una menor resistencia en las membranas sulfonadas-cargadas respecto a las membranas solo sulfonadas, aunque sigue siendo superior a la resistencia del resto de membranas.

4.2.5 Espectroscopia infrarroja

La Figura 12 muestra los grupos funcionales de cada una de las membranas estudiadas a partir del espectro obtenido del análisis FTIR.

Figura 12. Espectro infrarrojo de las muestras estudiadas.

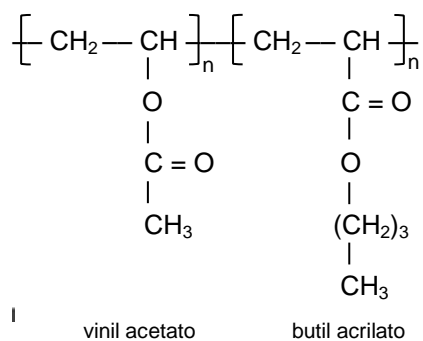


Fuente: Los autores.

Los dos monómeros presentes en el copolímero PVAc-EA son ésteres, los cuales tienen como fórmula estructural R-CO₂-R'. El vinil acetato es el éster de vinilo del ácido acético, y el butil acrilato es el éster de butilo del ácido acrílico; al copolimerizar, la estructura resultante sería la mostrada en la Figura 13.

En el espectro FTIR, un pico de baja intensidad en la región 2925 – 2928 cm⁻¹ (región A, Figura 12), que puede ser atribuido al enlace sencillo entre carbono e hidrógeno vinílico (C-H), es decir, enlaces sencillos ocasionados por el rompimiento de un enlace doble (Morrison y Boyd, 1998), que es lo que ocurre en la copolimerización del vinil acetato y butil acrilato. En la región 1730 – 1740 cm⁻¹ (región B, Figura 12), se encuentra un pico de alta intensidad que se interpreta como la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), presente en los ésteres. También se observa un pico de gran intensidad en la región de 1226 – 1227 cm⁻¹ (región C, Figura 12), que según la literatura corresponde a la vibración de estiramiento del enlace sencillo entre carbono y oxígeno (C-O) típico de los ésteres (Scheirs, 2000). Lo anterior es evidencia de la presencia de los ésteres que conforman el copolímero.

Figura 13. Estructura del copolímero vinil acetato – éster acrílico (butil acrilato).



Fuente: Los autores.

En cuanto a las diferencias entre los materiales analizados, se debe buscar la aparición de nuevas absorciones en el espectro, debido a la introducción de

dióxido de titanio y grupos sulfónicos. En el caso del dióxido de titanio, la absorción debería aparecer en la región entre 450 y 550 cm^{-1} (Hernández *et al.*, 2008), sin embargo, no se observa ningún pico concordante con este rango. Esto significa que entre el TiO_2 y las cadenas del copolímero no existe interacción molecular tipo enlace de hidrógeno, es decir, que el TiO_2 se encuentra disperso en el seno del copolímero pero no hay un enlace químico que lo fije a la estructura del material polimérico (Cabrera *et al.*, 2007).

Por otra parte, la presencia del grupo sulfónico (enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$) se confirma con picos en alrededor de la frecuencia 1020 cm^{-1} (Xing *et al.*, 2004) que corresponden a la vibración de estiramiento simétrico de dicho enlace. En la Figura 12, se puede observar que todas las muestras contienen un pico (de diferentes intensidades) $1018 - 1020\text{ cm}^{-1}$ (región D) a excepción de la muestra solo cargada con TiO_2 . Esto significa que existen enlaces del tipo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ incluso en el copolímero sin sulfonar. Lo anterior se debe a que en la copolimerización del vinil acetato y el butil acrilato se utilizan diversos agentes estabilizantes, debido a las grandes diferencias que presentan los monómeros en términos de solubilidad y constantes cinéticas, y entre los agentes estabilizantes agregados al sistema en la copolimerización se encuentra el dodecilfenol sulfonato, el cual contiene enlaces $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. Adicionalmente, para la reacción de copolimerización se utiliza persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) como iniciador, precisamente porque le añade estabilidad al copolímero, por lo que las cadenas poliméricas contienen grupos sulfatos (con el enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$) en sus extremos (Ramírez, 2002). Esto explica la aparición del pico a 1020 cm^{-1} en el copolímero sin modificar. En este punto es importante resaltar que las concentraciones de iniciador usadas en los sistemas de polimerización son bajas, por lo que la cantidad de enlaces del tipo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ en el copolímero no debe ser muy alta.

Por otra parte, las membranas solo cargadas no presentan el pico intenso en 1020 cm^{-1} , lo cual puede significar que el TiO_2 presente en el copolímero ejerce un

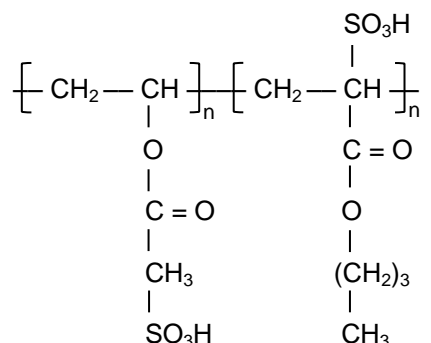
efecto de bloqueo sobre los grupos con enlaces O=S=O, como explican Amjadi *et al.* (2010) que sucede cuando la cantidad de TiO₂ en el seno del polímero es muy alta. En este caso, el TiO₂ pasa a ser un relleno cerámico en el copolímero. Este bloqueo también se evidenció en la prueba de retención de agua y capacidad de intercambio ya que las membranas sulfonadas-cargadas presentaban una disminución en estas propiedades con respecto a las sulfonadas.

En las membranas sulfonadas se debe evidenciar un pico en la frecuencia de 1020 cm⁻¹, ya que en la muestra se encuentra un mayor número de enlaces O=S=O correspondientes a los grupos SO₃H⁻. Lo anterior se confirma con el espectro de la muestra sulfonada-cargada, que también exhibe el pico en 1020 cm⁻¹, lo que sugiere que al existir mayor cantidad de grupos sulfónicos que en el caso de las membranas solo cargadas, el bloqueo del TiO₂ es solo parcial ya que la cantidad introducida del material inorgánico no es suficiente como para opacar a todos los grupos sulfónicos presentes. En otras palabras, en las membranas solo cargadas el TiO₂ bloquea los enlaces O=S=O debido a que se encuentran en bajo porcentaje, mientras que en las membranas sulfonadas-cargadas el TiO₂ solo bloquea una parte de los grupos sulfónicos, ya que se encuentran en un porcentaje muy alto en la muestra, respecto a la cantidad de TiO₂ introducida.

Del resultado arrojado por las distintas pruebas realizadas, se comprueba que la estructura del copolímero sin modificar es la que aparece en la Figura 13. Además, se evidencia que la introducción de TiO₂ no generó cambios en la estructura del copolímero.

Por otro lado, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto en el Anexo C, la estructura del copolímero sulfonado se presenta en la Figura 14.

Figura 14. Estructura del copolímero vinil acetato – éster acrílico (butil acrilato) sulfonado.



Fuente: Los autores.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización, se escogió la membrana sulfonada para comprobar su desempeño en la conducción protónica debido a su alta capacidad de intercambio iónico con relación a las otras membranas preparadas.

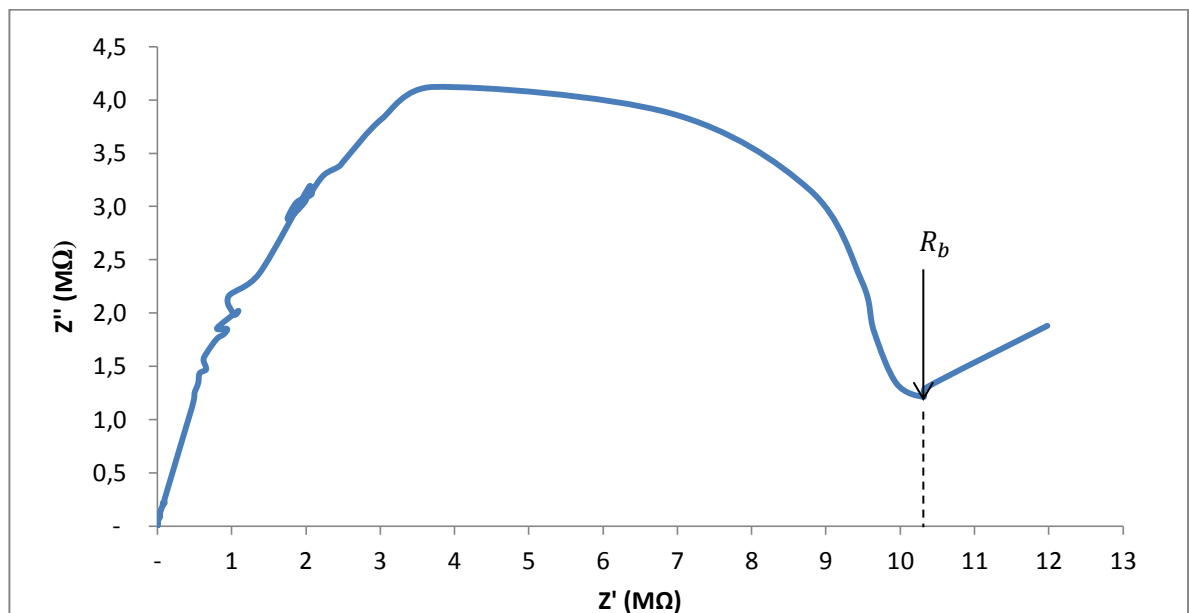
Se realizó la espectroscopia de impedancia electroquímica de acuerdo a lo establecido en el procedimiento experimental. La temperatura elegida para la prueba fue de 50 °C, ya que en la literatura se ha encontrado que las celdas de combustible generalmente operan en un rango de temperatura entre 50 y 100 °C (Navarro, 2008). Se decidió usar el valor más bajo del rango señalado para no comprometer la estabilidad de las muestras.

De los datos obtenidos del ensayo de impedancia, se calculan los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia a través de las Ecuaciones 12 y 13, y grafica el diagrama de Nyquist correspondiente a la membrana sulfonada (Figura 20). Se observa un semicírculo seguido por una línea recta, comportamiento

característico de los materiales poliméricos. La deformación del semicírculo se atribuye a la morfología y al espesor irregular de la membrana polimérica (Qian *et al.*, 2001).

La Figura 15 muestra que la resistencia de la membrana R_b es de $10.32 \times 10^6 \Omega$. Aplicando la ecuación 11 se encuentra que la membrana sulfonada tiene una conductividad protónica de $5.4 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$. El anterior valor se calcula, teniendo en cuenta que el espesor promedio de la membrana sulfonada es de 0.01369 cm (Anexo D) y que las membranas estudiadas tienen unas medidas de 0.5 cm x 0.5 cm.

Figura 15. Diagrama de Nyquist correspondiente a la membrana sulfonada.



Fuente: Los autores.

Como se mencionó previamente, la conductividad protónica es el inverso de la resistencia de la membrana al flujo de protones (R_b), la cual cuantifica la dificultad de los protones a transportarse dentro de la membrana; dicho movimiento se realiza a través del mecanismo de Grotthuss (salto de protones desde grupos

sulfónicos hacia una molécula de agua receptora) y el mecanismo vehicular (trasferencia de protones a través de iones hidronio hasta el próximo grupo sulfónico) (Amjadi *et al.*, 2010). El hecho de que la conductividad obtenida a través de la prueba de impedancia en seco sea tan baja indica que los grupos sulfónicos no están distribuidos de manera uniforme al interior de la membrana sino que forman clusters orgánicos, como se ha reportado en investigaciones anteriores, que separan en microfases el interior de la misma (Dai *et al.*, 2007). Es por ello que aunque se tenga una membrana con apreciables sitios de intercambio (como muestran los resultados de capacidad de intercambio iónico, sección 4.2.2), la movilidad de los protones se ve limitada en los ambientes no hidratados, ya que no se cuenta con moléculas de agua receptoras de protones que puedan realizar la transferencia de dichas especies desde un cluster orgánico a otro.

Esta dependencia de la conductividad protónica con la hidratación de las membranas se ha confirmado en diversas investigaciones. Por ejemplo, Wang *et al.* (2011) sintetizaron membranas de quitosano con alto grado de entrecruzamiento, que mostraron una conductividad protónica en el rango de 10^{-9} a 10^{-10} S/cm cuando la medición de la impedancia se realizaba en seco, pero al hidratar cierto tipo de estas membranas la conductividad protónica se aumentó hasta el orden de 10^{-2} S/cm. Por lo anterior, se puede afirmar que la conductividad de las membranas sintetizadas probablemente aumentará al hidratarlas.

Por otra parte, la conductividad protónica presentada por las membranas comerciales Nafion® 117 a la misma temperatura, es de 6×10^{-2} S/cm, la cual es mayor que la conductividad presentada por las membranas evaluadas en este proyecto de investigación. Sin embargo esta conductividad corresponde a las membranas Nafion® 117 con humedad relativa del 100%; cuando la medición de la impedancia se realiza a humedades relativas bajas (30%) la conductividad disminuye hasta aproximadamente 4×10^{-3} S/cm (Mittal, 2003). Esta conductividad sigue siendo superior a las membranas del copolímero entre polivinil acetato y

éster acrílico sulfonado. Sin embargo, se estima que las membranas sulfonadas de este copolímero tienen potencial en el campo de celdas de combustible, debido a la capacidad intercambio protónico que exhiben y al aumento esperado de la conductividad protónica que estas tendrían al realizar estudios posteriores de la membrana hidratada.

5. CONCLUSIONES

En el presente proyecto de grado se modificó el copolímero entre vinil acetato y éster acrílico, para su aplicación en celdas de combustible. Las modificaciones realizadas fueron la introducción de grupos sulfónicos (SO_3H^-) a través de la sulfonación del material polimérico y la adición de dióxido de titanio (TiO_2) como carga inorgánica.

La sulfonación del copolímero aumentó la polaridad de la membrana debido a la presencia de los grupos sulfónicos, esto se vió reflejado en el aumento del 55.21% en la capacidad de retención de agua respecto a la membrana sin modificar. La capacidad de intercambio iónico también se vió mejorada en un 165.35%, lo que evidencia la importancia de la presencia de los grupos introducidos en la transferencia de protones dentro de la membrana. Adicionalmente, la sulfonación conllevó a una mayor estabilidad química frente a la oxidación, atribuida a impedimentos estéricos ocasionados por la presencia de los grupos sulfónicos. Contrario a lo anterior, las propiedades mecánicas, como módulo de Young y esfuerzo máximo, exhibieron una disminución después del tratamiento de sulfonación, probablemente porque la alta polaridad de los grupos sulfónicos altera la cohesión de las cadenas poliméricas, resultando en una menor resistencia a la tensión de las mismas.

La introducción de carga inorgánica disminuyó la capacidad de retención de agua en un 39,3% y la capacidad de intercambio iónico en un 4,1%, con respecto a la membrana sin modificar. Esta situación se atribuye a que el TiO_2 pasó a ser un relleno cerámico debido a su tamaño de partícula. Además, no hay certeza de que la cantidad de TiO_2 adicionada (7.5%) haya sido la óptima. Lo anterior, implica restricciones en el mecanismo de Grotthuss y en el mecanismo vehicular debido a dificultades en el transporte por parte de los iones hidronio, dando como resultado

las disminuciones mencionadas. No obstante, las propiedades mecánicas de las membranas aumentaron debido a que el TiO_2 se agrupó e incrustó en los canales de las cadenas poliméricas, reduciendo la movilidad de las mismas y consecuentemente aumentando la resistencia a la tensión. Adicionalmente, se encontró que el efecto de la oxidación fue retardado debido a que la carga inorgánica restringe el movimiento difusivo de los radicales HO·.

Considerando los resultados respectivos a intercambio iónico, retención de agua y estabilidad química, se escogió la membrana sulfonada para evaluar su conductividad protónica. La espectroscopia de impedancia electroquímica en seco arrojó un valor de conductividad de 5.4×10^{-9} S/cm a 50°C , el cual es similar a valores reportados del análisis de impedancia realizado en seco en previas investigaciones, los cuales se encuentran en el orden de 10^{-9} y 10^{-10} S/cm. Debido al conjunto de propiedades que exhiben, las membranas sulfonadas del copolímero entre vinil acetato y éster acrílico constituyen una alternativa en el campo de membranas de intercambio protónico para celdas de combustible, con alto potencial si se incrementa el tiempo de sulfonación y se selecciona el tamaño de partícula apropiado de la carga, que permita incrementar su conductividad protónica y sus propiedades mecánicas.

6. RECOMENDACIONES

Respecto a la investigación con el copolímero entre vinil acetato y éster acrílico, se encontraron limitaciones técnicas, que permiten formular las siguientes recomendaciones:

- Ensayar mezclas del copolímero con un material elastómero, que posibilite la aplicación de la vulcanización dinámica con azufre, de modo que se mejoren las propiedades mecánicas.
- Hacer ensayos incrementando el tiempo de sulfonación, debido a que la capacidad de intercambio aumenta significativamente con el cambio de esta variable.
- Utilizar carga inorgánica en forma de nanopartículas, de modo que no se convierta en relleno cerámico que reduzca el volumen libre de la membrana ni disminuya su capacidad de hinchamiento, y a la vez mejore las propiedades mecánicas. Para lo anterior, verificar el tamaño de poro de las membranas y el tamaño de partícula de la carga inorgánica utilizando un Microscopio de Barrido Electrónico (SEM).
- Probar otro tipo de carga inorgánica diferente al dióxido de titanio, como nanopartículas de dióxido de silicio, y variar la cantidad de la misma, con el fin de obtener el porcentaje óptimo a agregar, ya que después de cierto nivel de saturación el rendimiento de la membrana disminuye por el bloqueo a los grupos sulfónicos.

- Realizar las mediciones de conductividad protónica de las membranas en su forma hidratada, para simular las condiciones de operación en una celda de combustible.

Se recomienda hacer pruebas de las membranas fabricadas en una celda de combustible para verificar resistencia al ensamblaje y capacidad de sellamiento a la fuga de agua, así como su eficiencia en la producción de electricidad.

REFERENCIAS

- Abuin, G., Corti, H., & Fuertes, M. (2011). Sorción de agua e hinchamiento de membranas ultradelgadas de Nafion. *XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica*. Buenos Aires: Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica.
- Amjadi, M., Rowshanzamir, S., Peighambardoust, S., Hosseini, M., & Eikani, M. (2010). Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9252 – 9260.
- Balster, J., Krupenko, O., Pünt, I., Stamatialis, D., & Wessling, M. (2005). Preparation and characterisation of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonated poly(ether ether ketone). *Journal of Membrane Science*, 263, 137–145.
- Barroso-Bujans, F., Verdejo, R., Lozano, A., Fierro, J., & Lopez-Manchado, M. (2008). Sulfonation of vulcanized ethylene–propylene–diene terpolymer membranes. *Acta Materialia*, 56, 4780 – 4788.
- Bi, H., Wang, J., Chen, S., Hu, Z., Gao, Z., Wang, L., y otros. (2010). Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 350, 109–116.
- Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T., Kim, N., Lau, K., & Lee, J. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 36, 813–843.

Cabrera, J., Paredes, C., Urday, E., & Santiago, J. (2007). Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(4), 323 - 332.

Cano, U. (1999). Las celdas de combustible: Verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas*, 23(5), 208 - 215.

Costa, R., Camacho, J., Guimaraes, S., & Salerno, C. (2006). The polymer electrolyte membrane fuel cell as electric energy source, steady state and dynamic behavior. *International Conference on Renewable Energy and Power Quality*. Palma de Mallorca: ICREIPQ.

Dai, H., Guan, R., Li, C., & Liu, J. (2007). Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials. *Solid State Ionics*, 178, 339–345.

Descalzi, J. (2007). *Sulfonación [Apuntes]*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería.

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

DuPont. (2009). *DuPont Nafion PFSA Membranes: N 115, N 117, N 1110*. Recuperado el 11 de Febrero de 2012, de Data Sheet: <http://www2.dupont.com/>

Elabd, Y., & Napadensky, E. (2004). Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. *Polymer*, 45, 3037 – 3043.

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

Fu, R., Woo, J., Seo, S., Lee, J., & Moon, S. (2008). Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations. *Journal of Power Sources*, 179, 458–466.

González, D., & Martínez, L. (2009). Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio aniónico con aplicación en celdas de combustible alcalinas. *Memoria para optar al grado de Ingeniero Químico*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

González, F., & Vargas, R. (2011). Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el poli(vinil alcohol) (PVA) + H₃PO₄ + TiO₂. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(2), 64 – 75.

Hernández, J., Serrano, L., Zeifert, B., García, R., Zermeño, B., Del Angel, T., y otros. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.

Hovda, K. (1995). *Patente nº EP0644185 A1*. USA.

Hu, Z., Yin, Y., Okamoto, K., Moriyama, Y., & Morikawa, A. (2009). Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2'-bis(4-sulfophenyl)-4,4'-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 329, 146–152.

International Energy Agency. (2011). *CO₂ emissions from fuel combustion, highlights*. París: International Energy Agency.

- Jalani, N., Mizar, S., Choi, P., Furlong, C., & Datta, R. (2004). Optomechanical characterization of proton-exchange membrane fuel cells. *Proc. SPIE*, 5532, 316-325.
- Jian-hua, T., Peng-fei, G., Zhi-yuan, Z., Wen-hui, L., & Zhong-qui-ang, S. (2008). Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO₂ composite membrane for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5686 – 5690.
- Kallitsis, J., & Gourdoupi, N. (2003). Proton conducting membranes based on polymer blends for use in high temperature PEM fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 6, 217-222.
- Kumar, G., Kim, A., Nahm, K., & Elizabeth, R. (2009). Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9788 - 9794.
- Liang, Y., Zhu, X., & Jian, X. (2008). Synthesis and properties of sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile ketone)/boron phosphate composite membranes for PEMFC. *Solid State Ionics*, 179, 1940–1945.
- Martínez, P., & Rus, E. (2004). *Operaciones de separación en ingeniería química: Métodos de cálculo*. Madrid: Pearson Educación S.A.
- Mayandía, A. (2009). Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. *Memoria para optar al grado de Ingeniero Eléctrico*. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid.
- Mendoza, J., Durán, R. y Genescá, J. (2007). *Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión [Apuntes]*. México D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

Mishra, A., Bose, S., Kuila, T., Kim, N., & Lee, J. (2011). Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Polymer Science*, available online since november 15th, 2011.

Mittal, K.L. (2003). Polyimides and other high temperature polymers: Synthesis, characterization and applications. Volume 2. Zeist: VSP BV.

Morrison, R., y Boyd, R. (1998). *Química Orgánica* (5a Edición). México: Addison Wesley Iberoamericana S.A.

Mosa, J. (2008). Membranas inorgánicas e híbridas orgánico - inorgánicas para pilas de combustibles de intercambio de protones (PEMFC). *Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.

Navarro, A. (2008). Membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de combustible poliméricas. *Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.

Navarro, A., del Río, C., & Acosta, J. (2007). Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS): Microstructural and electrical characterizations. *Journal of Membrane Science*, 300, 79–87.

Nguyen, H. (2011). Preparation and applications of polyvinyl alcohol-funtionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Memoria para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería Química*. Massachusetts: Worcester Polytechnic Institute.

Observatorio del Petróleo de World Wildlife Fund. (2009). *Informe 1º Trimestre 2009*. Recuperado el 11 de Febrero de 2012, de <http://wwf.panda.org/>

Ochigbo, S., Luyt, A., & Focke, W. (2009). Latex derived blends of poly(vinyl acetate) and natural rubber: thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 44 (12), 3248 - 3254.

Park, J., Kim, T., Kim, H., Choi, J., & Hong, Y. (2012). Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2603–2613.

Park, J., Koh, J., Roh, D., Shul, Y., & Kim, J. (2011). Proton-conducting nanocomposite membranes based on P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA graft copolymer and TiO₂-PSSA nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1820 - 1827.

Park, K., Chun, J., Kim, S., Chun, B., & Kim, S. (2011). Synthesis and characterization of cross linked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for high temperature PEMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1813 – 1819.

Peinemann, K., & Pereira-Nunes, S. (2008). *Membranes for Energy Conversion, Volume 2*. Weinheim, Alemania: Wiley – VCH.

Qian, X., Gu, N., Cheng, Z., Yang, X., Wang, E., & Dong, S. (2001). Methods to study the ionic conductivity of polymeric electrolytes using a.c. impedance spectroscopy. *Solid State Electrochem*, 6, 8 - 15.

Ramírez, J. (2002). Funcionalización del copolímero de acetato de vinilo (VAc) - acrilato de butilo (BuA) con el monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI). *Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas con especialidad en Química Orgánica*. México: Universidad Autónoma de Nuevo León.

Ramírez, N. (2004). La tecnología de celdas de combustible y su interfase electrónica de potencia para aplicaciones domesticas e industriales. *Memoria para optar al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecatrónica*. Cuernavaca: Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico.

Recol SAS. (2011). *PVA - Vinilacrílico*. Recuperado el 11 de Febrero de 2012, de Fichas técnicas: <http://www.recol.co/>

Rozo, S., & Tibaquirá, J. (2007). Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico. *Scienta et Technica*, 13(37), 279 – 283.

Scheirs, J. (2000). *Compositional and failure analysis of polymers, a practical approach*. New York: John Wiley & sons, Ltd.

Şengül, E., Erdener, H., Akay, R., Yücel, H., Baç, N., & Eroğlu, I. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4645 – 4652.

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.

Silva, B., Soares, C., Malfatti, J., & Forte, M. (2011). Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonatedhydrocarbon resin. *Journal of Membrane Science*, 374, 12-19.

So, S., Yoon, Y., Kim, T., Yoon, K., & Hong, Y. (2011). Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/functionalized silicate hybrid proton conductors for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 381, 204–210.

Solorza-Feria, O., Rios-Leal, E., & Poggi-Varaldo, H. (2008). *Energías renovables biológicas - Hidrógeno - Pilas de combustible*. Ecatepec, México: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

Tanaka, Y. (2007). *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier.

Tripathi, B., & Shahi, V. (2011). Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 945 – 979.

Universidad Nacional Autónoma de México. (2010). *Práctica 1, Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos, Taller de espectroscopia de infrarrojo*. Recuperado el 6 de Abril de 2013, de Manual de Experimentos de Química Orgánica II, Carrera de Química de Alimentos: <http://www.organica1.org/>

Wan, Y., Creber, K., Peppley, B., & Bui, V. (2006). Chitosan-based electrolyte composite membranes II. Mechanical properties and ionic conductivity. *Journal of Membrane Science*, 284, 331 – 338.

Wang, L., Li, K., Zhu, G., & Li, J. (2011). Preparation and properties of highly branched sulfonated poly(ether ether ketone)s doped with antioxidant 1010 as proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 379, 440 – 448.

Wen, S., Gong, C., Tsen, W., Shu, Y., & Tsai, F. (2009). Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₄) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8982 – 8991.

Win, N., & Oo, M. (2008). Preparation of membrane for proton exchange membrane fuel cell. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 48, 135 – 138.

Xing, P., Robertson, G., Guiver, M., Mikhailenko, S., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229, 95–106.

Yang, Z., Coutinho, D., Yang, D., Balkus, K., & Ferraris, J. (2008). Proton-conducting membranes based on HTFSI-doped PEI/SiO₂ nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 313, 91–96.

Yuan, X., Song, C., & Wang, J. (2012). *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and applications*. Londres: Springer.

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

Zaidi, S., & Matsura, T. (2009). *Polymer membranes for fuel cells*. New York: Springer.

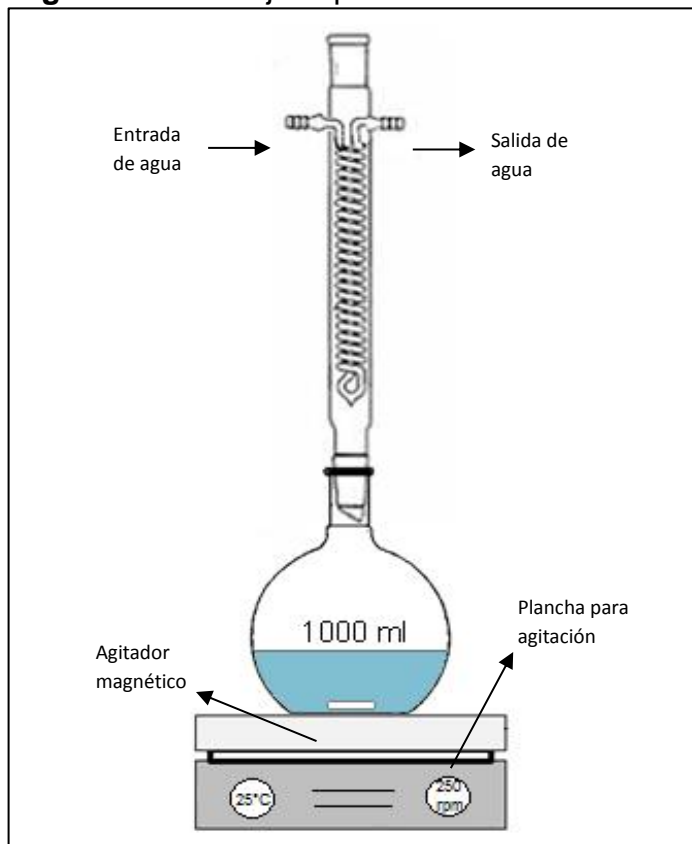
Zhang, N., Liu, H., Li, J., & Xia, Z. (2009). Preparation and properties of SPAES-TiO₂. *Chinese Journal of Polymer Science*, 27(6), 895–902.

ANEXOS

ANEXO A. MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SULFONACIÓN

En etapas iniciales de la investigación, se planteó la sulfonación en fase homogénea, es decir, realizar la reacción en solución antes de formar las membranas en forma de láminas. Para ello se realizó la sulfonación en un balón de fondo plano acoplado a un condensador, bajo agitación mecánica continua usando un agitador magnético, como muestra la Figura A1.

Figura A1. Montaje experimental de sulfonación.



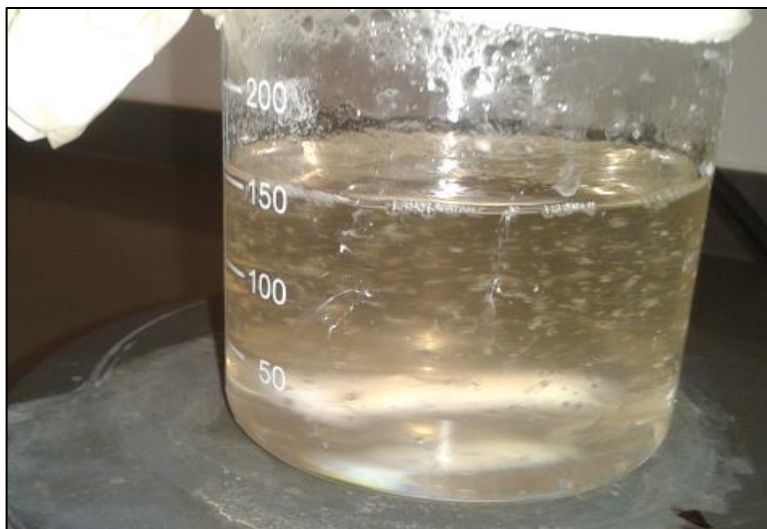
Fuente: Los autores.

Primero, se disolvieron 20 g del copolímero de Vinil Acetato – Ester Acrílico (PVAc-EA) en 200 ml de agua destilada a temperatura ambiente y se sometió a agitación hasta que se disolvió el copolímero (Navarro, 2008).

Posteriormente, se adicionó gota a gota 200 ml de sulfato de acetilo sobre la disolución del copolímero sometida a agitación. Se dejó reaccionar durante un tiempo aproximado de 3 horas (Elabd y Napadensky, 2004). Para detener la reacción se utilizaron 270 ml de isopropanol y se esperó 1 día para que el producto sulfonado se agrupe y precipite.

De esta reacción se obtuvieron aproximadamente 10 gramos de copolímero sulfonado. Finalmente, se filtró el producto por gravedad, obteniéndose un material viscoso, el cual debía ser disuelto en tolueno y la solución obtenida se debía verter en cajas de Petri para permitir la evaporación del disolvente (casting). Sin embargo, después de probar distintas condiciones de disolución se determinó que el tolueno no era el disolvente adecuado, ya que en todos los casos se observaron partículas en suspensión (Ver Figura A2).

Figura A2. Disolución del copolímero sulfonado en tolueno.



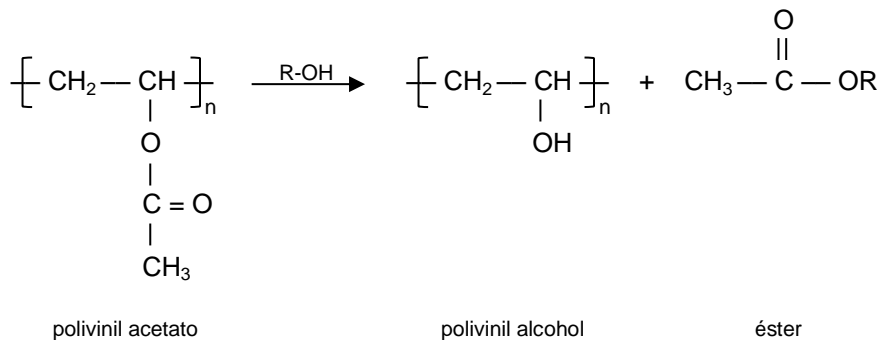
Fuente: Los autores.

Por lo anterior, se ensayó la disolución con varios solventes sin obtener resultados favorables; entre los más relevantes se encuentran agua, acetona, tetrahidrofurano, estireno, metanol, etanol, isopropanol, cloruro de metileno,

thinner, formol, heptano, hexano, dimetil sulfoxida (DMSO), ácido fórmico y mezclas entre algunos de los anteriores compuestos. También se intentó añadir calor a la mezcla en disolución, pero al poco tiempo esta se tornaba amarillenta y con el transcurrir de las horas terminó por tomar un color pardo, lo que evidencia una degradación del material polimérico.

Un factor que pudo haber dificultado la disolución del material polimérico modificado es el hecho de que el polivinil acetato se hidroliza rápidamente en ambientes alcalinos produciéndose polivinil alcohol, como muestra la Ecuación A1 (Ramírez, 2002). Al agregar alcohol isopropílico para la detención de la reacción se pudo producir la hidrólisis y los grupos OH⁻ pendientes del compuesto formado pudieron haber inducido fuerzas intermoleculares fuertes que dificultarían la disolución del material polimérico.

Ecuación A1. Hidrólisis del polivinil acetato, en medio básico.



Fuente: Ramírez, 2002.

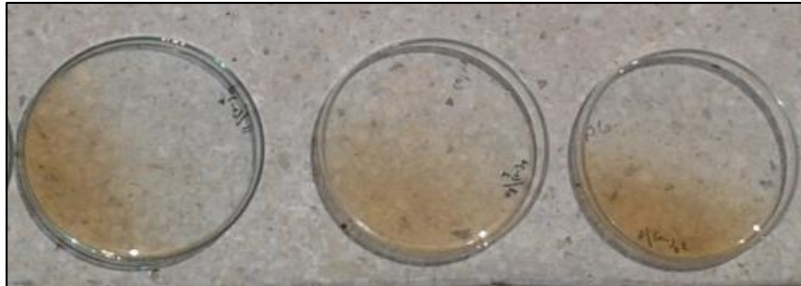
Además, se debe tener en cuenta que el copolímero PVAc-EA está compuesto por dos monómeros que presentan grandes diferencias en cuanto a solubilidad, constantes de velocidad, relaciones de reactividad en la copolimerización, etc. Durante el proceso de producción de éste copolímero se utiliza una gran variedad de agentes estabilizantes que por lo general contienen grupos sulfatos que se incorporan dentro de las partículas del copolímero y se orientan hacia la superficie

de este proporcionándole estabilidad, pero al colocar el copolímero en un ambiente alcalino (alcohol isopropílico) la hidrólisis también pudo haber ocurrido en las terminaciones sulfato de las cadenas de polímero (Ramírez, 2002), hasta formar grupos hidroxilos. De cualquier forma, al modificar la estructura del copolímero, se obtiene una sustancia totalmente diferente a la inicial, por lo cual el agente estabilizante perdería su efecto, dificultando la disolución del material.

Para superar ese inconveniente, se consideraron varias opciones. Inicialmente, se calentó el copolímero sulfonado hasta su punto de fusión para luego verterlo en una caja de Petri y dejar que adoptara su forma, pero se determinó que a partir de temperaturas superiores a 50 °C el copolímero se degrada, con lo que quedó descartada cualquier introducción de calor en el procedimiento de preparación.

Luego, se ensayó no agregar alcohol isopropílico para detener la reacción y así evitar que el polímero se precipitara, sino que por el contrario se aprovecharía el hecho de que la sulfonación se lleva completamente en fase líquida (constituida en más del 80% por agua) para verter directamente el producto de sulfonación en cajas de Petri, en lo que podría considerarse como un “casting directo”. Esta opción tampoco fue viable ya que después de dejarlas secando por un período de 2 semanas se formó un gel, no un sólido. Se intentó secarlas con la acción del sol durante 3 días, pero tomaron un color amarillo (degradación) y el gel nunca solidificó (Figura A3).

Figura A3. Membranas preparadas por “casting directo”.



Fuente: Los autores.

Seguidamente, se realizó la sulfonación a través del “método látex”, por medio del cual se preparan las membranas de estireno-butadieno de Asahi Glass Co. (Tanaka, 2007). En este método, se preparan las películas y posteriormente se agregan los grupos SO_3H^- en una sulfonación heterogénea. El método de Asahi Glass Co consiste en tratar la película en una solución al 96.5% de ácido sulfúrico y posteriormente lavarlas con soluciones al 80, 60 y 30% de ácido sulfúrico, durante 30 minutos cada uno. Al aplicar este método a las membranas sintetizadas de PVAc-EA, éstas se degradaban, es decir no eran lo suficientemente fuertes como para resistir la acción química del ácido sulfúrico concentrado (Figura A4). Lo anterior se debe a que el copolímero tratado en la presente investigación no tiene entrecruzamientos que aumenten la resistencia química y posibiliten la aplicación del método, a diferencia del copolímero estireno-butadieno que sí presenta entrecruzamientos (Escoto, 1995) y por tanto puede ser tratado mediante la técnica discutida.

Figura A4. Membranas tratadas por el “método látex”.

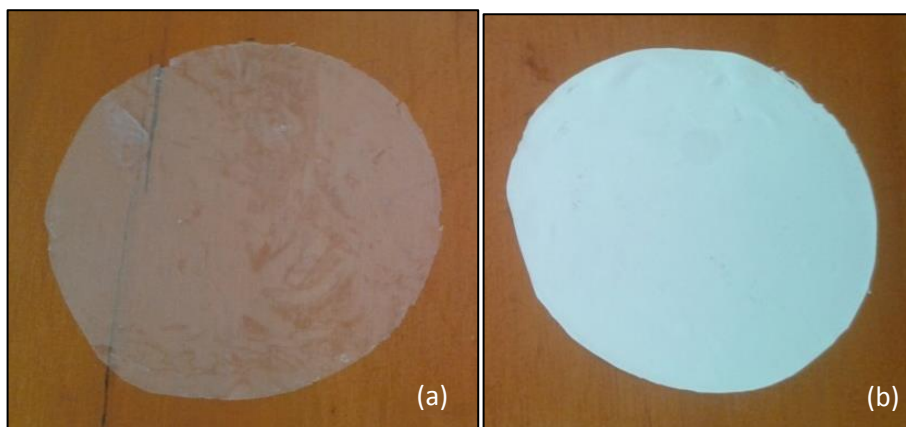


Fuente: Los autores.

Por lo anterior, se consultaron métodos alternativos de sulfonación heterogénea, y se decidió realizar el procedimiento usando sulfato de acetilo como agente

sulfonante (Barroso-Bujans *et al.*, 2008). Se prepararon 800 ml de agente sulfonante, siguiendo el procedimiento expuesto en la sección 3.5.1.4 y se dejó proceder la reacción durante tres horas. Este método permitió obtener membranas que no se rompieron ni se degradaron. Además, no quedaron partículas en suspensión y no se formó un gel (Figura A5).

Figura A5. Membranas sulfonadas.



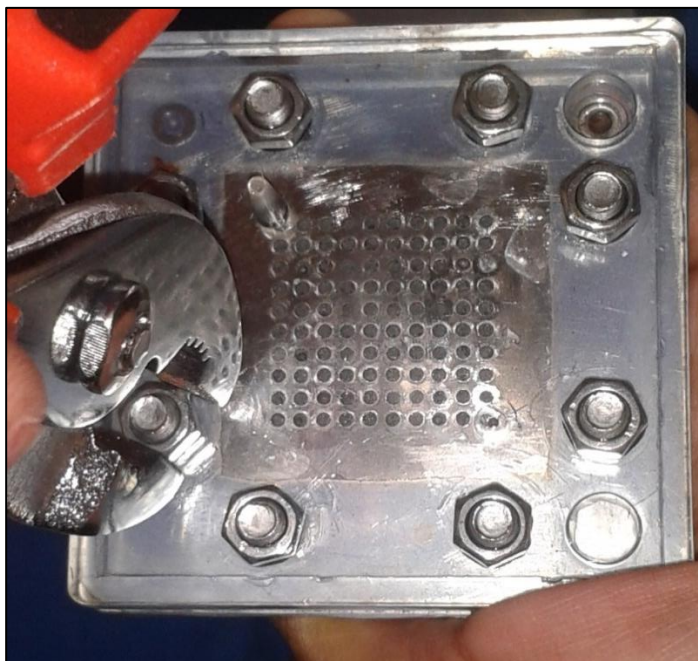
Fuente: Los autores. (a) Membrana sulfonada, (b) membrana sulfonada-cargada.

ANEXO B. PRUEBAS DE PRESIÓN HIDROSTÁTICA

Para garantizar que las membranas fabricadas en el presente trabajo de grado fueran lo suficientemente resistentes al ensamble y operación en celdas de combustibles, éstas fueron sometidas a pruebas de presión hidrostática en las que se simularon condiciones normales de operación y condiciones de alta presión. Los ensayos se realizaron con la membrana sulfonada, ya que es la que presenta mejores características fisicoquímicas.

Para lo anterior, se ensambló una MEA provisional, insertando la membrana sulfonada entre dos electrodos. Posteriormente, se acoplaron las placas bipolares, los empaques y el soporte acrílico exterior, asegurando el sellamiento de la celda con tornillos de 1 pulgada (Figura B1).

Figura B1. Ensamble de la celda de combustible.



Fuente: Los autores.

Después de ensamblar la membrana, se realiza el montaje para la prueba de presión hidrostática. Para ello, se utilizó el medidor de presión diferencial que se encuentra en el Laboratorio de Mecánica de Fluidos del Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena, colocando sus terminales a cada lado de la celda de combustible, como muestra la Figura B2. En el otro extremo de uno de los terminales se abre la válvula correspondiente, de modo que éste quede abierto a la atmósfera.

Figura B2. Montaje de la prueba de presión hidrostática.



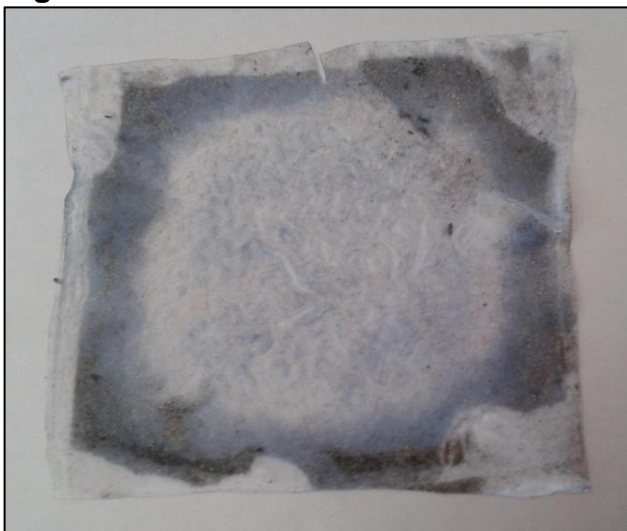
Fuente: Los autores.

Seguidamente, se introduce agua a presión desde un lado de la celda, empleando para ello jeringas de 5 y 60 ml. La jeringa de 5 ml es empleada normalmente para realizar la hidratación de la membrana (previo a la electrolisis), por lo que es apropiado afirmar que la presión introducida con dicha jeringa simula las condiciones normales de operación. En este caso, se comprueba que la caída de presión no es significativa, dando como resultado una presión absoluta de 105 – 110 kPa, es decir, aproximadamente 1 atm de presión. Por otra parte, la jeringa de 60 ml se utiliza para simular condiciones más severas, alcanzándose caídas de presión de 190 kPa, con lo que la presión absoluta estaría en aproximadamente 290 kPa, que representa casi 3 atm de presión.

Al desensamblar la membrana se evidencia que su estructura física no se encuentra comprometida (Figura B3). Teniendo en cuenta estos resultados, y

considerando lo expuesto por Yang *et al.* (2008), se puede concluir que las propiedades mecánicas que presentan las membranas sulfonadas son suficientes para su aplicación en celda de combustible a pequeña escala.

Figura B3. Membrana removida de la celda.



Fuente: Los autores.

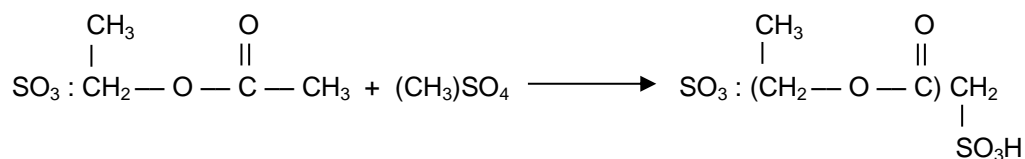
ANEXO C. MECANISMO DE SULFONACIÓN

En el caso de la reacción de sulfonación, el mecanismo de introducción de grupos SO_3H^- consiste de la formación de complejos intermedios que eventualmente conllevan a la introducción definitiva del grupo sulfónico. Dicho mecanismo, propuesto por Hovda (1995), se ilustra en la Figura C1 partiendo del acetato de vinilo, éster de vinilo del ácido acético.

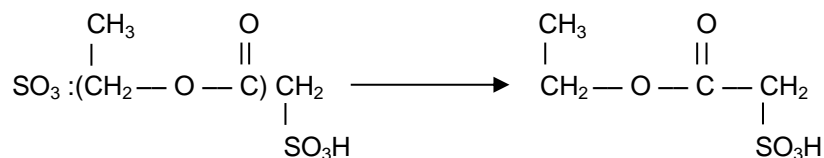
Figura C1. Mecanismo de sulfonación del vinil acetato.



(a)



(b)



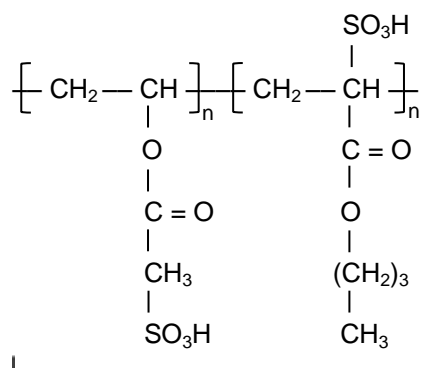
(c)

Fuente: Los autores.

En la sulfonación de los ésteres, inicialmente el grupo SO_3^{-2} se conjuga con el carbono que sostiene el enlace sencillo con oxígeno (a), esto debido a que la fuerte electronegatividad de dicho átomo de oxígeno atrae de manera parcial los electrones del enlace con el CH_2 , quedando este último grupo ávido de electrones y atrayendo de esta forma los grupos SO_3^{-2} que se encuentran dispersos en el medio de reacción. Esta atracción hace que se forme un compuesto intermedio el cual activa el carbono junto al carbonilo permitiendo la introducción del grupo SO_3H^- en la cadena (b). Así, se forma un segundo compuesto intermedio, el cual luego se estabiliza dejando como resultado la molécula sulfonada (c) (Hovda, 1995).

Teniendo en cuenta el anterior mecanismo de reacción y la estructura original del copolímero, el resultado de la sulfonación del PVAc-EVA sería el mostrado en la Figura C2.

Figura C2. Estructura del copolímero vinil acetato – éster acrílico (butil acrilato) sulfonado.



Fuente: Los autores.

ANEXO D. ESPESOR DE LAS MEMBRANAS PREPARADAS

El espesor de las muestras fue medido con un medidor de espesor de referencia Elektrophysik Minitest 600, especializado en películas de espesor menores a 1 cm. Dichas mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Calidad, Desarrollos y Servicio al Cliente de Dupont Powder Coatings Andina S.A.

Se realizó la medición de espesor de 3 muestras por cada tipo de membrana preparada. A cada muestra se le realizan 6 mediciones y se obtiene el promedio y la desviación estándar. Los resultados se muestran en la Tabla B1.

Tabla D1. Espesores promedios obtenidos para cada muestra.

Tipo de membrana	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3		Espesor promedio (cm)	Desviación estándar (cm)
	Espesor promedio (cm)	Desviación estándar (cm)	Espesor promedio (cm)	Desviación estándar (cm)	Espesor promedio (cm)	Desviación estándar (cm)		
Sin modificar	0.0209	0.0039	0.0210	0.0028	0.0231	0.0027	0.02167	0.0047
Cargada	0.0211	0.0045	0.0193	0.0017	0.0193	0.0045	0.01990	0.0057
Sulfonada	0.0144	0.0016	0.0134	0.0009	0.0139	0.0028	0.01390	0.0028
Sulfonada-Cargada	0.0135	0.0009	0.0172	0.0037	0.0144	0.0021	0.01503	0.0058

Fuente: Los autores.

ANEXO E. ANALISIS ANOVA DE LOS FACTORES ESTUDIADOS

El análisis ANOVA es un modelo que se vale del concepto estadístico de varianza para determinar la influencia de factores independientes, a distintos niveles, sobre una variable dependiente. Adicionalmente, permite identificar los posibles efectos causados por diferentes niveles de dos factores (simultáneamente) sobre la variable dependiente.

Para el presente proyecto de investigación se estudió el efecto de los factores carga y sulfonación sobre las variables dependientes capacidad de retención de agua y capacidad de intercambio iónico. El análisis se realizó utilizando el programa estadístico Minitab. Entre los parámetros arrojados por los resultados, los más significativos son p y F: valores de p menores a 0.05 y valores de F mayores a p indican que los factores (sulfonación y carga) son significativos en la respuesta de la variable dependiente.

A continuación se presentan los resultados más relevantes del Análisis ANOVA, para cada variable dependiente estudiada.

Capacidad de retención de agua

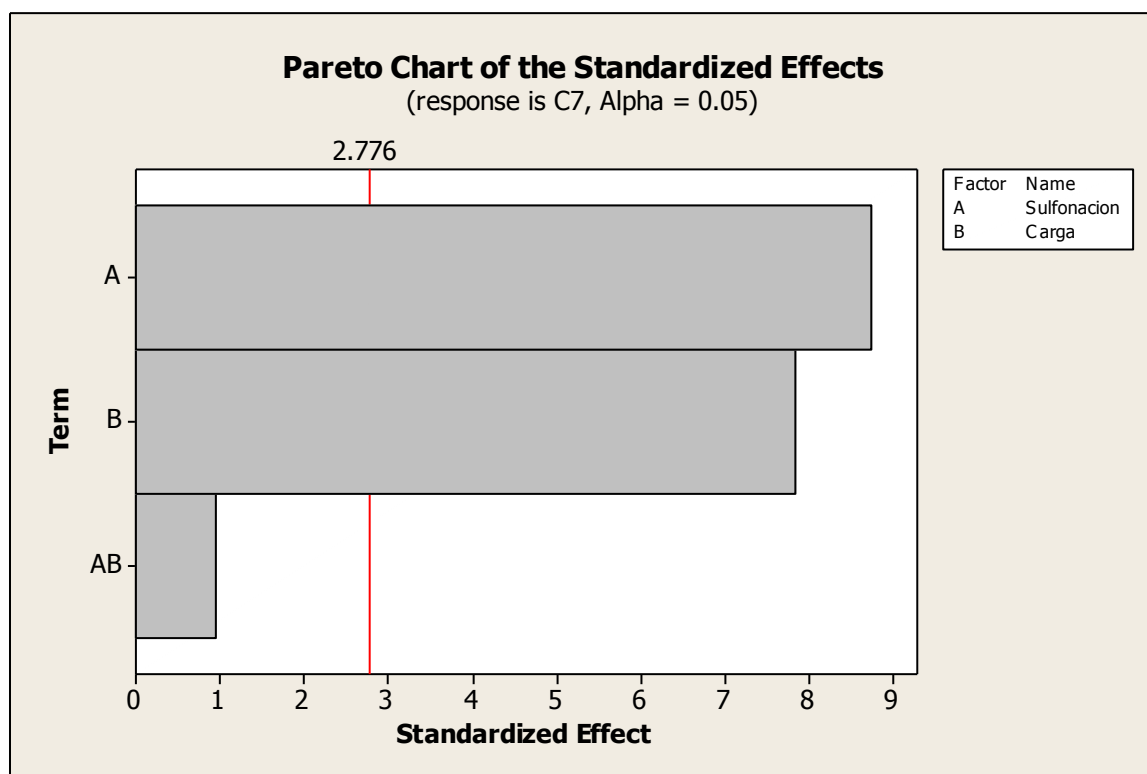
De acuerdo a la Tabla E1, los factores carga y sulfonación son significantes en la respuesta de las membranas en la capacidad de absorción de agua, sin embargo la interacción entre los dos factores no ofrece influencia a la respuesta. Es decir que no se acepta la hipótesis nula, donde se presume que los factores no afectan la respuesta. El diagrama de Pareto (Figura E1) confirma que la interacción entre los dos factores no tiene un efecto significativo sobre la capacidad de retención de agua.

Tabla E1. Análisis de varianza de la capacidad de absorción de agua.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (Seq)	Suma de cuadrados (Adj)	Media de cuadrados	F	P
Efectos principales	2	4211.78	4211.78	2105.89	69.05	0.001
Sulfonación	1	2332.91	2332.91	2332.91	76.50	0.001
Carga	1	1878.87	1878.87	1878.87	61.61	0.001
Interacción 2*factores	1	27.46	27.46	27.46	0.90	0.396
Sulfonación*Carga	1	27.46	27.46	27.46	0.90	0.396
Error residual	4	121.99	121.99	30.50	---	---
Error puro	4	121.99	121.99	30.50	---	---
Total	7	4361.24	---	---	---	---

Fuente: Los autores.

Figura E1. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.



Fuente: Los autores.

Capacidad de intercambio iónico

La Tabla E2 muestra que los factores carga y sulfonación son significantes en la respuesta de las membranas en la capacidad de intercambio iónico. En este caso, la interacción entre los dos factores si es significativa (p también es menor que 0.05). Por lo anterior, se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que estos dos factores y su interacción son significantes para el valor de la capacidad de intercambio iónico.

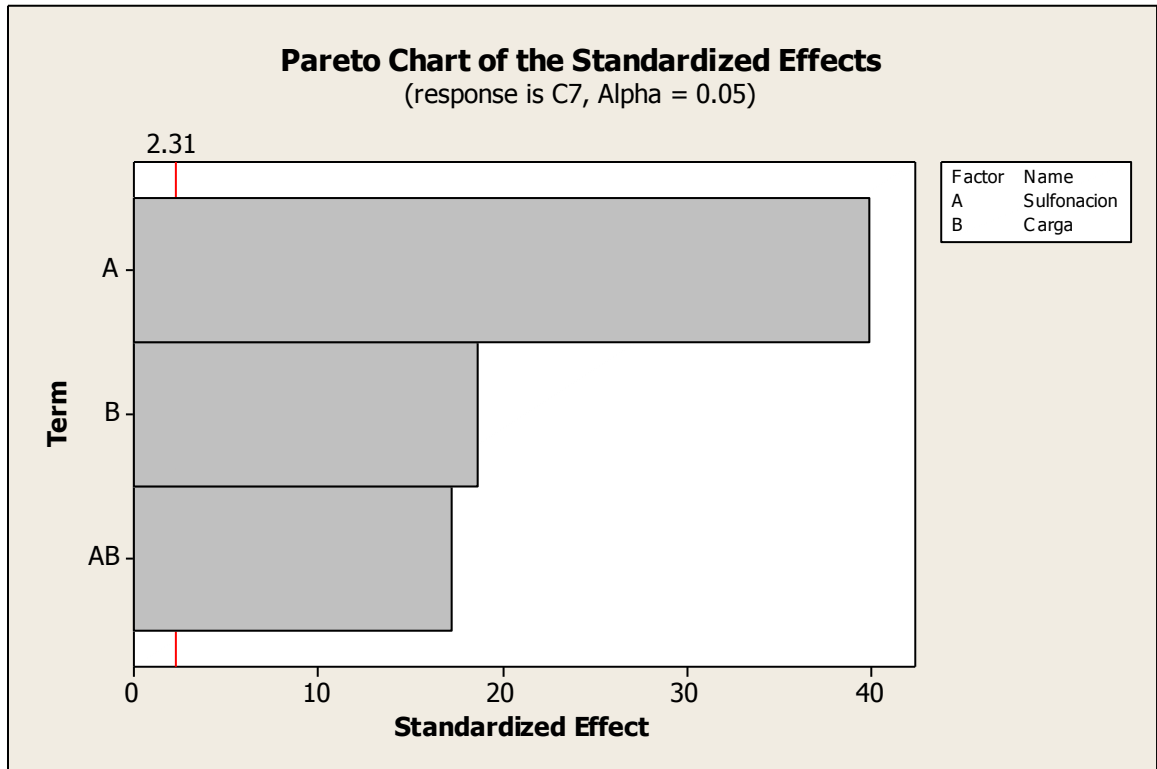
Tabla E2. Análisis de varianza de la capacidad de intercambio iónico

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (Seq)	Suma de cuadrados (Adj)	Media de cuadrados	F	P
Efectos principales	2	0.0278614	0.0278614	0.0139307	971.25	0.000
Sulfonación	1	0.0228632	0.0228632	0.0228632	1594.03	0.000
Carga	1	0.0049982	0.0049982	0.0049982	348.47	0.000
Interacción 2*factores	1	0.0042646	0.0042646	0.0042646	297.33	0.000
Sulfonación*Carga	1	0.0042646	0.0042646	0.0042646	297.33	0.000
Error residual	8	0.0001147	0.0001147	0.0000143	---	---
Error puro	8	0.0001147	0.0001147	0.0000143	---	---
Total	11	0.0322408	---	---	---	---

Fuente: Los autores.

Los anteriores resultados se confirman con el diagrama de Pareto respectivo (Figura E2).

Figura E2. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.



Fuente: Los autores.