

*Evaluación Exergoeconómica de una Celda de Combustible
con Membranas de Intercambio Protónico Sintetizadas a
partir del Copolímero SEPS.*

Ildefonso Baldiris-Navarro



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARTAGENA DE INDIAS D.T. Y C.

2017

*Evaluación Exergoeconómica de una Celda de Combustible
con Membranas de Intercambio Protónico Sintetizadas a
partir del Copolímero SEPS.*

Ch. Eng. Ildelfonso Baldiris-Navarro

*Tesis de Grado presentada como requisito para optar al
título de Magíster en Ingeniería.*

Directores

*PhD, MSc,
Juan Fajardo*

*PhD, MSc,
Alvaro Realpe Jimenez*

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR
FACULTAD DE INGENIERÍA
CARTAGENA
2017**

Cartagena D. T. y C., 10 de Julio de 2017.

Señores

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE BOLÍVAR

Facultad de Ingeniería Mecánica

Comité Evaluador de Trabajos de Grado

Cordial saludo.

Por medio de la presente, me permito someter a su consideración la tesis titulada *“Evaluación Exergoeconómica de una Celda de Combustible con Membranas de Intercambio Protónico Sintetizadas a partir del Copolímero SEPS.”*, del estudiante Ildfonso Baldiris Navarro, para optar por el grado de Magíster en Ingeniería con énfasis en Ingeniería Mecánica.

Cordialmente,

ILDEFONSO BALDIRIS NAVARRO

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Cartagena de Indias D.T y C, 2017

Dedicatoria

A Dios por ser lo más grande en mi vida

A mi esposa e hijos por ser mi motivación

A mi familia por ser un ejemplo de vida

A Yola por su apoyo incondicional

Agradecimiento

*A la Fundación Universitaria Tecnológico Comfenalco por su apoyo al
desarrollo de esta tesis.*

Al Dr. Alvaro Realpe por sus excelentes ideas y recomendaciones.

Al Dr. Juan Fajardo por el valioso tiempo dedicado a esta tesis.

Al Dr. Juan Esteban Tibaquirá por su apoyo desinteresado.

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introducción.....	13
2.	Objetivos.....	16
2.1	Objetivo general	16
2.2	Objetivos específicos	16
3.	Marco teórico conceptual	17
3.1	Celdas combustibles	17
3.2	Procesos de modificación del copolímero SEPS.....	20
3.2.1	Proceso de sulfonación	20
3.2.2	Proceso de adición de carga.....	20
3.3	Caracterización de las membranas	20
3.3.1	Medición de espesor de las membranas	20
3.3.2	Absorción de agua	21
3.3.3	Capacidad de intercambio iónica.....	21
3.3.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FT-IR)	21
3.3.5	Prueba de tensión.....	21
3.3.6	Análisis exergético	22
3.4	Estado del arte	22
4.	Metodología.....	28
4.1	Tipo de investigación	28
4.2	Recolección de información.....	28
4.2.1	Fuentes de información primaria.....	28
4.2.2	Fuentes de información secundaria.....	28
4.3	Población y muestra	28
4.3.1	Población	28
4.3.2	Muestra	29
4.4	Variables.....	29
4.4.1	Variables independientes.....	29
4.4.2	Variables dependientes	29
4.4.3	Variables intervinientes	30
4.5	Procedimiento experimental.....	30
4.5.1	Materiales	30

4.5.2	Diseño experimental para la síntesis de las membranas.....	31
4.5.3.	Preparación de la membrana.....	34
4.6	Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las membranas.....	36
4.6.1	Espesor de membranas	36
4.6.2	Absorción de agua	36
4.6.3	Capacidad de intercambio iónica.....	37
4.6.4	Propiedades mecánicas	37
4.6.4.2	Pruebas en la celda de combustible.....	38
4.7	Modelo matemático del análisis exergético.....	39
4.7.1	Exergía física	40
4.7.2	Exergía química.....	40
4.7.4	Exergía destruida	42
5.	Resultados y discusión	45
5.1.	Espesor de las membranas.....	45
5.2	Absorción de agua	47
5.3	Capacidad de intercambio iónico (IEC)	51
5.4	Propiedades mecánicas	56
5.5	Desempeño de la celda de combustible con la membrana sintetizada.	58
5.5.1	Análisis exergético	60
5.5.2	Análisis exergoeconómico de la celda de combustible	69
6.	Conclusiones.....	74
7.	Recomendaciones	76
8.	Referencias	77
9.	ANEXOS.....	83

Lista de figuras

<i>Fig. 3-1 Esquema de celda de combustible tipo pem</i>	17
<i>Fig. 3-2 Esquema de una mea</i>	19
<i>Fig. 3-3 Proceso de sulfonación</i>	20
<i>Fig. 4-1 Diseño experimental para la síntesis de membranas</i>	31
<i>Fig. 4-2 Diagrama energético de una celda de combustible tipo pem</i>	39
<i>Fig. 5-1 Diagrama de cajas y bigotes para el espesor de las membranas</i>	46
<i>Fig. 5-2 Grafica de medias para el espesor de las membranas</i>	46
<i>Fig. 5-3 Grafico de comparación de medias para el espesor de las membranas</i>	47
<i>Fig. 5-4 Variación de la absorción de agua en las membranas sintetizadas</i>	48
<i>Fig. 5-5 Diagrama de pareto para la absorción de agua</i>	49
<i>Fig. 5-6 Efectos de los factores sobre la absorción de agua</i>	49
<i>Fig. 5-7 Grafica de interacciones de los factores sobre la absorción de agua</i>	50
<i>Fig. 5-8 Comparación de medias para la absorción de agua</i>	51
<i>Fig. 5-9 Grafico de medias para IEC con factor carga</i>	55
<i>Fig. 5-10 Grafico de medias para IEC con factor tiempo de reacción</i>	55
<i>Fig. 5-11 Grafico de interacciones de los factores y efecto sobre la IEC</i>	56
<i>Fig. 5-12 Prueba de tracción a diferentes membranas</i>	56
<i>Fig. 5-13 Espectro de FT-IR para muestra de polímero 2H-2%</i>	57
<i>Fig. 5-14 Curva de polarización y curva de potencia</i>	59
<i>Fig. 5-15 Flujos masicos en la celda de combustible</i>	61
<i>Fig. 5-16 Modelo de exergía destruida en la celda de combustible</i>	64
<i>Fig. 5-17 Grafica de distribución para residuos del modelo de exergía destruida</i>	65
<i>Fig. 5-18 Eficiencia exergética de celda de combustible</i>	66
<i>Fig. 5-19 Modelo de regresión para la eficiencia exergética de la celda</i>	66
<i>Fig. 5-20 Grafica de distribución de residuos del modelo cuadrático</i>	68
<i>Fig. 5-21 Esquema de costos exergéticos en la celda de combustible</i>	69
<i>Fig. 5-22 Costo exergetico de la celda de combustible</i>	70
<i>Fig. 5-23 Modelo de regresión para el costo exergético</i>	71
<i>Fig. 5-24 Distribución de los residuos del modelo de regresión</i>	72
<i>Fig. 5-25 Inversión por unidad de exergía de potencia</i>	73

Lista de tablas

<i>Tabla 4-1 Variables independientes en la síntesis de membranas</i>	29
<i>Tabla 4-2 Variables dependientes en la síntesis de membranas</i>	30
<i>Tabla 4-3 Variables intervinientes en la síntesis de membranas</i>	30
<i>Tabla 4-4 Membranas sintetizadas</i>	31
<i>Tabla 4-5 Propiedades de gases a condiciones estándar</i>	44
<i>Tabla 5-1 Espesor de membranas modificadas en mm</i>	45
<i>Tabla 5-2 Absorción de agua por parte de las membranas</i>	47
<i>Tabla 5-3 Suma de Cuadrados Tipo III</i>	48
<i>Tabla 5-4 Suma de Cuadrados Tipo III</i>	50
<i>Tabla 5-5 Suma de Cuadrados Tipo III</i>	50
<i>Tabla 5-6 Diferencia mínima significativa LSD de Fisher (95%)</i>	51
<i>Tabla 5-7 Tabla de contraste de factores</i>	51
<i>Tabla 5-8 Capacidades de intercambio iónico de membranas sintetizadas en meq/g</i>	52
<i>Tabla 5-9 Análisis de Varianza para Intercambio iónico</i>	52
<i>Tabla 5-10 Suma de Cuadrados Tipo III</i>	53
<i>Tabla 5-11 Diferencia mínima significativa LSD de Fisher (95%)</i>	53
<i>Tabla 5-12 Tabla de contraste de factores</i>	54
<i>Tabla 5-13 Valores energéticos obtenidos en celda de combustible</i>	58
<i>Tabla 5-14 Flujos máxicos de reactivos y productos en la celda</i>	60
<i>Tabla 5-15 Fracciones máxicas de productos en corriente de salida de aire</i>	61
<i>Tabla 5-16 Exergías físicas de corrientes en la celda</i>	62
<i>Tabla 5-17 Exergías estándar de reactivos</i>	62
<i>Tabla 5-18 Exergías químicas las corrientes</i>	63
<i>Tabla 5-19 Exergía total del punto inicial en la curva de polarización.</i>	63
<i>Tabla 5-20 Eficiencia exergética de la celda de combustible</i>	63
<i>Tabla 5-21 Pruebas de Normalidad para los residuos del modelo</i>	65
<i>Tabla 5-22 Estadísticos para modelo de regresión de la eficiencia vs corriente</i>	67
<i>Tabla 5-23 Coeficientes para modelo de regresión</i>	67
<i>Tabla 5-24 Test de Normalidad de residuos</i>	68
<i>Tabla 5-25 Costos exergéticos de la celda</i>	69
<i>Tabla 5-26 coeficientes de modelo de regresión</i>	71
<i>Tabla 5-27 Resumen del modelo</i>	72
<i>Tabla 5-28 Pruebas de Normalidad para los residuos del modelo</i>	72

Introducción

La energía es una pieza fundamental para impulsar la prosperidad y erradicar la pobreza, La energía está en todas partes y transforma todo. Nos ayuda a sobrevivir y nos libera para que alcancemos una vida plena de varias maneras.[1]. Sin embargo, este impresionante progreso no se ha visto realizado en muchas partes del mundo. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (AIE) [2], 1.300 millones de personas viven sin acceso a la electricidad, mientras que 2.600 millones de personas dependen de la biomasa tradicional como fuente de energía para cocinar. A medida que la población mundial se acerca a los 9.000 millones de personas en 2040, nuestro desafío no es solo satisfacer las necesidades básicas sino también mejorar la calidad de vida en el mundo[2]. Está previsto que la población mundial, entre 2010 y 2040, pasará de 7.000 millones a casi 9.000 millones, y la economía mundial aumentará más del doble. Se espera que la demanda mundial de energía incremente casi un 35 % durante el periodo 2016-2040. [3][1]

En el año 2015, la energía primaria se obtuvo del petróleo en un 33%, el 21 % del gas natural y el 27 % del carbón. Esto implica que el 81 % de las necesidades mundiales de producción de energía se cubren a partir de transformaciones energéticas basadas en los combustibles fósiles, siendo el petróleo, el carbón y el gas natural las fuentes energéticas convencionales mayormente utilizadas.[3]. El inconveniente con estas fuentes de energía radica en que el consumo de energía primaria procedente de los combustibles fósiles es responsable de grandes presiones ambientales (calentamiento global, acidificación, oxidación fotoquímica, daños sobre la salud, etc.). Se estima que en los últimos 50 años el incremento del consumo energético ha provocado un aumento en las emisiones mundiales de CO₂ y otros gases de efecto invernadero, alcanzando un nivel cercano a 30,000 millones de toneladas en el año 2009, por lo que el seguimiento a este progresivo consumo constituye un aspecto fundamental en la planificación de las estrategias energéticas y la gestión del medio ambiente[4][5].

Ante este panorama mundial de insuficiencia energética y problemas ambientales los

investigadores vienen desarrollando otros tipos de energías alternativas, que se ajusten a la necesidad de mejorar la calidad de vida, disminuir costos, etc. En este contexto, las energías renovables están convirtiéndose en una opción competitiva en costos en muchos países y circunstancias, sin embargo, el apoyo gubernamental a estos esquemas aún requiere apoyo en muchos países.[6]

Una de estas alternativas son las celdas de combustible, las cuales son dispositivos que usan la energía química de un combustible para de una manera limpia y eficiente producir energía eléctrica. Si el hidrogeno es el combustible entonces electricidad, agua y calor son los únicos productos, disminuyendo así las emisiones de CO₂. Las celdas de combustible son únicas debido a la gran variedad de aplicaciones posibles; ellas pueden proveer tanta energía como para mover una turbina industrial, así como para aplicaciones a escala pequeña como una computadora portátil.

Las celdas de combustible contienen en su estructura una membrana que hace posible el transporte de los protones. Las membranas actualmente comercializadas están ligadas a la modificación de polímeros mediante perfluoraciones, entre estas membranas se encuentran las de marca Nafion® (Du Pont), la cual tiene un intervalo de aplicación muy limitado, con una temperatura de uso por debajo de los 80°C requiriendo una humidificación del 100% y además los costos de producción son bastante elevados.[7][8][9]

Los estudios aplicados a celdas de combustible se han centrado en el estudio del desempeño energético de estas, el cual a veces no es suficiente para definir la conveniencia o no de estos dispositivos[10][11][12]. Por otro lado el análisis exergoeconómico es una herramienta muy útil para la evaluación y mejoramiento de procesos industriales, en este caso la generación eléctrica usando celdas de combustible[13][14].

La presente investigación tiene como finalidad evaluar el desempeño económico-exergético de una celda de combustible que utilice membranas de intercambio protónico

elaboradas en laboratorio. Estas membranas fueron sintetizadas a partir de copolímero de bloque estireno- etileno – propileno – estireno [SEPS] y, sus propiedades fueron modificadas por procesos de sulfonación a distintos tiempos de reacción y por adición de dióxido de titanio en diferentes concentraciones. Luego de preparadas las membranas se procedió a la caracterización de estas. La membrana estadísticamente más prometedora fue utilizada en una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico-PEM. La pregunta de investigación es: ¿cuál es el desempeño exergoeconómico de una celda de combustible que contenga una membrana de intercambio protónico sintetizada a partir de copolímero SEPS modificado por procesos de sulfonación y adición de carga?

Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia del uso de membranas de intercambio protónico sintetizadas en laboratorio a partir de copolímero SEPS en celdas de combustible mediante análisis exergoeconómico.

1.2 Objetivos específicos

Realizar una búsqueda bibliográfica de los temas concernientes a la síntesis de membranas de intercambio protónico y análisis exergoeconómico de celdas de combustible que utilizan membranas de intercambio protónico.

Sintetizar membranas de intercambio protónico a partir de copolímero SEPS con propiedades modificadas por medio de procesos de sulfonación y adición de carga (dióxido de titanio)

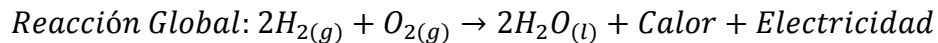
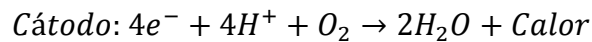
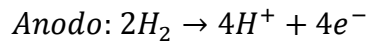
Caracterizar las membranas resultantes a través de análisis fisicoquímicos y mecánicos con el propósito de detectar las membranas más prometedoras para ser usadas en una celda de combustible tipo PEM.

Valorar el desempeño de las membranas de intercambio protónico sintetizadas en una celda de combustible tipo PEM existente por medio de análisis exergoeconómico.

Marco teórico conceptual

1.1 Celdas combustibles

Las celdas de combustible trabajan como baterías solo que no se descargan o necesitan recargarse. Ellas producen electricidad y calor mientras un combustible sea suministrado. Una celda de combustible consiste en dos electrodos, uno negativo (ánodo) y uno positivo (cátodo) intercalados alrededor de un electrolito. Un combustible, como el hidrogeno, es alimentado en el ánodo y aire es alimentado al cátodo. En una celda de combustible con hidrógeno, un catalizador en el ánodo separa las moléculas de hidrógeno en protones y electrones, los cuales toman caminos diferentes hacia el cátodo.



Como puede verse en la fig. 3.1 los electrones pasan a través de un circuito externo, creando un flujo de electricidad. Los protones migran a través del electrolito hasta el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para producir agua y calor. El voltaje producido por una pila simple es pequeño, sin embargo, se pueden asociar en paquetes de varias pilas para proveer el voltaje eléctrico [15] [16].

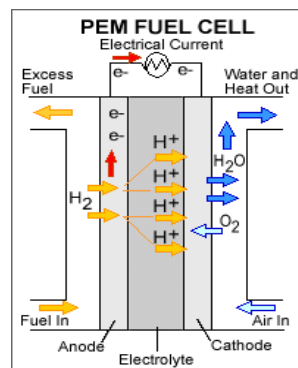


FIG. 0-1 ESQUEMA DE CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Fuente Wang Yun, 2010

Cuando el electrolito de la celda es una membrana polimérica se habla de celda de combustible tipo PEM. La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) usa como electrolito una membrana polimérica ácida basada en agua y electrodos basados en platino. Una PEMFC opera a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 100 °C) y puede adaptar la producción eléctrica para satisfacer los requerimientos necesarios. Debido a las bajas temperaturas manejadas y el uso de metales preciosos en los electrodos, estas celdas deben operar con hidrogeno puro como combustible. [17]

Una parte importante de una celda de combustible son los electrodos, que son las capas catalíticas localizadas en ambos lados de la membrana polimérica y que permiten que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas. Los catalizadores más comúnmente usados incluyen platino y platino/Rutenio soportados en carbón para mejor dispersión del catalizador [18]. Estas mezclas aumentan significativamente el área de superficie de reacción y provee un catalizador ideal para muchos procesos electroquímicos. [17][19]. Otra parte es la capa difusora de gas(GDL por sus siglas en inglés), la cual es una pequeña y porosa hoja que debe proveer una alta conductividad térmica y eléctrica y resistencia a la corrosión química, además controlar el flujo apropiado de gases reactivos (hidrógeno y aire) y gestionar el transporte del agua fuera del ensamble electrodo-membrana (MEA) [19].

Para que una celda tipo PEM opere, es necesaria una membrana de intercambio protónico la cual transporta los iones de hidrógeno, desde el ánodo al cátodo sin dejar pasar los electrones removidos de los átomos de hidrogeno. Estas membranas poliméricas que conducen los protones a través de ella pero que son razonablemente impermeables a los gases cumplen el papel de electrolitos sólidos para una variedad de aplicaciones electroquímicas. En los años setenta DuPont desarrolló un ácido perfluorosulfónico llamado Nafion® que no solo incrementó al doble la conductividad de las membranas, sino que alargó cuatro veces su vida útil (104-105 horas). Hasta el día de hoy este es el estándar para las celdas de combustible tipo PEM. [20][21]

A la unión de las capas difusoras de gases, los electrodos y la membrana se le llama Ensamble Electrodo Membrana (MEA por sus siglas en ingles). La MEA es el componente central de una celda de combustible que ayuda a la producción de la reacción electroquímica necesaria para separar los electrones. En el lado ánodo de la MEA, un combustible (hidrogeno, metanol, etc.) se difunde a través de la membrana y se encuentra en el final del cátodo con un oxidante (oxigeno o aire) y se une con el combustible y recibe los electrones que se han separado del combustible.

Una MEA promedio está compuesta de una membrana polimérica electrolítica (PEM), dos capas de catalizador y dos capas difusoras de gases (GDL). Una MEA con estas características es llamada MEA de 5 capas debido a su composición. Ver fig.3-2. [19][22].

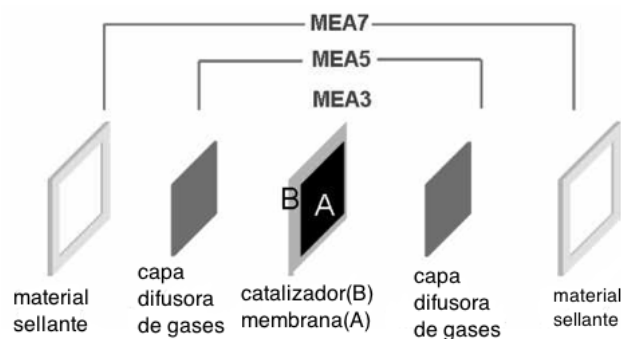


FIG. 0-2 ESQUEMA DE UNA MEA

Fuente: Fuel cell store, 2016

Para alcanzar altas eficiencias en aplicaciones de celdas de combustible, la membrana debe poseer las siguientes propiedades: conductividad protónica alta para soportar altas corrientes con poca pérdida por resistencia. Cero conductividad electrónica, adecuada fuerza mecánica y estabilidad química y electroquímica durante la operación. Control de la humedad, muy baja derivación de combustible u oxígeno para maximizar la eficiencia coulombica y costos de operación acordes con la aplicación pretendida.[21]. También para su correcto funcionamiento la membrana tiene que estar humedecida, permitiendo la movilidad de los iones positivos del ánodo al cátodo y el espesor aconsejado de la película debe estar entre 30 y 100 um. [18] [23]

1.2 Procesos de modificación del copolímero SEPS

Estos procesos tienen por finalidad mejorar las propiedades físicas, química y mecánicas de las membranas. Para esta investigación se llevaron a cabo dos procesos: Sulfonación y adición de carga que para este caso fue dióxido de titanio.

3.2.1 Proceso de sulfonación

El proceso de sulfonación consiste en adicionar ácido sulfúrico a la muestra a tratar, donde se espera que se lleve a cabo la reacción entre este ácido y la membrana produciendo como resultado ácido sulfónico y agua, esto con el fin de aumentar la característica polar de la muestra y de esta forma mejorar el intercambio protónico y la retención de agua, pero disminuyen la estabilidad térmica y oxidativa. (Ver Fig.3-3) [24][25]

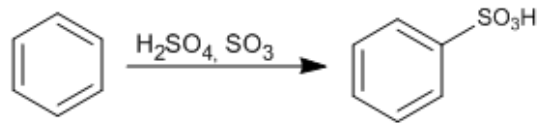


FIG. 0-3 PROCESO DE SULFONACIÓN

3.2.2 Proceso de adición de carga

El dopaje de polímeros con rellenos inorgánicos mejora las propiedades mecánicas, la absorción de agua en la membrana y también ayuda a inhibir la permeación directa por gases de reacción debido al aumento de la tortuosidad de la ruta de transporte. [21] [25][26]

1.3 Caracterización de las membranas

Para caracterizar las membranas fueron hechas diferentes pruebas tanto cualitativas como cuantitativas para determinar si los procesos de sulfonación y de adición de carga fueron eficaces. Estas pruebas fueron las siguientes:

3.3.1 Medición de espesor de las membranas

Las membranas de intercambio protónico comerciales tienen espesores promedio que varían entre 30 y 100 μm lo que permite una buena conducción de protones. Los espesores se midieron utilizando micrómetros digitales calibrados que poseen bajos errores y se

hicieron mediciones en todo el perímetro de la membrana para encontrar un valor promedio del espesor de la membrana.

3.3.2 Absorción de agua

Esta propiedad es medida por método gravimétrico, la membrana es sumergida en agua durante cierto tiempo (24 horas), luego la membrana es pesada tanto húmeda como seca y la diferencia en masa es el contenido del líquido absorbido por la membrana.[27]

3.3.3 Capacidad de intercambio iónica

La capacidad de intercambio de iones (IEC) es el número de iones (H^+) reemplazables por unidad de masa de la membrana seca. La IEC proporciona una indicación de los grupos ácidos que tienen iones H^+ . Estos iones se unen débilmente al grupo SO_3^- y son capaces de pasar del ánodo al cátodo. La membrana es sumergida en una solución alcalina durante un tiempo determinado y luego es enjuagada en agua destilada abundantemente para posteriormente realizar el mismo procedimiento en una solución ácida y al final se titula y la disminución de la concentración del ácido es una medida de la capacidad de intercambio de la membrana. [8][7]

3.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización que informa sobre la estructura de la materia a una escala molecular. La composición química y la disposición de las uniones de los constituyentes de un material polimérico puede ser obtenida por medio de espectroscopía infrarroja. Esta técnica permite la determinación de componentes o grupos de átomos que absorben en el infrarrojo a frecuencias específicas, permitiendo la identificación de la estructura molecular. En esta investigación el espectro de FT-IR fue utilizado para confirmar la existencia de grupos $-SO_3H$ adjuntados a la cadena polimérica después del proceso de sulfonación y para corroborar posible interacción entre el copolímero y el dióxido de titanio en las membranas resultantes. El espectrómetro FT-IR es usado en un rango de medida de $4000-500\text{ cm}^{-1}$ en modo absorbancia.[28]

3.3.5 Prueba de tensión

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o

gradualmente aplicada. La probeta se coloca en una máquina de pruebas y se le aplica una fuerza, que se conoce como carga. Los resultados se pueden presentar en una curva fuerza-deformación [29].[30]

3.3.6 Análisis exergético

El análisis basado en la segunda ley de la termodinámica, también llamado análisis exergético, entrega una medida real del desempeño de un sistema o proceso. A diferencia del balance energético que solo tiene en cuenta la cantidad de energía, la exergía trata tanto con la cantidad como con la calidad de la energía. La exergía total consiste en exergía física, la cual es asociada con la temperatura y la presión de la materia, y la exergía química, la cual está asociada con la desviación de la composición química del sistema de la ambiental.

1.4 Estado del arte

Los polímeros basados en ácidos perfluorosulfónicos tales como ®Nafio(Dupont) son los más prometedores y marcan el estado del arte como membranas poliméricas electrolíticas para celdas de combustible. Sin embargo, algunos inconvenientes como los altos costos de producción, pobres propiedades termoquímicas por encima de 80°C e inadaptabilidad ambiental han sido reportadas. [31]

Klinge *et al* en [12], [32] aplicaron el método de impresión de tinta a chorro para fabricar membranas de intercambio protónico. Obteniendo membranas de espesor entre 8 y 25 μm . Utilizando hidrógeno puro como combustible obtuvieron densidades de potencia de 4 W/cm^2 , la cual es la máxima potencia registrada con membranas Nafion®.

Feng *et al* en [33] prepararon varias membranas compuestas a base de SPAES sulfonado y PBI por polimerización *in situ*. Las membranas originales y compuestas fueron caracterizadas por FTIR y otras pruebas. Los autores mostraron que las propiedades químicas y mecánicas mejoraron y algunas membranas mostraron conductividad protónica de 0.201 S/cm a 80°C lo cual cumple con los requerimientos actuales de para su aplicación en celdas de combustible, incluso mejorando el desempeño de la membrana Nafion 117.

Tan *et al* en [34] sintetizaron 4-Sulfo-2,5-dicarbocifenil sulfonada (SCPS) mediante reacción de sustitución nucleofílica seguida por una reacción de oxidación. Las membranas mostraron excelente solubilidad en solventes orgánicos lo que permitió su laminación en membranas para su uso en PEM, pero las membranas mostraron baja absorción de agua e hinchamiento, exhibieron baja conductividad protónica debido a las interacciones entre el ácido sulfónico y los grupos benzimidazoles, sin embargo, su conductividad protónica puede mejorarse por procesos de mezcla o dopaje.

Wang *et al* in [35] prepararon cinco series de polibenzimidazolas (PBI) sulfonadas usando 6,8-disulfon-1,4 naftaleno-ácido dicarboxílico (DSNAA) como monómero. Mostrando una alta estabilidad térmica y oxidativa. Las membranas exhibieron apropiada absorción de agua, baja hinchazón y excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, mostraron baja conductividad protónica debido a las interacciones ácido base.

Lobato *et al* en [36] preparó y caracterizó una membrana compuesta de PBI y dióxido de titanio, con el fin de evaluar las características de la membrana y su posible aplicación en celdas de combustible de alta temperatura. La nueva membrana compuesta fue comparada con otras membranas basadas en PBI preparadas en laboratorio. El desempeño mostrado por la membrana compuesta con TiO_2 fue notable, con una densidad de corriente alrededor de $800\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (33% más alta respecto con las membranas Nafion®)

Zhao *et al* in [37] sintetizaron cetonas de poliarilén éter sulfonadas teniendo grupos de ácidos carboxílicos y oligómeros o-diamino polibenzimidazoles funcionales (PBI) las membranas mezcladas fueron secadas para inducir cruce entre las membranas. Las membranas reticuladas fueron inmersas en soluciones de ácido fosfórico a varias concentraciones para mejorar su conductividad protónica. Las membranas dopadas con H_3PO_4 presentaron conductividad protónica igual o incluso mayor a la Nafion 117 a baja humedad (50% RH, 70 °C). Más aun, la conductividad protónica de la membrana sin dopar (0.143 S cm^{-1} a 80 °C) fue ligeramente menor que la de la membrana original.

Li *et al* en [9] desarrollaron una nueva forma de producir membranas de intercambio con cadenas de poliestireno injertado (PS) alrededor usando polimerización graft inducida de láminas de fluoropolímeros comerciales. las membranas fueron obtenidas por

sulfonaciones sucesivas de láminas injertadas. La conductividad protónica aumentó al aumentar el grado de injerto y otras pruebas confirmaron que la polimerización graft en polvo, la laminación de las membranas y sucesivas sulfonaciones pueden llevar a Membranas consistentes y homogéneas.

Maza *et al* en [38] prepararon varias membranas basadas en copolímero éster acrílico y estireno, las membranas fueron modificadas por reacciones de sulfonación a diferentes tiempos. Las membranas sulfonadas presentaron mayor absorción de agua, intercambio iónico y resistencia a la tensión que la membrana sin modificar. También encontraron que la absorción de agua, el intercambio iónico y la resistencia a la tensión aumentan al aumentar el tiempo de sulfonación. Estos resultados indican que las membranas preparadas con copolímero éster acrílico- estireno tienen alto potencial para ser usado como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible.

Realpe *et al* en [25] sintetizaron y evaluaron la pertinencia de usar poliéster insaturado y caucho natural en membranas de intercambio protónico. El proceso de sulfonación mejoro la absorción de agua y el intercambio iónico debido a los grupos sulfónicos, pero también las propiedades mecánicas fueron desmejoradas. La vulcanización dinámica produjo la separación de las fases dentro de la membrana lo que condujo a membranas con mejor absorción de agua e intercambio iónico y produjo mayor flexibilidad del producto. Por otro lado, el dopaje con TiO_2 permitió la formación de enlaces $Ti - OH$ lo que incremento la absorción de agua y el intercambio iónico y también confirió rigidez y estabilidad mecánica.

Méndez *et al* en [39] sintetizaron membranas usando copolímero éster acrílico y estireno luego las membranas resultantes fueron sulfonadas y dopadas con TiO_2 . Las membranas fueron caracterizadas físico química y mecánicamente usando diferentes métodos. La membrana sulfonada-cargada exhibió mejores características fisicoquímicas, con una capacidad de intercambio iónico de 0.53 meq/g, retención de agua de 25.8% y una resistencia a la tensión de 4.63 MPa, lo cual confirma que la introducción de grupos sulfónicos mejora las propiedades mecánicas de la membrana, mientras que la presencia de dióxido de titanio aumenta la absorción de agua y el intercambio protónico.

Chen *et al* en [40] prepararon membranas basadas en PBI co-dopadas con ácido

fosfórico(*PA*) y cloruro de antimonio(*SbCl₅*). La membrana mas conductiva (*SbPA₆*) demostró una conductividad protónica de $8.08 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ a 180°C, con una baja sensibilidad a la temperatura en un rango de temperatura de 180 a 260°C. Comparando las membranas con y sin *Sb* es notable que el antimonio disminuye la dependencia con la temperatura de la conductividad protónica.

Jang *et al* en [41] prepararon copolímero sulfonados multibloques poliarilene ether sulfonados (SMPES) conteniendo en anilida fenoltaleína (PPA) como grupo cardo de los bloques oligómeros precursores. Los polímeros sintetizados poseían alto peso molecular, mostraron mejores propiedades térmicas, buena habilidad para el laminado, separación de fases altamente desarrollada y exhibió bajo radio de hinchamiento y relativamente alta conductividad protónica.

Por otro lado, los análisis basados en la segunda ley de la termodinámica, a veces llamados análisis exergéticos dan una medida exacta del desempeño de un sistema. A diferencia del análisis energético que solo se ocupa de la cantidad de energía, la exergía trata tanto con la calidad como la cantidad de energía. Ya que la exergía es una medida verdadera del desempeño de un sistema, los costos exergéticos deberían ser tomados en cuenta con la exergía del sistema. El costo exergético es definido como un costo asociado a cada entrada y salida exergética del sistema, teniendo en cuenta la inversión de capital y los costos de operación y mantenimiento. La combinación del análisis exergéticos y económicos pueden llamarse Exergo economía[14]

El análisis exergético es una metodología para la evaluación del desempeño de equipos y procesos, y envuelve el examinar la exergía en diferentes puntos de una serie de pasos de conservación de la energía. Con esta información pueden evaluarse las eficiencias, y los pasos del proceso que tienen grandes pérdidas pueden ser identificados. [42]

Kazim *et al* en [14] desarrolló análisis exergoeconómico para una celda tipo PEM de 10 kW variando la temperatura, presión, voltajes de la celda y la cantidad de aire. El costo exergético de la celda puede mejorarse adoptando alguna o una combinación de altas

presiones, el aire de entrada o el voltaje de la celda, lo cual demuestra una mejoría significativa en los costos exergéticos. Una reducción del costo exergético puede lograrse disminuyendo el costo del capital, los costos anuales de operación y mantenimiento y el costo del hidrógeno.

Kamarudin *et al* en [43] desarrollaron modelos económicos y caracterizaron las tendencias para las unidades de proceso y servicios más comunes en sistemas de celdas de combustible. En este estudio tomaron como objeto de análisis una celda tipo PEM y establecen los y establecieron los costos inmersos en este equipo.

Sattler en [44] desarrolló y probó una celda de combustible de polímero electrolítico para sistemas de propulsión bajo condiciones marinas, la cual fue usada en aplicaciones submarinas.

Mert *et al* en [45] llevaron a cabo una optimización multi-objetivo de un sistema de celdas de combustible vehicular para maximizar la potencia entregada. Desarrollaron un programa llamado MULOP para resolver este tipo de problemas utilizando algoritmos genéticos híbridos. Como resultado de los estudios se encontró que el costo de producción es inversamente proporcional al trabajo máximo entregado.

Liu *et al* en [46] propusieron y validaron modelos para sistemas energéticos basados en celdas de combustible de óxido sólido. En este artículo, es analizada la conservación de la exergía basado en el desarrollo de modelos electroquímicos y termodinámicos. Los resultados mostraron que pueden alcanzarse eficiencias exergéticas de hasta el 69% con este sistema.

Chan *et al* en [47] desarrollaron un programa de simulación que imitó sistemas energéticos basados en celdas de combustible de óxido sólido simples. Ellos demostraron que replica bien las características de una celda de combustible bajo diferentes condiciones de operación, así como también las propiedades eléctricas de los materiales usados en la celda.

Midilli *et al* en [48] presentaron algunos parámetros nuevos basados en exergía para celdas tipo PEM para estudiar como algunos aspectos de operación y características del sistema afectan el ambiente y la sostenibilidad. Ellos mostraron que los parámetros exergéticos de

la celda en conjunción con el impacto ambiental y el desarrollo sostenible son la eficiencia exergética, el factor de estabilidad exergética, el índice de ambiente sano y el índice de estabilidad exergética. Cualquier incremento en la eficiencia mejora la sustentabilidad exergética. Sin embargo, cualquier aumento en el desperdicio de energía, el factor de destrucción de exergía, los coeficientes de destrucción ambiental aumentan el impacto ambiental de las celdas tipo PEM y por ende disminuye la sustentabilidad.

Hussain *et al* en [49] trataron el modelamiento termodinámico de una celda de combustible tipo PEM con diferentes accesorios. El comportamiento energético y exergético del sistema al variar las condiciones de operación (temperatura, presión y estequiometría) fue analizado. Además, las irreversibilidades en cada componente del sistema fueron determinadas. Los autores encontraron que, al aumentar la densidad de corriente, la diferencia entre la potencia bruta de la pila y la potencia neta del sistema aumenta.

Metodología

1.1 Tipo de investigación

Para el cumplimiento de los objetivos planteados se realizó una investigación cuantitativa de tipo experimental, donde el copolímero estireno-etileno-propileno-estireno [SEPS] fue modificado mediante sulfonación y adición de carga con dióxido de titanio, estableciendo el efecto de estas variables en la conducción protónica de la membrana. El desempeño fue probado en una celda a escala de laboratorio existente en la Universidad Tecnológica de Pereira.

1.2 Recolección de información

4.2.1 Fuentes de información primaria.

Las fuentes de información primaria de la constituyen los datos obtenidos por las pruebas experimentales realizadas en los laboratorios de Operaciones Unitarias y Ciencias de los Materiales del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena y los laboratorios de la Universidad Tecnológica de Pereira, utilizando las membranas fabricadas con y sin modificación a las cuales, se les hicieron pruebas como: Espesor, capacidad iónica, capacidad de absorción de agua, Espectroscopia Infrarroja FT-IR y pruebas de tensión.

4.2.2 Fuentes de información secundaria.

Las fuentes de información secundarias la constituyen los artículos obtenidos de las bases de datos, libros y tesis. En las cuales se obtuvo la información necesaria para la modificación del copolímero de SEPS mediante sulfonación y adición de cargas y del procedimiento para la preparación de las membranas (casting).

1.3 Población y muestra

4.3.1 Población

La población de esta investigación está conformada por la resina del copolímero SEPS

distribuida por la empresa Kraton ubicada en Houston, Texas, Estados Unidos. En este proyecto la población es infinita porque se desconoce la cantidad del producto disponible en el mercado.

4.3.2 Muestra

La muestra consistió en una presentación comercial de 500 g de la resina del copolímero de SEPS donada por la empresa Kraton.

1.4 Variables

4.4.1 Variables independientes

La modificación química y física del copolímero de SEPS se llevó a cabo mediante sulfonación y adición de carga, respectivamente, para realizar estudios del producto a obtener. Por este motivo, las variables independientes concernieron al grado de sulfonación y a la cantidad de carga adicionada al copolímero. En la Tabla 4-1 se presentan las variables independientes consideradas en el presente trabajo.

TABLA 0-1 VARIABLES INDEPENDIENTES EN LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS

VARIABLES INDEPENDIENTES	DEFINICIÓN	UNIDADES
Tiempo de Sulfonación	Número de grupos sulfónicos adheridos al copolímero	Horas
Cantidad de carga	Porcentaje de TiO_2 en el polímero	(%)

4.4.2 Variables dependientes

Las variaciones de la capacidad de retención de agua, el espesor, capacidad iónica, estabilidad química, resistencia a la tracción y eficiencia de la membrana en una celda de combustible, correspondieron a las variables dependientes de esta investigación.

TABLA 0-2 VARIABLES DEPENDIENTES EN LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS

Variable Dependiente	Definición	Unidad
Capacidad iónica	Número equivalente por masa de membrana seca.	m mol/g
Espesor	Grueso de material	mm
Absorción de agua	Porcentaje de agua absorbida por la membrana.	%
Resistencia a Tracción	Máxima Fuerza de tracción resistida por la membrana antes de romperse.	N

4.4.3 Variables intervinientes

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

TABLA 0-3 VARIABLES INTERVINIENTES EN LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS

Variable interviniente	Definición	Unidad
Temperatura ambiente	Contenido de energía interna de las moléculas	°C
Velocidad de agitación	Rapidez de disolución del copolímero en un volumen determinado.	rpm

1.5 Procedimiento experimental

4.5.1 Materiales

El copolímero y reactivos utilizados en esta investigación son grado reactivo lo que garantiza la veracidad de los datos obtenidos. El copolímero SEPS fue obtenido de la compañía americana Kraton y usado como fue recibido. (b.p. / 760mmHg), diclorometano (Merk) usado como se recibió (b.p. 40 °C / 760mmHg), tolueno (Fisher Scientific) usado como fue recibido (b.p. 110.6 °C / 760mmHg), anhídrido acético (Ac₂O, Fisher Scientific) usado como se recibió (b.p. 138 °C), ácido sulfúrico (Aldrich) Formula Empírica: H₂SO₄ xSO₃, (b.p. 120 °C), metanol (Fisher Scientific) solvente grado HPLC y usado sir purificación (b.p. 64.7 °C / 760mmHg) y dióxido de titanio (b.p. 2500-3000 °C / 760mmHg).

4.5.2 Diseño experimental para la síntesis de las membranas

Para esta investigación fueron utilizados dos factores, el tiempo de sulfonación y la adición de carga. El primer factor tiene tres niveles (0h, 1h, 2h) y el segundo tiene cuatro niveles (0%, 2%, 5% y 7%), como los factores no tenían el mismo número de niveles, se desarrolló un diseño experimental de tipo multifactorial 4x3, como se muestra en la fig. 4-1. Con este diseño se pretendió encontrar la relación entre estas dos variables independientes y las variables de respuestas: absorción de agua, capacidad iónica, espesor y resistencia a la tracción.

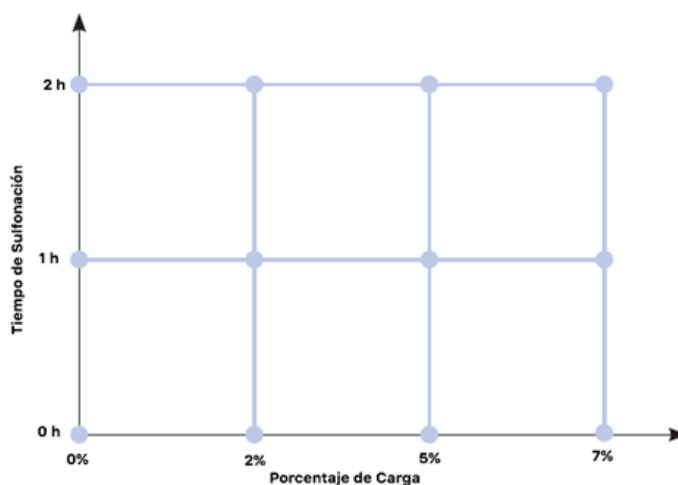


FIG. 0-1 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS

Este diseño implicó la síntesis de doce (12) membranas poliméricas debidamente etiquetada como se detallan en la siguiente tabla:

TABLA 0-4 MEMBRANAS SINTETIZADAS

Tipo de Membrana	Etiquetas
Sin Modificar	SM
Sulfonada 1 hora	S(1h)
Sulfonada 2 horas	S(2h)
Cargada 2% TiO_2	C(2%)
Cargada 5% TiO_2	C(5%)
Cargada 7% TiO_2	C(7%)
Sulfonada 1 hora y Cargada 2% TiO_2	S(1h) C(2%)
Sulfonada 1 hora y Cargada 5% TiO_2	S(1h) C(5%)

Sulfonada 1 hora y Cargada 7% TiO_2	S(1h) C(7%)
Sulfonada 2 horas y Cargada 2% TiO_2	S(2h) C(2%)
Sulfonada 2 horas y Cargada 5% TiO_2	S(2h) C(5%)
Sulfonada 2 horas y Cargada 7% TiO_2	S(2h) C(7%)

4.5.2.1 Modelo estadístico e hipótesis de interés para el diseño experimental en la síntesis de membranas.

De acuerdo con varios autores[50][51][52], el modelo estadístico de efectos para este tipo de diseño está dado por:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}; \quad \text{Ec(4-1)}$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, n \quad \text{Ec(4-2)}$$

donde μ es la media general, α_i es el efecto debido al i -ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j -ésimo nivel del factor B, $(\alpha\beta)_{ij}$ representa al efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio que se supone sigue una distribución normal con media cero y varianza constante $\sigma^2(N(0, \sigma^2))$ y son independientes entre sí. Para que la estimación de los parámetros en este modelo sea única, se introducen las restricciones

$$\sum_{i=1}^a \alpha_i = 0, \sum_{j=1}^b \beta_j = 0, \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad \text{Ec(4-3)}$$

Es decir, los efectos dados en el modelo son desviaciones relacionadas con la media global.

Las hipótesis de interés para los tres efectos en el modelo anterior son:

H_0 : Efecto del Porcentaje de carga (A) = 0

H_A : Efecto del Porcentaje de carga (A) \neq 0

H_0 : Porcentaje de carga x Tiempo de Sulfonación (AB) = 0

H_A : Porcentaje de carga x Tiempo de Sulfonación (AB) \neq 0

Estas hipótesis se prueban mediante la técnica de análisis de varianza, que para un diseño factorial a x b con n réplicas resulta de descomponer la variación total como,

$$SC_T = SC_A + SC_B + SC_{AB} + SC_E \quad \text{Ec(4-4)}$$

donde los respectivos grados de libertad de cada una de ellas son:

$$nab - 1 = (a - 1) + (b - 1) + (a - 1)(b - 1) + ab(n - 1) \quad \text{Ec(4-5)}$$

El factor (n - 1) en los grados de libertad de la suma de cuadrados del error (SCE) señala que se necesitan al menos dos réplicas del experimento para calcular este componente y, por ende, para construir una tabla de ANOVA. Recordemos que las sumas de cuadrados divididas entre sus correspondientes grados de libertad se llaman cuadrados medios (CM). Al dividir éstos entre el cuadrado medio del error (CME) se obtienen estadísticos de prueba con distribución F.

Si el valor-p es menor al nivel de significancia a prefijado, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el correspondiente efecto está activo o influye en la variable de respuesta. Recordando la notación de puntos para representar sumas y medias: $Y_{...}$ es la suma de todas las observaciones; $\bar{Y}_{...}$ es la media global; $Y_{i..}$ es el total en el nivel i del factor A; $\bar{Y}_{i..}$ es la media en el nivel i del factor A; $Y_{.j.}$ es el total en el nivel j del factor B y $\bar{Y}_{.j.}$ es la correspondiente media. Es decir:

$$Y_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{...} = \frac{Y_{...}}{abn} \quad \text{Ec(4-6)}$$

$$Y_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{i..} = \frac{Y_{i..}}{bn} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad \text{Ec(4-7)}$$

$$Y_{.j.} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{.j.} = \frac{Y_{.j.}}{an} \quad j = 1, 2, \dots, b \quad \text{Ec(4-8)}$$

$$Y_{ij.} = \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{ij.} = \frac{Y_{ij.}}{n} \quad \text{Ec(4-9)}$$

Con esta notación la suma de cuadrados totales es:

$$SC_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} \quad \text{Ec(4-10)}$$

donde $N = abn$ es el total de observaciones en el experimento. Las sumas de cuadrados de efectos son:

$$SC_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y_{i..}^2}{bn} - \frac{Y_{...}^2}{N}, \quad \text{Ec(4-11)}$$

$$SC_B = \sum_{j=1}^b \frac{Y_{.j.}^2}{an} - \frac{Y_{...}^2}{N}, \quad \text{Ec(4-12)}$$

$$SC_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij.}^2}{n} - \frac{Y_{...}^2}{N} - SC_A - SC_B \quad \text{Ec(4-13)}$$

y al final, al restar éstas del total, se obtiene la suma de cuadrados del error como:

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_{AB} \quad \text{Ec(4-14)}$$

Esta metodología será usada para el estudio de la influencia de las variables independientes (Tiempo de sulfonación y cantidad de carga) sobre las variables dependientes (Capacidad iónica, absorción de agua) y serán analizadas en estudios por separado.

4.5.3. Preparación de la membrana

La técnica de solución Casting fue la utilizada para preparar las membranas, esta técnica consiste en solubilizar el copolímero en un solvente volátil para poder moldearlo a la forma deseada. En este caso fueron usadas cajas de Petri para moldear las láminas a una forma circular y luego el solvente se dejó evaporar totalmente (Ver anexo 1).

4.5.3.1. Membranas sin modificación

Siete gramos del copolímero de SEPS fueron medidos en un beaker, luego fueron adicionados 70 ml de tolueno. la solución fue agitada y mantenida a una temperatura de 40° C, durante dos horas. Al cabo de este lapso las muestras fueron vertidas en cajas de

Petri y dejadas en reposo hasta evaporar la totalidad del solvente y el resultado fueron películas del copolímero de SEPS sin modificar.

4.5.3.2. Proceso de sulfonación

Este proceso fue realizado para mejorar las propiedades del copolímero y alcanzar una mayor conductividad de protones. Para realizar este ensayo fue preparada una solución de agente sulfonante. Para preparar esta solución 100 mL de diclorometano fueron adicionados en un beaker y refrigerados, pasados diez minutos fueron adicionados 4.73 mL de anhídrido acético, luego de diez minutos 2.68 mL de ácido sulfúrico fueron añadidos. Previo a esto siete gramos de SEPS fueron solubilizados en 100 mL de diclorometano. Cuando el agente sulfonante estuvo listo fue adicionado al polímero. La mezcla fue mantenida a constante agitación y se depositó en un balón de precipitado el cual estuvo conectado a un condensador por espacio de 2 horas, pasado este tiempo la reacción fue detenida con 100 mL de metanol, seguidamente la solución en el balón se filtró para obtener el polímero sulfonado.

4.5.3.3. Membranas cargadas con dióxido de titanio

Para este paso primero el dióxido de titanio se disolvió en tolueno para obtener una solución de carga. Luego de obtener la solución de carga se añadió a la mezcla 7 g del copolímero de SEPS, luego de la adición se mantuvo una agitación continua y calentamiento a 40°C por dos horas, terminado este proceso se vertió el contenido en una caja Petri, con el fin de obtener la película del copolímero de SEPS cargada con partículas de Dióxido de Titanio.

4.5.3.4. Membranas sulfonadas

Después de la obtención del copolímero sulfonado y de un proceso de purificación con agua destilada y agua desionizada para remover los reactivos y neutralizar pH, el polímero neutralizado pasó a un horno donde estuvo 24 horas a 60°C con el fin de garantizar la eliminación total de los reactivos. Ya obtenido el polímero sin rastro de reactivos se sumergió en 70 ml de tolueno con agitación y calentamiento a una temperatura de 40°C,

luego la mezcla se trasladó a una caja Petri donde reposó por 24 horas hasta que el tolueno fuese evaporado.

4.5.3.5. Membranas sulfonadas-cargadas

Para la obtención de este tipo de membranas a la solución resultante de la mezcla de dióxido de titanio más tolueno se le agregó el copolímero sulfonado (descrito en la sección de modificación del copolímero), la mezcla resultante fue agitada a una temperatura de 40°C hasta alcanzar una solución homogénea, luego dicha solución fue vertida en cajas de petri hasta que el resultado fuera una membrana sulfonada-cargada.

1.6 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las membranas

Las membranas obtenidas fueron sometidas a diversos estudios, con el fin de cuantificar y calificar como el tiempo de sulfonación y el porcentaje de adición de carga fueron eficientes en el mejoramiento de las propiedades de las membranas

1.6.1 Espesor de membranas

Para la medición del espesor de las membranas fue utilizado un pie de rey marca redline mechanics con un error de ± 0.01 mm, las mediciones fueron hechas en nueve diferentes puntos alrededor de la membrana para verificar la homogeneidad del espesor de la membrana obtenida.

1.6.2 Absorción de agua

Para realizar esta prueba fueron tomadas muestras de cada tipo de membrana con un área de 2 cm x 2 cm, las muestras inicialmente se pesaron secas (w_d), luego se sumergieron durante 24 horas en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente; transcurrido este tiempo se retiraron y se removió el agua superficial con papel absorbente, calculándose el peso húmedo de la muestra (w_w). El porcentaje de retención de agua se

calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción de agua} = \frac{w_w - w_d}{w_d} \times 100\% \quad \text{Ec(4-15)}$$

Esta prueba fue realizada por duplicado en los laboratorios de ingeniería de la universidad de Cartagena.

1.6.3 Capacidad de intercambio iónica

Para evaluar esta propiedad se tomaron muestras de los diferentes tipos de membranas con área de 2 cm x 2 cm. Las membranas fueron inmersas en solución 1 M de HCl durante 24 horas para llevarla a la forma protónica, transcurrido el tiempo se retiraron y se lavaron con abundante agua destilada para eliminar el ácido no absorbido. Posteriormente las membranas se colocaron en solución 0.1 M de *NaCl* por 24 horas, luego se removieron utilizando una pinza esterilizada y se tituló la solución con *NaOH* 0.01 M. La capacidad de intercambio iónico (IEC) se calculó mediante la siguiente relación

$$IEC_{\left(\frac{meq}{g}\right)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{w} \quad \text{Ec(4-16)}$$

donde V_{NaOH} es el volumen de NaOH gastado en la titulación, C_{NaOH} es la concentración molar de *NaOH* y w es la masa de la membrana seca. Esta prueba fue realizada por triplicado en los laboratorios de ingeniería de la universidad de Cartagena.

4.6.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las membranas fueron medidas usando un Universal Tester EZ- S Shimatzu, a una velocidad de 250 mm/min. Las dimensiones de las muestras fueron 25 mm x 70 mm, cada membrana con su espesor característico, una sola vez.

4.6.4.1 FT- IR

La espectroscopia infrarroja fue empleada en esta investigación para comprobar la interacción entre los grupos sulfónicos y la carga adicionada en la matriz polimérica. Para ello fue utilizado un espectrofotómetro SHIMADZU 8400 S, obteniendo los espectros en el

rango entre 400 - 4000 cm^{-1} (ver anexo 2).

4.6.5 Pruebas en la celda de combustible

Todas las pruebas en la celda de combustible fueron hechas en una celda construida en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de Pereira. Esta consta de placas bipolares construidas de grafito tipo Ellor 50, con dimensiones de 80 mm x 80 mm y una profundidad de 10 mm. Las placas base que conforman el soporte principal fueron fabricadas en aluminio. Los colectores que consisten en dos piezas que fueron fabricadas en cobre con un espesor de 3 mm. Los empaques son de vinilo de 4 mm y actúan como sellos para prevenir fugas y también como aislante eléctrico. Para el conjunto membrana-electrodo(MEA) fueron adquiridos electrodos y capa difusora de gases de la empresa Fuel Cell Store ubicada en la ciudad de College Station, Texas, USA. Los electrodos son de referencia 0.2 mg/cm^2 20% Platinum on Vulcan - Carbon Cloth Electrode, lo que quiere decir 20% de Platino en Carbón y la capa difusora de referencia AvCarb EP40 es de substrato en papel de carbón. Los electrodos y las capas difusoras tenían una dimensión de 5 cm x 5 cm. La membrana polimérica utilizada fue la codificada 2 horas 2% de carga, con una dimensión de 5 cm x 5 cm. Los componentes hasta aquí mencionados fueron ensamblados en un solo conjunto semejando un sándwich por lo que se utilizaron 8 pernos de 1/4" x 4" con tornillo y arandela para asegurar el montaje. Es muy importante que éstos queden debidamente alineados para asegurar el correcto funcionamiento de la celda.

Los flujómetros usados fueron de marca Dwyer®, los manómetros son marca Astro®. El aire y el hidrógeno que alimentan la celda de combustible son suministrados por dos cilindros de 6,5 m^3 y 6 m^3 respectivamente los cuales, por razones de seguridad, son ubicados a una distancia de aproximadamente 10 m de la celda de combustible. El hidrógeno y aire fueron alimentados a la celda de combustible con flujos volumétricos de 0,1341 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y 0,3619 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente, sin ningún pre-tratamiento según datos obtenidos del funcionamiento de la celda en experimentos previos (Ver anexo 3).

1.7 Modelo matemático del análisis exergético

La eficiencia exergética, la cual está definida como la eficiencia de la segunda ley de la termodinámica, da un valor real del desempeño de cualquier sistema desde el punto de vista termodinámico. La eficiencia exergética de una celda como en la figura 4-2, es la relación entre el trabajo obtenido W , sobre la diferencia de exergía entre los reactivos (Aire + Hidrógeno) y la exergía de los productos (Aire + Agua), la cual puede determinarse por la siguiente formula:

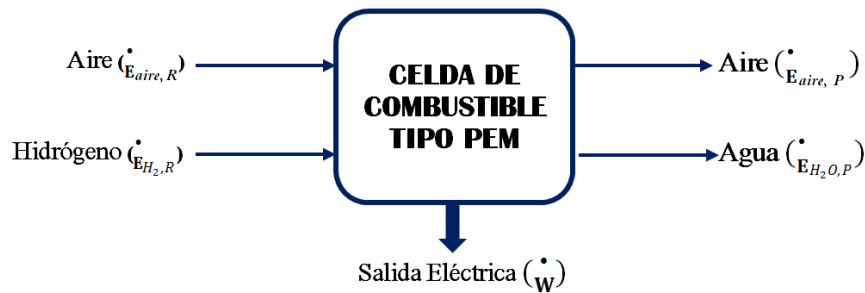


FIG. 0-2 DIAGRAMA ENERGÉTICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

$$\varepsilon = \frac{\text{Salida Eléctrica}}{(\text{Exergía})_R - (\text{Exergía})_P} \quad (4-17)$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}}{(\dot{E}_{air,R} + \dot{E}_{H_2,R}) - (\dot{E}_{air,P} + \dot{E}_{H_2O,P})} \quad (4-18)$$

donde $\dot{E}_{air,R}$, $\dot{E}_{H_2,R}$, $\dot{E}_{air,P}$, $\dot{E}_{H_2O,P}$ son las exergías totales de reactivos, aire y combustible, y de los productos aire y agua respectivamente, esta formulación ha sido utilizada por otros autores obteniendo valores acertados para esta propiedad[53][54][55]. Asumiendo despreciables los efectos de la energía cinética y potencial en la celda de combustible, la transferencia total de exergía por unidad de masa para cada reactivo y producto consiste en la combinación de la exergía física y química.

$$e = e^{CH} + e^{PH} \quad (4-19)$$

4.7.1 Exergía física

Esta exergía está asociada con la temperatura y la presión de los reactivos y productos de la celda de combustible. La exergía física se expresa en términos de las diferencias de entalpia y entropía de reactivos y productos y su estado a condiciones estándares (298K y 1 atm) respectivamente[56]. Matemáticamente puede describirse así:

$$e^{PH} = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (4-20)$$

donde h_o y s_o son la entalpia y la entropía evaluadas a condiciones estándar, respectivamente. Los gases que actúan en una celda se pueden considerar ideales, para estos gases con calor especifico constantes C_p y relación de calor especifico k la exergía física puede expresarse como:

$$e^{PH} = C_p T_o \left[\frac{T}{T_o} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) + \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (4-21)$$

4.7.2 Exergía química

La exergía química está relacionada con la desviación que tiene la composición del sistema y los alrededores. Para simplificar, la exergía se calculará a condiciones estándar $T=298K$ y $P_o= 1$ atm. La exergía química del aire producido de la reacción electroquímica debe calcularse en términos de la fracción molar de cada componente en la mezcla (x) usando la siguiente ecuación:

$$e^{CH} = \sum x_n e_n^{CH} + RT_o \sum x_n \ln x_n \quad (4-22)$$

Esta ecuación será utilizada para el aire producido ya que las fracciones molares de las mezclas en el aire serian diferentes que aquellas a condiciones estándar, especialmente la fracción molar del oxígeno que será reducida como resultado de la reacción con el hidrogeno [56].

4.7.3 Calculo de flujos másicos de los reactivos y productos en la celda de combustible

Dependiendo de la potencia obtenida W y el voltaje de la celda V , la relación estequiometrica de aire λ , el flujo másico de reactivos y productos puede calcularse fácilmente por medio de la ecuación usada por Larminie y Dicks[57].

Primero se debe calcular el valor de λ , por medio de la relación entre los flujos de operación de oxígeno e hidrógeno y la relación estequiométrica de los mismos. Utilizando la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{\frac{\text{moles oxígeno}}{\text{moles hidrógeno}}}{\frac{\text{Coeficiente Estequiométrico O}_2}{\text{Coeficiente Estequiométrico H}_2}} \quad (4-23)$$

Los flujos másicos de aire y combustible de entrada que reaccionan pueden evaluarse por la siguiente reacción:

$$\dot{m}_{air,R} = 3.57 \times 10^{-7} \left(\frac{\lambda \dot{W}}{V} \right) \quad (4-24)$$

$$\dot{m}_{H_2R} = 1.05 \times 10^{-8} \left(\frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (4-25)$$

El flujo másico de aire producido puede definirse estequiometricamente como la diferencia entre la cantidad de oxígeno inicial y la cantidad de oxígeno consumida por la reacción con el hidrógeno para producir agua:

$$\dot{m}_{air,P} = 3.57 \times 10^{-7} \left(\frac{\lambda \dot{W}}{V} \right) - 8.29 \times 10^{-8} \left(\frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (4-26)$$

El flujo de agua producida por la celda puede calcularse mediante la expresión:

$$\dot{m}_{H_2O,P} = 9.34 \times 10^{-7} \left(\frac{\lambda \dot{W}}{V} \right) - 8.29 \times 10^{-8} \left(\frac{\dot{W}}{V} \right) \quad (4-27)$$

La exergía total de los reactivos y productos puede determinarse usando las siguientes ecuaciones:

$$\dot{E}_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} e_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} (e^{CH} + e^{PH})_{H_2,R} \quad (4-28)$$

$$\dot{E}_{air,R} = \dot{m}_{air,R} e_{air,R} = \dot{m}_{air,R} (e^{CH} + e^{PH})_{air,R} \quad (4-29)$$

$$\dot{E}_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} e_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} (e^{CH} + e^{PH})_{H_2O,P} \quad (4-30)$$

$$\dot{E}_{air,P} = \dot{m}_{air,P} e_{air,P} = \dot{m}_{air,P} (e^{CH} + e^{PH})_{air,P} \quad (4-31)$$

4.7.4 Exergía destruida

Las irreversibilidades en los procesos siempre generan entropía y cualquier cosa que genere entropía también destruye la exergía. La exergía destruida es una cantidad positiva para cualquier proceso real y se convierte en cero para un proceso reversible. La exergía destruida representa el potencial perdido de trabajo y también se llama irreversibilidad o trabajo perdido. El cambio de exergía de un sistema puede ser positivo o negativo durante un proceso, pero la exergía destruida no puede ser negativa. Para este estudio la exergía destruida se calculó restando las exergías de reactivos y productos y a esta diferencia se le restó la potencia generada. Así:

$$Ex_{des} = \dot{E}_{H_2,R} + \dot{E}_{air,R} - \dot{E}_{H_2O,P} - \dot{E}_{air,P} - \dot{W} \quad (4-32)$$

Para el cálculo del costo exergético de una celda como la descrita en la figura 4-2, puede usarse la siguiente expresión:

$$C_{H_2O} \dot{E}_{H_2O,P} + C_{air} \dot{E}_{air,P} + C_W \dot{W} = C_{air} \dot{E}_{air,R} + C_{H_2} \dot{E}_{H_2,R} + Z_{FC} \quad (4-33)$$

el costo exergético de la potencia de la celda puede determinarse despejando C_W así:

$$C_W = \frac{C_{air} \dot{E}_{air,R} + C_{H_2} \dot{E}_{H_2,R} - C_{H_2O} \dot{E}_{H_2O,P} - C_{air} \dot{E}_{air,P} + Z_{FC}}{\dot{W}} \quad (\$GJ) \quad (4-34)$$

donde: Z_{FC} es el costo de inversión total de la celda de combustible, la cual es una función de costo de inversión de capital Z^{CI} y del costo de inversión y mantenimiento de la celda

$Z^{O\&M}$

$$Z_{FC} = Z^{Cl} + Z^{O\&M} \quad (4-35)$$

El costo de capital de la celda se calculó en términos del costo anual del capital, el factor de capacidad y la potencia de la celda así:

$$Z_{Cl} = \frac{ACC\dot{W}}{CF \times 8760 \left(\frac{h}{yr}\right) 3600 \left(\frac{s}{h}\right)} (\$/s) \quad (4-36)$$

Donde el factor de capacidad de la celda CF se estima como un 90% operacional. El costo anual del capital ACC, es calculado en términos del costo de la celda C_{FC} y el factor de recuperación de la inversión CRF, el cual cuenta como el costo anual uniforme equivalente en el número de años (n_y) de una inversión a una tasa de interés anual i_r .

$$ACC = C_{FR} CRF \quad (4-37)$$

$$CRF = \frac{i_r(1+i_r)^{n_y}}{(1+i_r)^{n_y}-1} \quad (4-38)$$

Tomando una tasa de interés anual de 7% y un tiempo de vida de 5 años para la celda, el factor de recuperación de capital CRF es 0.244 años⁻¹. En este análisis tomaremos el costo promedio de la celda $C_{FC} = 1200 \text{ \$/kW}$ de potencia de salida y un costo anual O & M $C^{O\&M} = 100 \text{ \$/kW}$ basados en los altos costos de estos equipos, estos datos fueron suministrados por personal encargado en la Universidad Tecnológica de Pereira del manejo del equipo.

El costo de operación y mantenimiento $Z^{O\&M}$ puede expresarse como:

$$Z^{O\&M} = \frac{C^{O\&M}\dot{W}}{8760 \left(\frac{h}{yr}\right) 3600 \left(\frac{s}{h}\right)} (\$/s) \quad (4-39)$$

donde: $C^{O\&M}$ es el costo anual de operación y mantenimiento de la celda de combustible. Las propiedades de la celda de combustible con las condiciones de operación y con su

costo relacionado están depositados en la tabla 4-5[14].

TABLA 0-5 PROPIEDADES DE GASES A CONDICIONES ESTÁNDAR

Propiedad	Valor
Temperatura estándar, T_0	298 K
Presión Estándar, P_0	1 atm
Calor específico promedio del aire, C_p	1.005 kJ/kg·K
Calor específico promedio del hidrógeno, C_p	14.3 kJ/kg·K
Relación poder específico aire e hidrógeno, k	1.4
Entalpía del agua a condiciones estándar, h_0	104.88 kJ/kg
Entropía del agua a condiciones estándar, S_0	0.3674 kJ/kmol
Entalpía de aire en producto a condiciones estándar, h_0	-21,120.0 kJ/kmol
Entropía de aire en producto a condiciones estándar, S_0	129.17 kJ/kmol·K
Estequiometría del Aire, λ	5.397
Costo del hidrogeno	10 \$/GJ
Costo del agua	1 \$/m ³
Costo del aire (O ₂)	0,011 \$/kg
Costo celda de combustible (Costo capital)	1200 \$/kW
Factor de capacidad de la celda combustible	0.9
Tiempo de vida de la celda	5 años
Tasa promedio de interés anual	7 %
Costo anual de operación y mantenimiento(O&M)	100 \$/kW

4.8. Análisis de los datos

Para realizar el análisis de los datos obtenidos se aplicaron los siguientes conceptos

Intervalos de confianza

Un intervalo de confianza (o estimación del intervalo) es un rango (o un intervalo) de valores que se usa para estimar el valor real de un parámetro poblacional. El intervalo de confianza suele abreviarse como IC. Un intervalo de confianza se asocia con un nivel de confianza, como 0.95 (o 95%). El nivel de confianza nos da la tasa de éxitos del procedimiento que se utiliza para construir el intervalo de confianza.

Prueba de shapiro wilks

Prueba de kolmogorov smirnova

Resultados y discusión

5.1. Espesor de las membranas

El espesor de todas las membranas incluida la no modificada fueron medidas en diferentes puntos de estas y los resultados estadísticos descriptivos son mostrados en la tabla 5-1.

TABLA 0-1 ESPESOR DE MEMBRANAS MODIFICADAS EN MM

Membrana	SM	C2%	C5%	C7%	S(1h)	S(2h)	S(1h)C(2%)	S(1h)C(5%)	S(1h)C(7%)	S(2h)C(2%)	S(2h)C(5%)	S(2h)C(7%)
	1,3	1,26	1,11	0,97	0,4	0,53	0,28	1,02	0,88	0,02	0,28	0,22
	1,18	1,34	1,05	0,95	0,45	0,76	0,27	0,88	0,76	0,02	0,28	0,24
	1,28	1,35	1,01	1,09	0,51	0,78	0,23	0,83	0,88	0,01	0,25	0,29
	1,18	1,13	1,03	1,15	0,21	0,48	0,27	0,51	0,58	0,02	0,16	0,21
	0,82	1,22	0,9	1,19	0,29	0,39	0,24	0,54	0,47	0,03	0,18	0,24
	0,9	1,25	0,9	1,1	0,13	0,44	0,34	0,57	0,50	0,04	0,11	0,18
	1,21	1,27	1,36	1,55	0,36	0,47	0,55	1,24	0,74	0,01	0,06	0,27
	1,05	1,4	1,57	1,54	0,43	0,15	0,16	1,17	0,53	0,02	0,05	0,23
	1,31	1,69	1,33	1,53	0,39	0,14	0,29	1,4	0,44	0,04	0,02	0,16
Media(mm)	1,14	1,32	1,14	1,23	0,35	0,46	0,29	0,91	0,64	0,02	0,15	0,23
Des.Est(mm)	0,18	0,16	0,23	0,24	0,12	0,22	0,11	0,33	0,17	0,01	0,10	0,04
Coe. Var	15,56	12,0	20,16	19,89	34,35	48,71	37,09	35,92	27,18	47,92	65,24	17,92

Los resultados de la prueba de comparación de medias y datos atípicos por medio de cajas y bigotes pueden observarse en las figuras 5-1, 5-2 y 5-3. Todas las mediciones están dadas en mm.

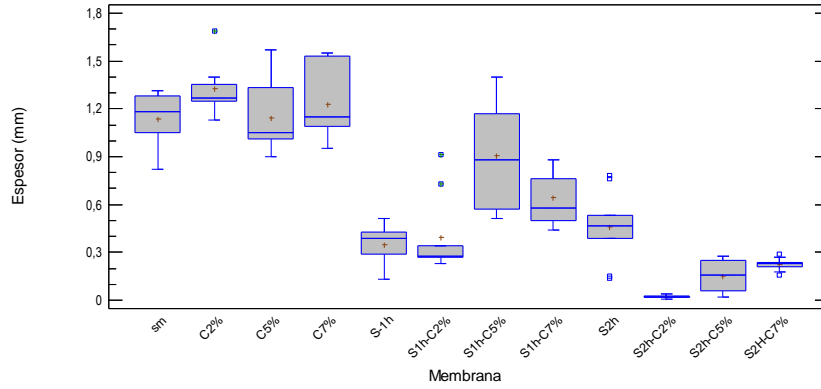


FIG. 0-1 DIAGRAMA DE CAJAS Y BIGOTES PARA EL ESPESOR DE LAS MEMBRANAS

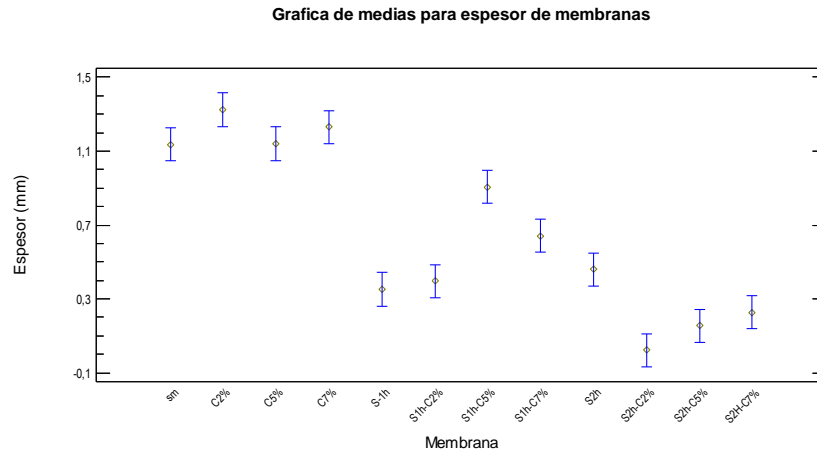


FIG. 0-2 GRÁFICA DE MEDIAS PARA EL ESPESOR DE LAS MEMBRANAS

Puesto que el p-valor de la prueba-F es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 12 membranas sintetizadas el método casting por con un nivel del 95,0% de confianza. Físicamente puede verse que las membranas no presentan uniformidad en cuanto al espesor, lo cual se vio reflejado en el estudio estadístico. Esta falla en el procedimiento de laminación puede afectar el proceso de conducción de protones de las membranas, ya que la membrana puede actuar como una resistencia al transporte de los protones.

Analizando los intervalos de confianza de los espesores de las membranas más delgadas,

por ser este un factor relevante en la conducción de la membrana, se obtuvo que el intervalo con un 95% de confianza para la media del espesor de la membrana Sulfonada 2 h y 2% de carga es [0,0147mm – 0,0319mm], para la membrana de 2 horas y cargada 5% el intervalo es [0,0770mm – 0,2319mm] y para la membrana de 2 horas y 7% de carga el intervalo de confianza es de [0,1954mm – 0,2579mm].

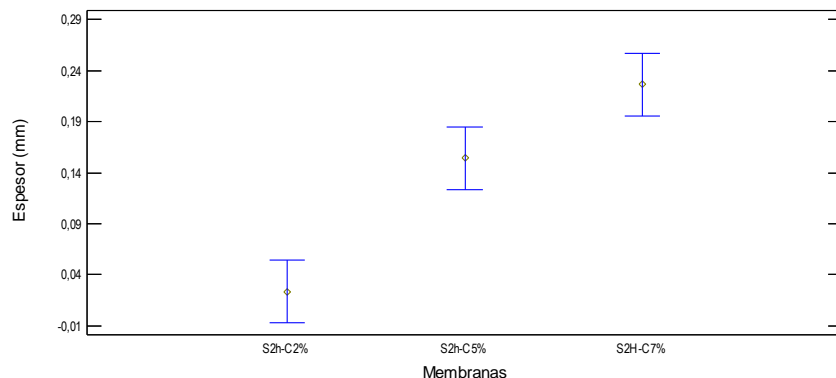


FIG. 0-3 GRAFICO DE COMPARACIÓN DE MEDIAS PARA EL ESPESOR DE LAS MEMBRANAS

Con los intervalos se confirma que la membrana 2h y 2% es la membrana que alcanzó valores de espesor similares a los utilizados por otros autores, quienes usaron valores entre 20 um y 100 um, obteniendo así buenos desempeños en la densidad de corriente y de potencia en las celdas que usaron. [58][59]

1.8 Absorción de agua

En la tabla 5-2 y fig. 5-4 puede apreciarse que el proceso de sulfonación aumenta la capacidad de absorción de agua debido a la introducción de grupos sulfónicos, los cuales aumentan la región hidrofílica al interior de la membrana por su naturaleza polar[25].

TABLA 0-2 ABSORCIÓN DE AGUA POR PARTE DE LAS MEMBRANAS

Membrana	SM	C2%	C5%	C7%	S(1h)	S(2h)	S(1h)C(2%)	S(1h)C(5%)	S(1h)C(7%)	S(2h)C(2%)	S(2h)C(5%)	S(2h)C(7%)
	0,32	0,95	0,54	0,44	3,19	6,59	7,35	4,72	6,39	6,44	5,58	11,45
	0,30	1,53	0,07	0,34	1,74	1,74	4,95	1,90	3,08	6,05	4,11	3,70

Media (%)	0,31	1,24	0,31	0,39	2,46	4,17	6,15	3,31	4,74	6,25	4,85	7,58
Nafion 117(%)	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

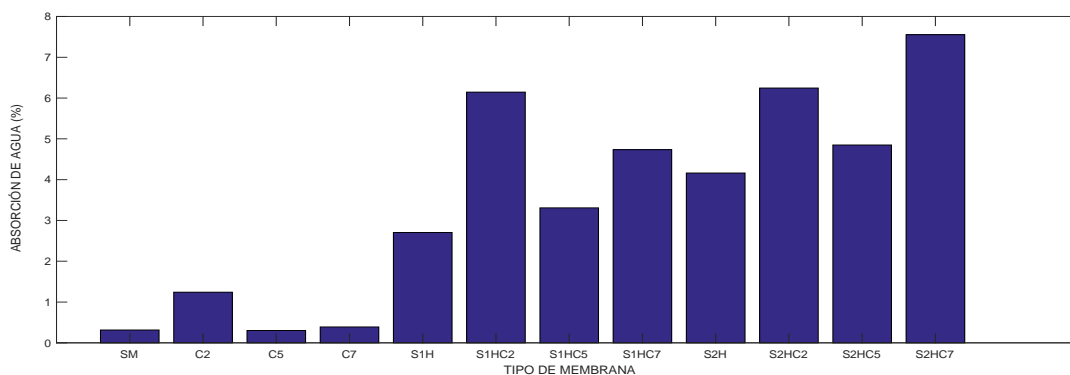


FIG. 0-4 VARIACIÓN DE LA ABSORCIÓN DE AGUA EN LAS MEMBRANAS SINTETIZADAS

En la Fig. 5-4 puede notarse que los mejores desempeños para esta propiedad lo tienen las membranas S(1h)-C(2%), S(2h)-C(2%) y S(2h)-C(7%), aunque al compararlos con el valor de la marca @nafion esta tiene un valor cinco veces mayor[7], esto puede subsanarse si en el momento de la operación de la celda, los gases reactantes son humidificados.

El diseño experimental arrojó los siguientes resultados para la absorción de agua. Los factores fueron el Tiempo de Sulfonación y la Adición de Carga(Concentración), el Tiempo de Sulfonación tiene 3 niveles y la Adición de Carga tiene 4 niveles. El análisis de varianza (ANOVA) para esta variable arrojó los valores consignados en la tabla 5-3.

TABLA 0-3 SUMA DE CUADRADOS TIPO III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Concentración	19.8165	3	6.60551	1.42	0.2847
Tiempo	112.017	2	56.0083	12.06	0.0013
Concentración*Tiempo	9.25503	6	1.54251	0.33	0.9072
Residuo	55.7441	12	4.64534		
Total (corregido)	196.832	23			

De la tabla ANOVA se puede extraer que existe evidencia estadísticamente significativa para afirmar con un 95% de confianza que el tiempo de reacción influye en la capacidad de

Absorción de agua de la membrana. Sin embargo, la concentración y la interacción tiempo de reacción/Concentración no tienen influencia sobre la Absorción de agua de las membranas. Esto puede observarse claramente en la gráfica de Pareto y de efectos principales (ver fig. 5-5 y 5-6).

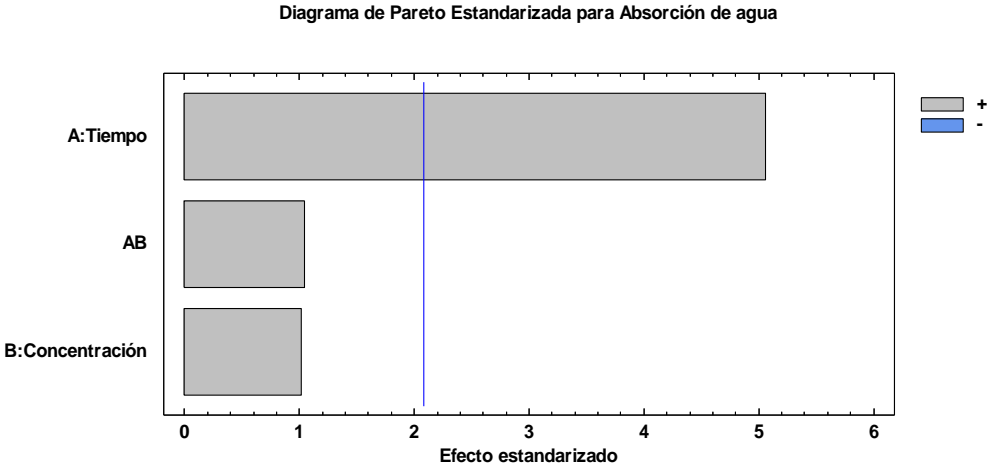


FIG. 0-5 DIAGRAMA DE PARETO PARA LA ABSORCIÓN DE AGUA

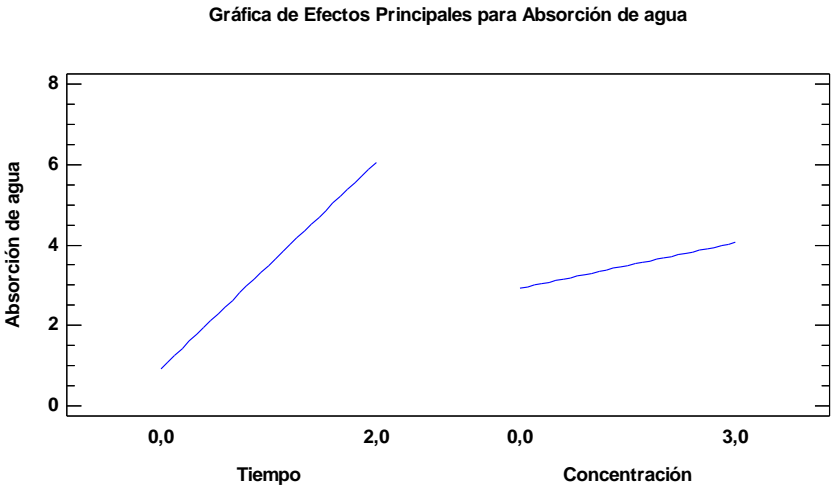


FIG. 0-6 EFECTOS DE LOS FACTORES SOBRE LA ABSORCIÓN DE AGUA

En la fig. 5-7 puede observarse que el factor tiempo de dos horas(2h) con una concentración de 2 % y 7% son los que tienen un mejor desempeño en la variable absorción de agua. La fig. 5-7 de interacciones ratifican que el factor tiempo 2 horas tiene

mayor efecto sobre la variable de interés, aunque este efecto no difiere estadísticamente del tratamiento de una hora de sulfonación.

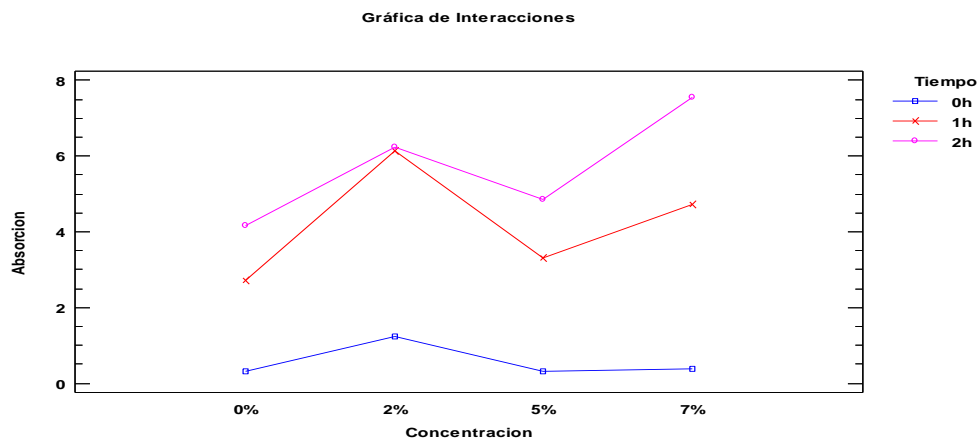


FIG. 0-7 GRAFICA DE INTERACCIONES DE LOS FACTORES SOBRE LA ABSORCIÓN DE AGUA

Depurando el modelo, teniendo en cuenta los p-valor menores a 0,05 y no considerando el efecto de la concentración de carga ni de la interacción de los factores porque sus p-valoros son mayores de 0,05 (ver tabla 5-4), se obtienen los resultados de la tabla 5-5.

TABLA 0-4 SUMA DE CUADRADOS TIPO III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Concentración	19.8165	3	6.60551	1.83	0.1780
Tiempo	112.017	2	56.0083	15.51	<u>0.0001</u>
Residuo	64.9991	18	3.61106		
Total (corregido)	196.832	23			

TABLA 0-5 SUMA DE CUADRADOS TIPO III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Tiempo	112.017	2	56.0083	13.87	<u>0.0001</u>
Residuo	84.8156	21	4.03884		
Total (corregido)	196.832	23			

Lo que conlleva a solo tener en cuenta el tiempo de reacción como único factor relevante en la absorción de agua de la membrana.

En las tablas 5-6 y 5-7 se explica el método aplicado para discriminar entre las medias, el cual es el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher.

TABLA 0-6 DIFERENCIA MÍNIMA SIGNIFICATIVA LSD DE FISHER (95%)

Tiempo	Recuento	Media MC	Sigma MC	Grupos Homogéneos
0h	8	0.561869	0.710532	X
1h	8	4.22346	0.710532	X
2h	8	5.70139	0.710532	X

TABLA 0-7 TABLA DE CONTRASTE DE FACTORES

Contraste	Sig.	Diferencia	Límites +/-
0h - 1h	*	-3.66159	2.08969
0h - 2h	*	-5.13952	2.08969
1h - 2h		-1.47793	2.08969

En la tabla 5-7 el asterisco denota una diferencia estadísticamente significativa entre los factores que afectan la variable absorción de agua. La tabla 5-6 tiene dos X's paralelas lo que indica que los tratamientos de sulfonación 1 hora y 2 horas no tienen diferencias significativas entre si respecto a la absorción de agua (ver fig.5-8). En la tabla 5-7 Se ha colocado un asterisco junto a 2 pares, indicando que estos pares exhiben una diferencia estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95,0%.

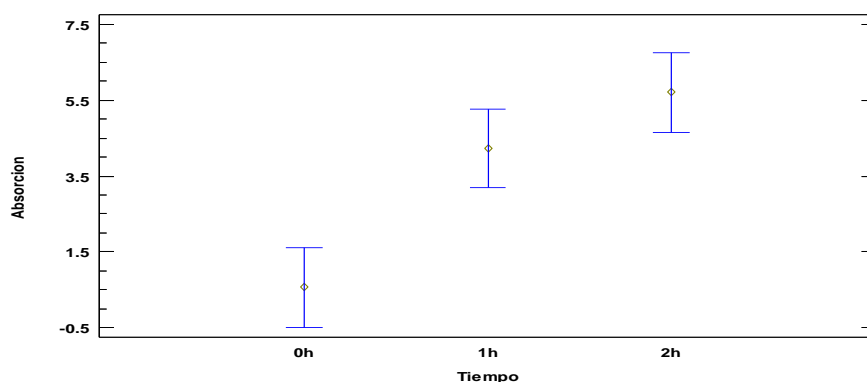


FIG. 0-8 COMPARACIÓN DE MEDIAS PARA LA ABSORCIÓN DE AGUA

1.9 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Los ensayos de IEC fueron realizado por triplicado a cada tipo de membranas y los

resultados están consignados en la tabla 5-8

TABLA 0-8 CAPACIDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO DE MEMBRANAS SINTETIZADAS EN MEQ/G

Membrana	SM	C2%	C5%	C7%	S(1h)	S(2h)	S(1h)C(2%)	S(1h)C(5%)	S(1h)C(7%)	S(2h)C(2%)	S(2h)C(5%)	S(2h)C(7%)
	0,19	0,33	0,16	0,17	0,50	0,51	0,39	0,46	0,72	2,40	0,61	0,82
	0,17	0,19	0,16	0,13	0,40	0,45	0,23	0,36	0,72	1,36	0,66	0,92
	0,5	0,10	0,11	0,08	0,37	0,61	0,50	0,26	0,90	1,05	1,28	1,04
Media (meq/g)	0,14	0,21	0,14	0,13	0,42	0,52	0,37	0,36	0,78	1,60	0,85	0,93
Nafion 117	0,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Las membranas sulfonadas dos horas y cargadas 2%,5% y 7% presentan los valores más altos de IEC, 1.60, 0,85 y 0,93 meq/g respectivamente, los dos últimos valores son muy parecidos a los de la marca comercial @Nafion, pero el de la membrana cargada al 2% casi duplica la IEC de @Nafion lo que es un buen indicio, ya que esta propiedad apunta al buen desempeño de la membrana en el transporte de protones. La carga con Dióxido de titanio da lugar a la formación de enlaces Ti-OH con el agua en la superficie de las membranas, lo que debido al grupo OH- aumenta la absorción de agua y también la cantidad de puntos de intercambio de iones en la membrana(HSO_3), lo que mejora la IEC.[60].

Para encontrar la relación entre los diferentes factores involucrados en la experimentación sobre la variable Capacidad de intercambio iónico se llevó a cabo un experimento factorial 4x3 con tres replicas y su análisis de varianza está registrado en la tabla 5-9.

TABLA 0-9 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA INTERCAMBIO IÓNICO

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	6,34018	11	0,57638	9,66	0,0000
Residuo	1,43273	24	0,05969		
Total (Corr.)	7,77291	35			

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA para Intercambio iónico es menor que 0,05, hay una relación estadísticamente significativa entre Intercambio iónico y las variables tiempo y concentración de carga con un nivel de confianza del 95,0%.

TABLA 0-10 SUMA DE CUADRADOS TIPO III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
carga	0,72248	3	0,24082	4,03	0,0186
tiempo	4,10735	2	2,05368	34,40	0,0000
carga*tiempo	1,51035	6	0,25172	4,22	0,0049
Residuo	1,43273	24	0,05969		
Total (corregido)	7,77291	35			

La tabla 5-10 es un análisis de varianza para el Intercambio iónico y prueba la significancia estadística de cada factor conforme fue introducido al modelo. Nótese que el p-valor más alto es 0,0186, que corresponde a Concentración de carga. Dado que el p-valor es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0%. Por lo tanto, no se elimina ninguna de las variables en el modelo.

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de Intercambio iónico en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los p-valores prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 3 p-valores son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Intercambio iónico con un 95,0% de nivel de confianza.

Las tablas 5-11 y 5-12 son comparaciones múltiples para la capacidad de intercambio iónico por carga y advierte diferencias significativas entre los factores.

TABLA 0-11 DIFERENCIA MÍNIMA SIGNIFICATIVA LSD DE FISHER (95%)

carga	Recuento	Media MC	Sigma MC	Grupos Homogéneos
0%	9	0,361556	0,08144	X
5%	9	0,449778	0,08144	XX
7%	9	0,611111	0,08144	XX
2%	9	0,727778	0,08144	X

TABLA 0-12 TABLA DE CONTRASTE DE FACTORES

Contraste	Sig.	Diferencia	Límites +/-
0% - 2%	*	-0,3662	0,2377
0% - 5%		-0,0882	0,2377
0% - 7%	*	-0,2495	0,2377
2% - 5%	*	0,2780	0,2377
2% - 7%		0,1166	0,2377
5% - 7%		-0,1613	0,2377

En la tabla 5-12 el asterisco (*) denota una diferencia estadísticamente significativa entre los diferentes factores del diseño que afectan la variable intercambio iónico. Estas tablas aplican un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de cuales otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. Se ha colocado un asterisco junto a 3 pares, indicando que estos pares exhiben una diferencia estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95,0%. Las combinaciones 0% - 2%, 0% - 7% y 2% - 5% no presentan diferencias significativas entre ellas. El método actualmente usado para discriminar entre las medias es el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un 5,0% de riesgo de decir que cada par de medias es estadísticamente diferente cuando la diferencia real es igual a 0.

Los gráficos de medias en la fig. 5-9 dan fe de que los mejores desempeños para la variable intercambio iónico se obtuvieron con concentraciones de carga del 2% y del 7%, y podemos apreciar que entre los dos tratamientos no existe una diferencia significativa

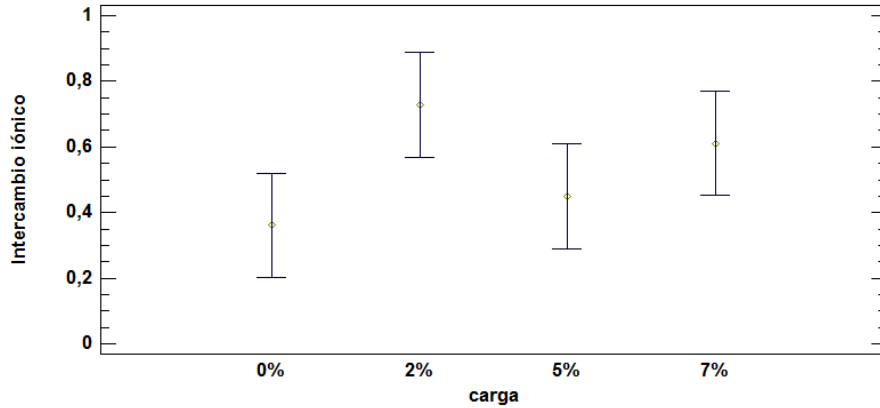


FIG. 0-9 GRAFICO DE MEDIAS PARA IEC CON FACTOR CARGA

Las pruebas de medias para el tiempo de sulfonación (fig. 5-10) indican que el mejor tratamiento es el encontrado a las dos horas de reacción y que existe diferencia significativa marcada entre todos los tratamientos.

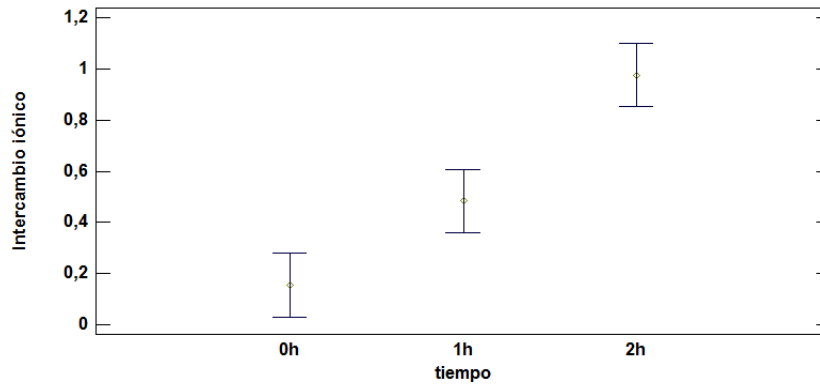


FIG. 0-10 GRAFICO DE MEDIAS PARA IEC CON FACTOR TIEMPO DE REACCIÓN

En la gráfica de interacciones (Fig. 5-11) puede verse que la combinación Carga al 2% y Tiempo de reacción de dos horas (2h) es la que mejor capacidad de intercambio iónico posee, lo que la hace propicia para más pruebas.

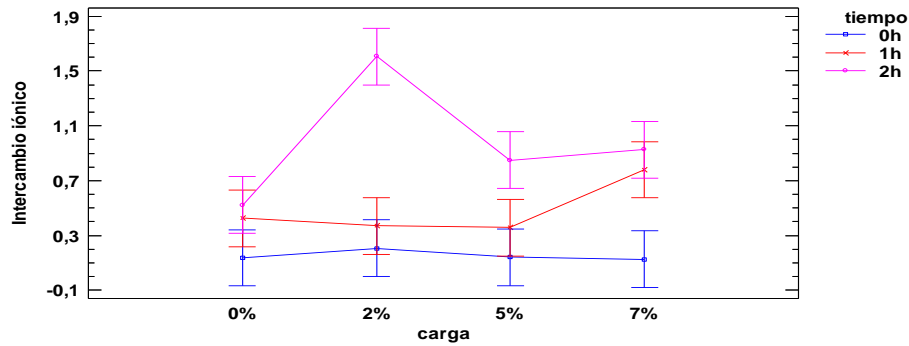


FIG. 0-11 GRAFICO DE INTERACCIONES DE LOS FACTORES Y EFECTO SOBRE LA IEC

1.10 Propiedades mecánicas

Utilizando la metodología propuesta se realizaron ensayos de tracción para obtener las propiedades mecánicas, fue determinada la resistencia máxima a la tracción. En la Fig. 5-12 se representa el comportamiento fuerza - deformación de los diferentes tipos de membranas.

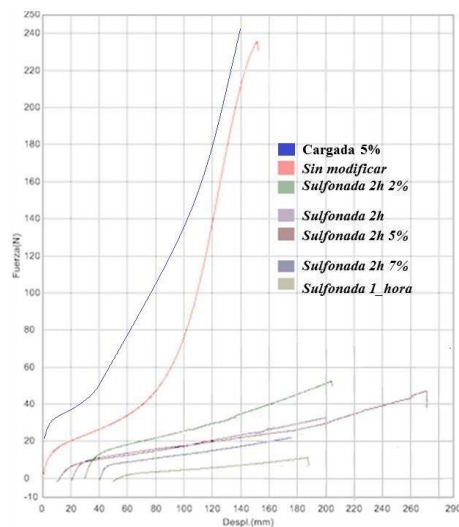


FIG. 0-12 PRUEBA DE TRACCIÓN A DIFERENTES MEMBRANAS

Los resultados muestran que la membrana cargada es más resistente que las membranas no cargadas, por lo que el dopaje con TiO_2 en el seno del polímero modifica favorablemente las propiedades mecánicas del copolímero. Esto puede ser debido a que el

TiO₂ se agrupa y se incrusta en los canales existentes entre las cadenas poliméricas, bloqueando los grupos sulfónicos y además restringe la movilidad de las cadenas, lo que ocasiona el aumento de la resistencia mecánica del copolímero[25].

Una modificación que compromete las propiedades mecánicas del copolímero es la reacción de sulfonación. Esto sucede ya que la introducción de los grupos sulfónicos en las cadenas del polímero puede alterar seriamente 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. Por lo anterior, es correcto afirmar que la sulfonación modifica de manera desfavorable las propiedades mecánicas del copolímero tratado. [61][62]

Con los resultados de los diseños de experimentos se tomó la decisión (debido a los costos) de que la membrana más prometedora para realizar pruebas de FT-IR y en la celda existente es la membrana con tratamiento de dos horas (2h) de sulfonación y 2% de concentración de carga (2h-2%).

Espectroscopia infrarroja

La estructura química de las membranas se investigó mediante FT-IR, en la Fig. 5-13 se encuentra el espectro de la membrana 2H-2% en el rango de 500 -4000 cm⁻¹. Los demás espectros se encuentran en el anexo 2.

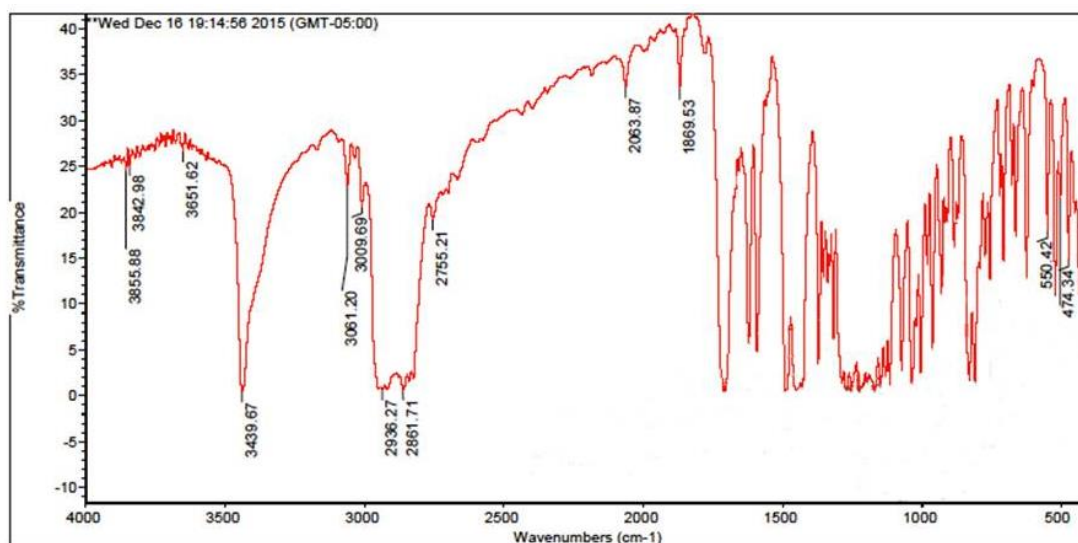


FIG. 0-13 ESPECTRO DE FT-IR PARA MUESTRA DE POLÍMERO 2H-2%

En la fig.5-13 se muestran los picos después del proceso de sulfonación, estos están alojados en los números de ondas 1227 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} y 1021 cm^{-1} , indicando estiramiento, estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico del grupo sulfónico ($-\text{HSO}_3$), lo que indica que el proceso de sulfonación surtió el efecto deseado en el copolímero; En el caso del dióxido de titanio, la absorción aparece en la región entre 450 y 550 cm^{-1} como se observa en el espectro. Los picos que están en 605 cm^{-1} y 3619 cm^{-1} , éstos advierten la presencia de grupos $\text{T}_i\text{-O}$ y de OH- . A parte de estos picos, también se debe hacer alusión a los picos pertenecientes a la estructura del copolímero, 711 cm^{-1} por el estireno, 908 cm^{-1} por el etileno y 1462 cm^{-1} por el propileno. [35][7][62]

1.11 Desempeño de la celda de combustible con la membrana sintetizada.

La membrana de dos horas de reacción(2h) y 2% de concentración de carga que posee un espesor con un intervalo de confianza de $[0,0147\text{mm} - 0,0319\text{mm}]$, un porcentaje de absorción de agua de 6.25%, una capacidad de intercambio iónico de $1.60\text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ fue probada en una celda de combustible a 70°C , encontrándose los valores que se muestran en la tabla 5-13.

TABLA 0-13 VALORES ENERGÉTICOS OBTENIDOS EN CELDA DE COMBUSTIBLE

Corriente (A)	Densidad de Corriente($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Voltaje(V)	Potencia(W)	Densidad de Potencia($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0	0	0,79	0	0
1,10	0,04	0,32	0,35	13,90
1,90	0,08	0,26	0,49	19,45
3,01	0,12	0,24	0,72	28,89
3,71	0,15	0,21	0,77	30,87
4,71	0,18	0,20	0,94	37,68
5,41	0,22	0,19	1,04	41,55
6,81	0,27	0,16	1,12	44,67
7,73	0,31	0,16	1,24	49,47
8,69	0,35	0,15	1,32	52,83
9,68	0,39	0,13	1,28	51,11
10,59	0,42	0,12	1,27	50,83
11,63	0,46	0,12	1,39	55,82
12,66	0,51	0,12	1,47	58,74

13,61	0,54	0,11	1,51	60,52
14,5	0,58	0,10	1,45	58

El desempeño de la celda con la membrana 2h-2% puede verse en la fig. 5-14, donde se presentan la curva de polarización (densidad de corriente vs voltaje) y la curva de potencia (densidad de corriente vs densidad de potencia) a 70°C y 1 atmosfera de presión.

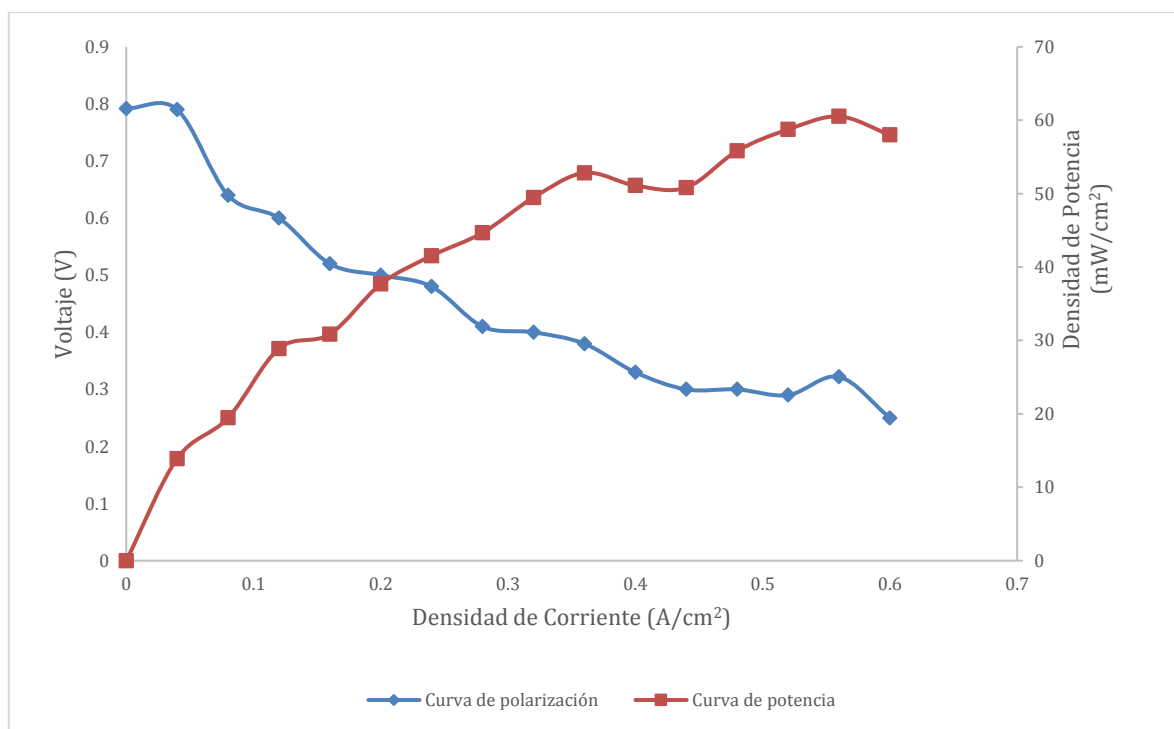


FIG. 0-14 CURVA DE POLARIZACIÓN Y CURVA DE POTENCIA

Puede observarse que la membrana alcanzó una densidad de potencia alrededor de 60 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la densidad de potencia obtenida es menor que la obtenida en otros estudios (Lobato, Liang y Klingele) que registraron valores de potencias entre 600 y 4000 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Un factor que pudo influir en el rendimiento fue la compactación de la MEA, ya que esta debe comprimirse a una alta temperatura (100-140 °C) como lo muestra Suzuki en[63]. Esto indica que pudo existir fallas en el funcionamiento de la celda como fugas de los gases reaccionantes por un mal empaquetamiento de la MEA y la celda, lo que dio como

resultado una baja en la potencia generada. El desempeño también pudo mejorarse utilizando electrodos con mayor concentración de platino como catalizador.

5.5.1 Análisis exergético

Asumiendo una temperatura de reacción de 70°C, ya que no se pudo medir en la experimentación, lo siguiente fue calcular la relación estequiométrica de aire (λ), con la relación de flujos de reactivos experimental sobre la teórica aplicando la ecuación (4-23) obtenemos λ igual a 5.397.

Con los datos de voltaje y potencia obtenidos en la prueba de la celda, se calcularon los datos de flujos másicos de los reactivos y productos para así poder realizar el análisis exergético del sistema, para esto se utilizaron las ecuaciones 4-24 a 4-27. Los datos obtenidos para estos flujos están consignados en la tabla 5-14.

TABLA 0-14 FLUJOS MÁSICOS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS EN LA CELDA

	Voltaje(v)	Potencia(kW)	Flujo másico aire, Rx (kg/s)	Flujo másico H ₂ , Rx (kg/s)	Flujo másico aire, Productos(kg/s)	Flujo másico agua, productos(kg/s)	Flujo másico H ₂ , productos(kg/s)
1	0,79	0,00	0	0	0	0	0
2	0,32	3,48E-4	2,1194E-9	1,155E-11	3,3316909E-5	1,0329E-10	2,69988E-7
3	0,26	4,86E-4	3,66079E-9	1,995E-11	3,3316842E-5	1,7841E-10	2,69980E-7
4	0,24	7,22E-4	5,79945E-9	3,1605E-11	3,3316750E-5	2,82639E-10	2,69968E-7
5	0,21	7,72E-4	7,14835E-9	3,8956E-11	3,3316692E-5	3,48378E-10	2,69961E-7
6	0,20	9,42E-4	9,07489E-9	4,9455E-11	3,3316610E-5	4,42269E-10	2,69951E-7
7	0,19	1,04E-3	1,04164E-8	5,67656E-11	3,3316552E-5	5,07647E-10	2,69943E-7
8	0,16	1,12E-3	1,31112E-8	7,14512E-11	3,3316436E-5	6,38978E-10	2,69929E-7
9	0,16	1,24E-3	1,4884E-8	8,11125E-11	3,3316360E-5	7,25378E-10	2,69919E-7
10	0,15	1,32E-3	1,67321E-8	9,11842E-11	3,3316280E-5	8,15447E-10	2,69909E-7
11	0,13	1,28E-3	1,86396E-8	1,0158E-10	3,3316198E-5	9,08411E-10	2,69898E-7
12	0,12	1,27E-3	2,03912E-8	1,11125E-10	3,3316123E-5	9,93775E-10	2,69889E-7
13	0,12	1,39E-3	2,23179E-8	1,21625E-10	3,3316040E-5	1,08768E-09	2,69878E-7
14	0,12	1,47E-3	2,43831E-8	1,32879E-10	3,3315951E-5	1,18832E-09	2,69867E-7
15	0,11	1,51E-3	2,62452E-8	1,43027E-10	3,3315871E-5	1,27907E-09	2,69857E-7
16	0,10	1,45E-3	2,79376E-8	1,5225E-10	3,3315798E-5	1,36155E-09	2,69848E-7

Estos resultados gráficamente se ven en la fig. 5-15, donde puede apreciarse que los flujos másicos de los gases que reaccionan aumentan al disminuir el voltaje y aumentar la

potencia generada en la celda. Estos gráficos se obtienen empleando los datos experimentales en las ecuaciones 4-24 a 4-27.

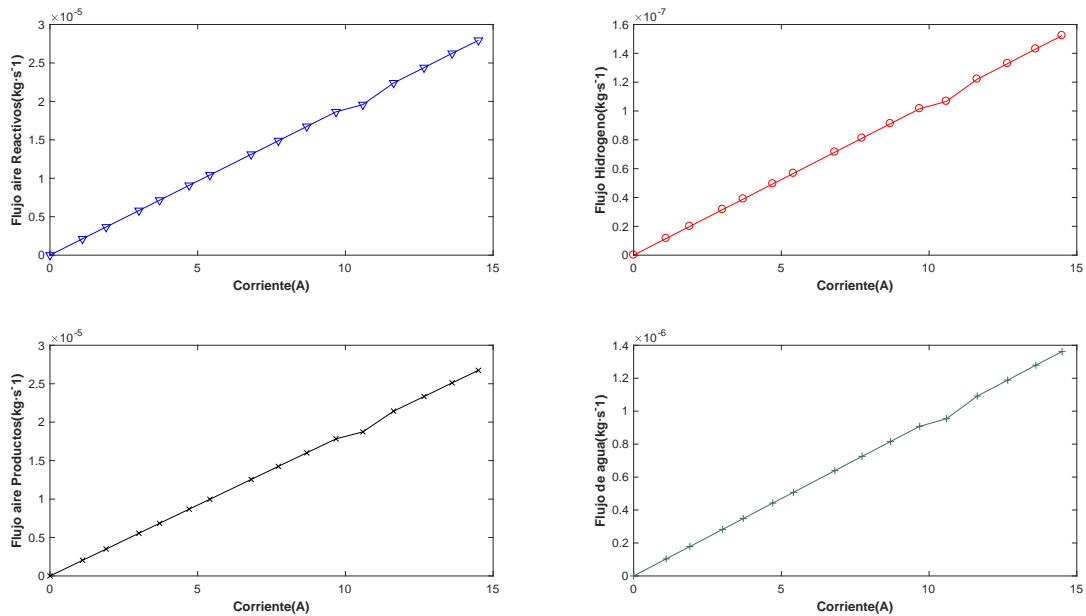


FIG. 0-15 FLUJOS MÁSICOS EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Los flujos alimentados a la celda de hidrógeno y aire se tomaron constantes, para el hidrógeno se tomaron 2.7×10^{-7} kg/s y para el aire se tomaron 3.3×10^{-5} kg/s. Para los balances a estos valores les fue restada la cantidad que reaccionaba en cada punto de la curva de desempeño de la celda. Con los valores de flujos depositados en la tabla 5-14 fueron calculadas las fracciones másicas de hidrógeno y aire en la corriente de salida de productos, ya que ambos están en exceso y salen en la corriente de aire (ver tabla 5-15).

TABLA 0-15 FRACCIONES MÁSICAS DE PRODUCTOS EN CORRIENTE DE SALIDA DE AIRE

x_{H_2}	x_{air}
0	0
8,0385053E-03	0,99196149
8,0382730E-03	0,99196173
8,0379508E-03	0,99196205
8,0377476E-03	0,99196225
8,0374574E-03	0,99196254

8,0372553E-03	0,99196274
8,0368493E-03	0,99196315
8,0365822E-03	0,99196342
8,0363038E-03	0,99196370
8,0360164E-03	0,99196398
8,0357525E-03	0,99196425
8,0354622E-03	0,99196454
8,0351510E-03	0,99196485
8,0348705E-03	0,99196513
8,0346155E-03	0,99196538

Con los valores de las propiedades (ver tabla 4-5) se calcularon las exergías físicas y químicas de las corrientes de entrada y salida, para encontrar la eficiencia exergética (ec. 4-18) para cada punto de la curva de desempeño.

Utilizando la ecuación 4-21 para el cálculo de la exergía física, puede verse que esta propiedad es constante, ya que ni la temperatura ni la presión sufrieron modificaciones en la parte experimental. Para la corriente de productos (H_2 +aire) se calcularon y sumaron los valores de las exergías físicas de los componentes, para el cálculo de la exergía de la corriente de agua se utilizó la ecuación 4-20. Los valores para la exergía física de cada corriente puede verse en la tabla 5-16.

TABLA 0-16 EXERGÍAS FÍSICAS DE CORRIENTES EN LA CELDA

Corriente	Exergía Física (kJ/kg)
Hidrógeno (reactivo)	0,26
Aire (reactivo)	0,02
Hidrógeno + aire (producto)	3,44
Agua (producto)	13,08

Para el cálculo de la exergía química de las corrientes fue utilizada la ecuación 4-22. Para aplicar esta ecuación, los términos de exergías estándar están depositado en la tabla 5-17 [64].

TABLA 0-17 EXERGÍAS ESTÁNDAR DE REACTIVOS

Componente	Exergía estándar(e_s) (kJ/kg)
Aire(Reactivo)	0

Hidrogeno	159,14
Agua	2,50
Aire(Producto)	8,58

Utilizando los datos de la tabla 5-15 y 5-17, fueron calculadas las exergías químicas de cada corriente de reactivos y productos del primer punto de la curva de polarización (tabla 5-13). Los resultados se muestran en la tabla 5-18.

TABLA 0-18 EXERGÍAS QUÍMICAS LAS CORRIENTES

Corriente	Exergía (kJ/kg)
Aire(Reactivo)	0.00
Hidrógeno(Reactivo)	159,14
Agua(Producto)	2,50
Aire(Producto)	1154.71

Para calcular la exergía total de cada corriente fueron utilizadas las ecuaciones 4-28 a 4-31, esto requiere multiplicar cada flujo por la suma de exergías químicas y físicas de cada corriente. Tomando el primer punto de la curva de polarización (tabla 5-13) obtenemos los valores de la tabla 5-19.

TABLA 0-19 EXERGÍA TOTAL DEL PUNTO INICIAL EN LA CURVA DE POLARIZACIÓN.

Corriente	Flujo másico (kg/s)	Exergía física (kJ/kg)	Exergía Química(kJ/kg)	Exergía total (kJ/s)
Hidrógeno, reactivo	$2,7 \times 10^{-4}$	0,26	159,138	0,04296
Aire, reactivo	$3,3317 \times 10^{-5}$	0,018	0	$5,99706 \times 10^{-7}$
Hidrógeno + aire, producto	$3,331 \times 10^{-5} + 2,6999 \times 10^{-7}$	3,437	1154,71	$3,85697 \times 10^{-2}$
Agua, producto	$1,032 \times 10^{-10}$	13,085	2,5	$1,60977 \times 10^{-9}$

Con estos valores se aplica la ecuación 4-18 para calcular la eficiencia exergética de la celda de combustible utilizando la membrana sintetizada. La eficiencia encontrada para el punto inicial fue de 7.9%. los valores calculados para el resto de los puntos se encuentran en la tabla 5-20.

TABLA 0-20 EFICIENCIA EXERGÉTICA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Punto	Exergía total H ₂ -r(kW)	Exergía total aire-r(kW)	Exergía total H ₂ -air_prod(kW)	Exergía total H ₂ O_prod(kW)	Exergía total Destruida(kW)	Eficiencia (%)
1	0,04296	$5,99706 \times 10^{-7}$	$3,8569749 \times 10^{-2}$	$1,6097 \times 10^{-9}$	$4,3975 \times 10^{-3}$	7,9

2	0,04296	5,9970 x10 ⁻⁷	3,85686 x10 ⁻²	2,7805 x10 ⁻⁹	4,3987x10 ⁻³	11,05
3	0,04296	5,9970 x10 ⁻⁷	3,85668 x10 ⁻²	4,4049 x10 ⁻⁹	4,4005 x10 ⁻³	16,41
4	0,04296	5,9970 x10 ⁻⁷	3,85656 x10 ⁻²	5,4294 x10 ⁻⁹	4,4017 x10 ⁻³	17,52
5	0,04296	5,9970 x10 ⁻⁷	3,8564 x10 ⁻²	6,8927 x10 ⁻⁹	4,4033 x10 ⁻³	21,39
6	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85628 x10 ⁻²	7,9116 x10 ⁻⁹	4,4045 x10 ⁻³	23,56
7	0,04296	5,9970 x10 ⁻⁷	3,85605 x10 ⁻²	9,9584 x10 ⁻⁹	4,4068 x10 ⁻³	25,32
8	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,8559 x10 ⁻²	1,130x10 ⁻⁸	4,4083 x10 ⁻³	28,03
9	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85574 x10 ⁻²	1,2708 x10 ⁻⁸	4,4099 x10 ⁻³	29,92
10	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85557 x10 ⁻²	1,4157 x10 ⁻⁸	4,4115 x10 ⁻³	28,94
11	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85542 x10 ⁻²	1,5488 x10 ⁻⁸	4,4131 x10 ⁻³	28,77
12	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85526 x10 ⁻²	1,6951 x10 ⁻⁸	4,4147 x10 ⁻³	31,48
13	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85508 x10 ⁻²	1,852 x10 ⁻⁸	4,4165 x10 ⁻³	33,23
14	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85492 x10 ⁻²	1,9934 x10 ⁻⁸	4,4181 x10 ⁻³	34,21
15	0,04296	5,99706 x10 ⁻⁷	3,85477 x10 ⁻²	2,1219 x10 ⁻⁸	4,4195 x10 ⁻³	32,80

De la tabla 5-20 se extraen primeramente los datos de exergía destruida, los cuales al graficarse contra la corriente dan como resultado la fig. 5-16. Analizando estos datos se obtiene el siguiente modelo de regresión cuadrática[50]

$$Ex_{dest} = 4.2 \cdot 10^{-3} - 1.81 \cdot 10^{-4}Corriente + 6.59 \cdot 10^{-6}Corriente^2$$

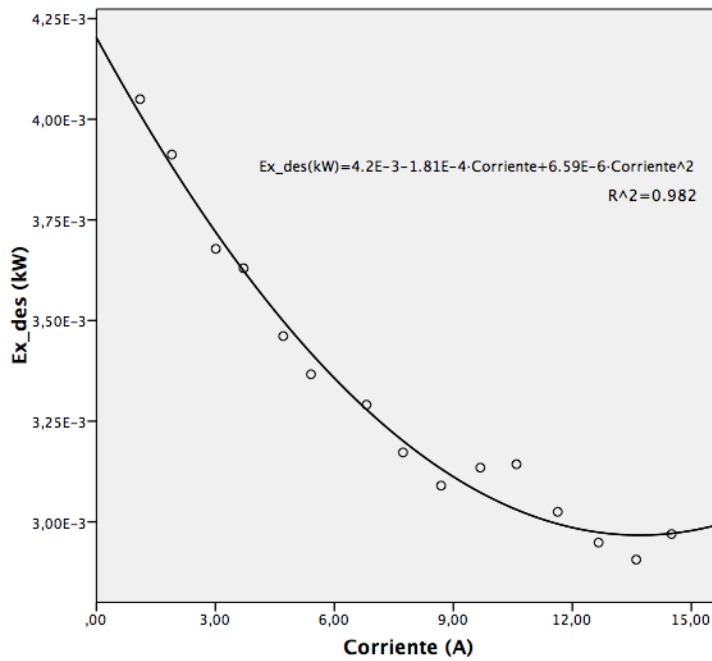


FIG. 0-16 MODELO DE EXERGÍA DESTRUIDA EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Esta regresión tiene un R de 0.99, un R² de 0.98 y un R² ajustado de 0.98, lo que indica que los datos se ajustan bien a este modelo de regresión cuadrático en el rango de operación de la celda. Analizando la normalidad de los residuos se obtiene la siguiente curva de distribución que se asemeja a una distribución de tipo normal.

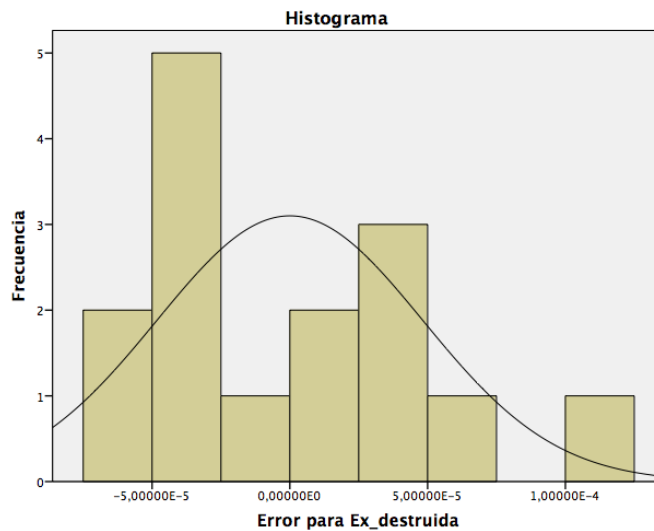


FIG. 0-17 GRAFICA DE DISTRIBUCIÓN PARA RESIDUOS DEL MODELO DE EXERGÍA DESTRUIDA

Al realizar la prueba de Shapiro-Wilk y Kolmogorov-Smirnova se obtienen valores de significancia mayores que 0.05, lo que indica que los residuos provienen de una distribución normal[50].

TABLA 0-21 PRUEBAS DE NORMALIDAD PARA LOS RESIDUOS DEL MODELO

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	df	Sig.	Estadístico	df	Sig.
Error para Ex destruida con Corriente	0.167	15	0.200*	0.931	15	0.282

Hallando el mínimo matemáticamente, este modelo de regresión alcanza un valor mínimo de exergía destruida igual a $2.96 \cdot 10^{-3}$ kW cuando la corriente tiene un valor de 13.73 A.

Al analizar los datos de eficiencia energética contra corriente se obtiene como resultado la figura 5-18.

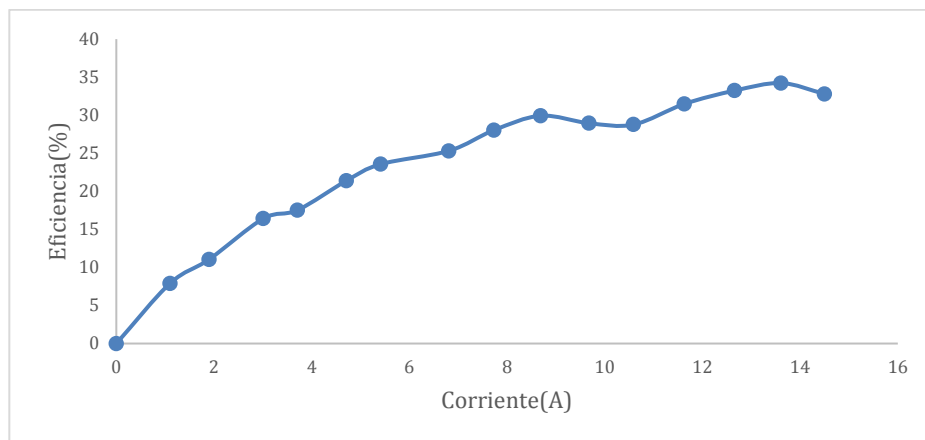


FIG. 0-18 EFICIENCIA EXERGÉTICA DE CELDA DE COMBUSTIBLE

Con los valores obtenidos se logró obtener el siguiente modelo de regresión cuadrático entre las variables corriente y eficiencia (ver Fig. 5-19)

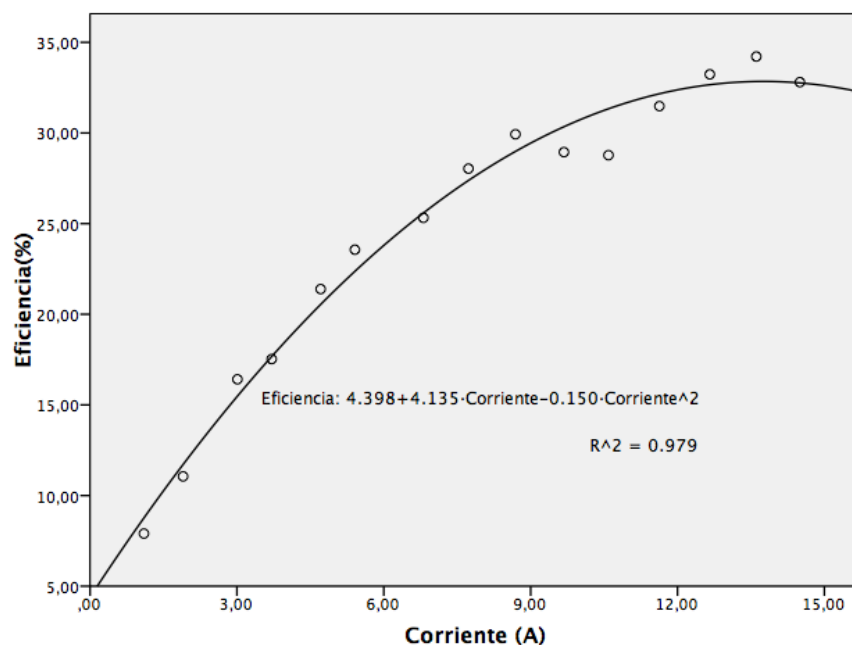


FIG. 0-19 MODELO DE REGRESIÓN PARA LA EFICIENCIA EXERGÉTICA DE LA CELDA

Los resultados estadísticos del modelo son los establecidos en la tabla 5-22.

TABLA 0-22 ESTADÍSTICOS PARA MODELO DE REGRESIÓN DE LA EFICIENCIA VS CORRIENTE

R	R ²	R ² ajustado	Std. Error of the Estimate
0,991	0,982	0,979	1,183

Puede observarse un R² igual a 0.979, lo que indica un buen ajuste de los datos a este modelo de regresión. La tabla 5-23 establece los coeficientes encontrados para el modelo cuadrático.

TABLA 0-23 COEFICIENTES PARA MODELO DE REGRESIÓN

	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
Corriente	4,135	0,320	2,183	12,912	0,000
Corriente ²	-0,150	0,020	-1,268	-7,499	0,000
(Constante)	4,398	1,071		4,105	0,001

El modelo obedece a la formulación:

$$Eficiencia = 4,398 + 4,135 \cdot Corriente - 0,150 \cdot Corriente^2$$

Para validar el modelo se comprobó el supuesto de normalidad de los residuos, para esto se le realizó la prueba de shapiro wilks y de Kolmogorov-Smirnov. La Fig. 5-20 muestra el histograma de los residuos mostrando cierta distribución normal[50].

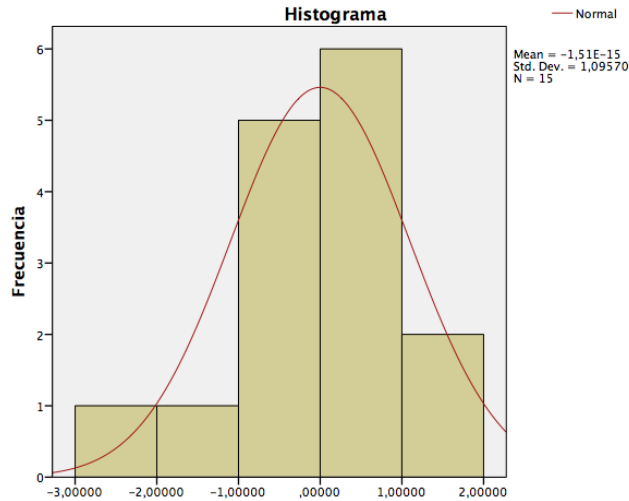


FIG. 0-20 GRÁFICA DE DISTRIBUCIÓN DE RESIDUOS DEL MODELO CUADRÁTICO

La tabla 5-24 muestra los resultados de la prueba de normalidad, dando como resultado en ambas pruebas valores de significancia mayores que 0,05 por lo cual no se rechaza la idea de que los datos provienen de una distribución normal.

TABLA 0-24 TEST DE NORMALIDAD DE RESIDUOS

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	df	Sig.	Estadístico	df	Sig.
Error for Eficiencia con Corriente	0,166	15	0,200 [*]	0,931	15	0,281

Después de analizar la primera y segunda derivada del modelo de regresión para encontrar su máximo, puede observarse que la mayor eficiencia exergética se obtiene a una corriente de 13.78 A. El valor alcanzado de 32.89 %, el cual es menor al alcanzado por autores como Kazim (kazim et al, 2004), quien obtuvo valores alrededor del 46%, esta eficiencia puede ser mejorada si la relación de flujos alimentados se optimiza y variando algunas propiedades que en este estudio no fueron tenidas en cuenta, como la variación de temperaturas y presión.

5.5.2 Análisis exergoeconómico de la celda de combustible

Para evaluar el costo exergético fue utilizada la ecuación 4-33 utilizando los valores expuestos en la tabla 4-5. El proceso de la celda en términos de costos exergético se puede representar en la figura 5-21.

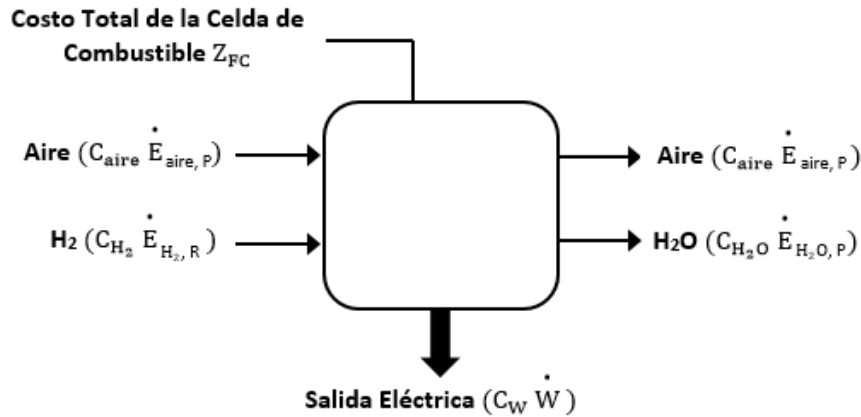


FIG. 0-21 ESQUEMA DE COSTOS EXERGÉTICOS EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Los valores de los costos de combustible y de celdas de combustible (ver tabla 4-5) fueron obtenidos de autores previos a este proyecto[14]. Para cada valor de potencia obtenida fueron reemplazados los valores de exergías totales para la realización de los cálculos. Los datos obtenidos están depositados en la tabla 5-25.

TABLA 0-25 COSTOS EXERGÉTICOS DE LA CELDA

Corriente(A)	Voltaje(V)	Potencia(W)	Costo exergético(\$/GJ)
0,0	0,79	0,00	0,0
1,1	0,32	0,35	126,51
1,9	0,26	0,49	90,43
3,01	0,24	0,72	60,92
3,71	0,21	0,77	57,04
4,71	0,20	0,94	46,75
5,41	0,19	1,04	42,40
6,81	0,16	1,12	39,46
7,73	0,16	1,24	35,64

8,69	0,15	1,32	33,39
9,68	0,13	1,28	34,53
10,59	0,12	1,27	34,73
11,63	0,12	1,39	31,63
12,66	0,12	1,47	30,07
13,61	0,11	1,51	29,20
14,5	0,10	1,45	30,48

Gráficamente el comportamiento del costo exergético de la celda de combustible tipo PEM con membranas de copolímero SEPS están expuestos en la fig.5-22

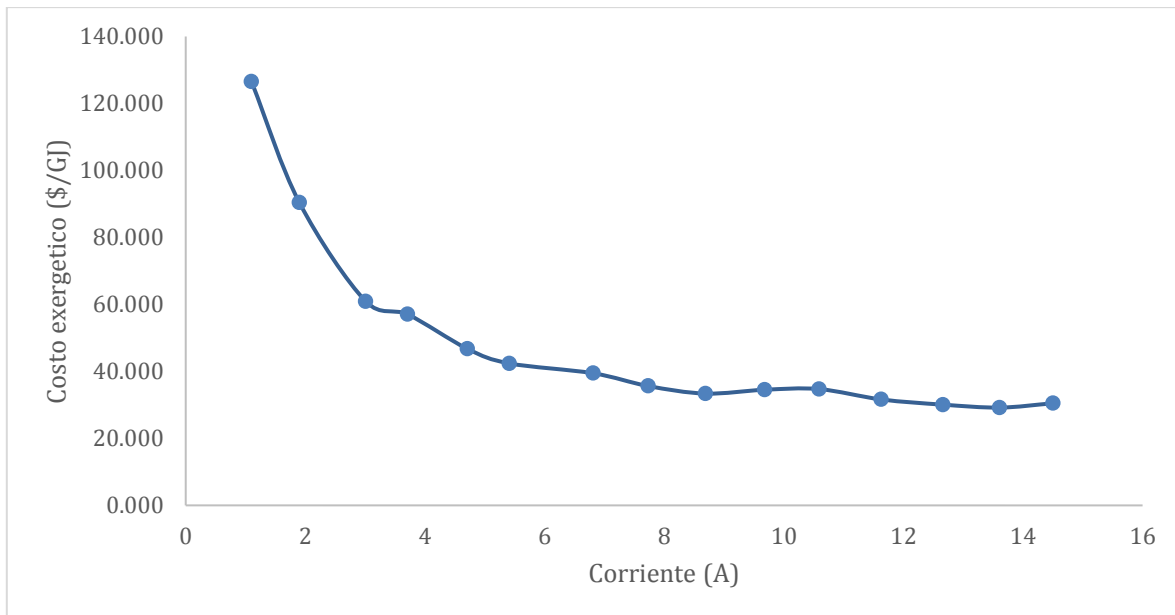


FIG. 0-22 COSTO EXERGÉTICO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Los datos obtenidos pueden modelarse mediante una regresión inversa, como puede observarse en la Fig. 5-23.

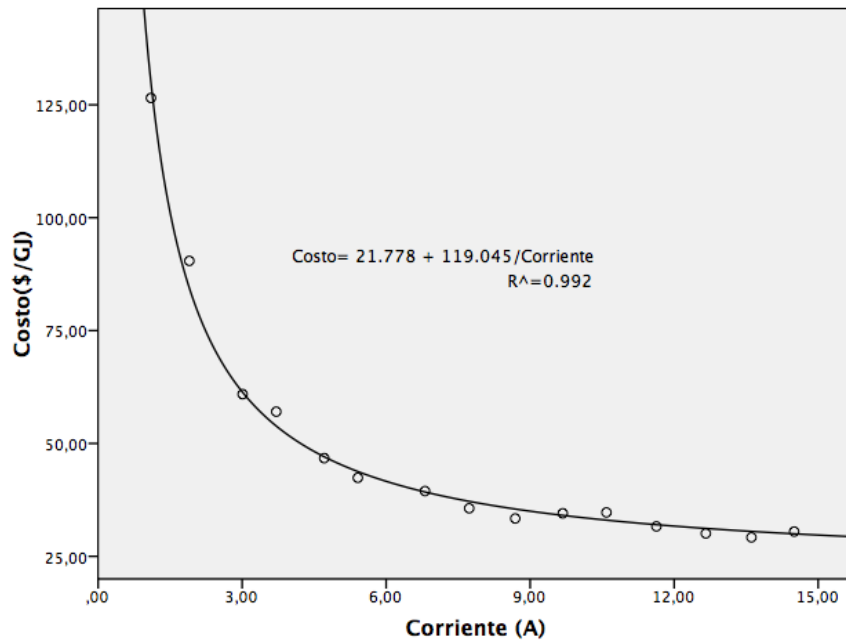


FIG. 0-23 MODELO DE REGRESIÓN PARA EL COSTO EXERGÉTICO

Este modelo tiene unos valores para sus coeficientes estadísticos depositados en la tabla 5-26. [50]

TABLA 0-26 COEFICIENTES DE MODELO DE REGRESIÓN

	Coeficientes No estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
1 / Corriente	119,045	2,803	0,996	42,464	0,000
(Constant)	21,778	,875		24,894	0,000

Lo que conlleva a que la formulación matemática sea la siguiente:

$$Costo = 21,778 + \frac{119,045}{Corriente}$$

El modelo de regresión tiene un buen ajuste de los datos ya que tiene un R² de 0,99, como puede observarse en la tabla 5-27.

TABLA 0-27 RESUMEN DEL MODELO

R	R ²	R ² ajustado	Std. Error of the Estimate
0,996	0,993	0,992	2,381

Para verificar la viabilidad del modelo de regresión se verificó la normalidad de los residuos por medio de las pruebas de Kolmogorov-Smirnov y Shapiro-Wilk. Como puede verse en la tabla 5-28 los residuos tienen valores de significancia mayores a 0,05 lo que comprueba su normalidad. La fig. 5-24. es el histograma de los residuos lo que corrobora que los residuos manejan una distribución relativamente normal[50].

TABLA 0-28 PRUEBAS DE NORMALIDAD PARA LOS RESIDUOS DEL MODELO

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	df	Sig.	Estadístico	df	Sig.
Error para Costo vs Corriente	0.215	15	0.060	0.901	15	0.099

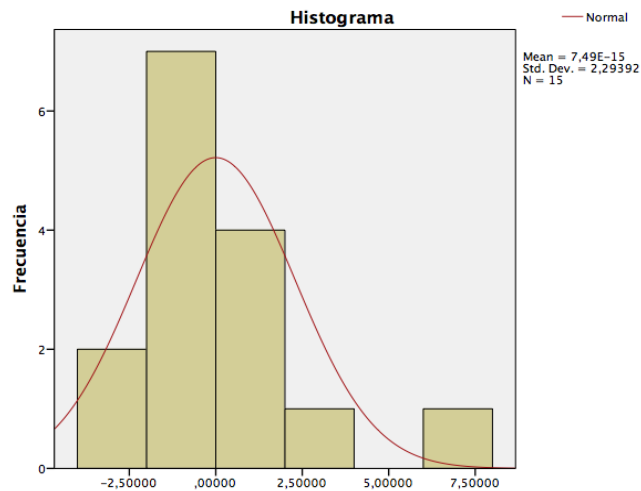


FIG. 0-24 DISTRIBUCIÓN DE LOS RESIDUOS DEL MODELO DE REGRESIÓN

La figura muestra que el costo exergético tiende a alcanzar un valor constante de 30 \$/GJ al aumentar la intensidad de corriente en la experimentación. Este valor es menor que los

alcanzado por kazim, quien obtuvo valores entre 58 y 63 \$/GJ. Esto pudo ser causado por el bajo costo otorgado a la celda de combustible, debido a que fue hecha de manera propia en la universidad tecnológica de Pereira y no tiene un alto valor comercial que lógicamente aumentaría el costo del equipo.

Un análisis para evaluar la conveniencia de invertir en mejoras con el fin de mejorar el desempeño energético para un equipo de proceso es la realización del grafico inversión por unidad de exergía de potencia, donde se grafica el factor inversión entre la exergía de los productos (Z/X_p) contra el factor exergía destruida entre exergía de productos (X_d/X_p). Con esta herramienta se puede evaluar si al aumentar la inversión disminuye la destrucción de exergía en el sistema ver Fig. 5-25.

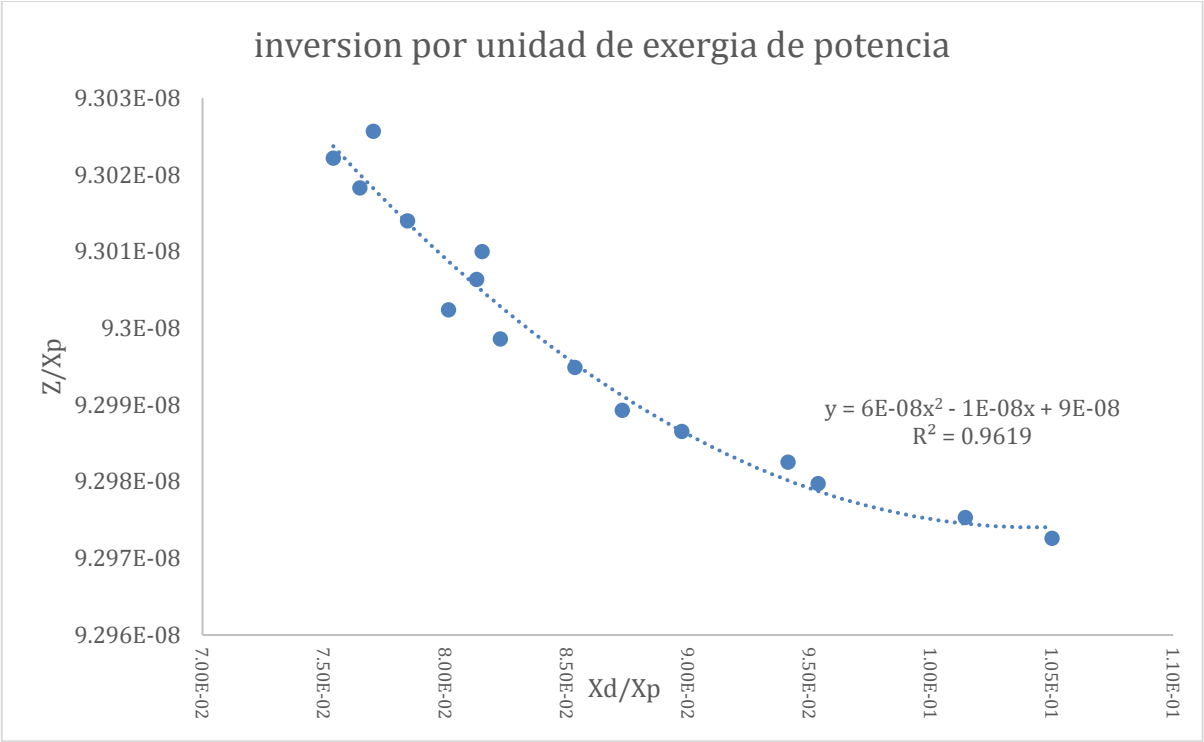


FIG. 0-25 INVERSIÓN POR UNIDAD DE EXERGÍA DE POTENCIA

La figura que asemeja una línea recta demuestra que la relación inversión de capital contra exergía destruida es inversamente proporcional, si al sistema de la celda de combustible se

le invierte para mejorar su funcionamiento, la exergía destruida tiende a disminuir, aprovechándose mucho más la disponibilidad del sistema de generación eléctrica[65].

Conclusiones

Fue realizada una búsqueda bibliográfica sobre la síntesis de membranas y de análisis exergoeconomico, donde se evidenciaron los diferentes métodos de síntesis de membranas y los ensayos de caracterización de estas, al igual que la metodología para llevar a cabo análisis exergoeconomico en estos dispositivos.

Fueron preparadas 12 membranas de copolimero SEPS aplicando un diseño experimental 4x3. A las membranas se les realizó con éxito procesos de sulfonación y adición de carga para mejorar sus propiedades de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico.

La caracterización del espesor mostró que las membranas con menores espesores fueron las sometidas a la reacción de sulfonación. Entre estas las sulfonadas dos horas y cargadas al 2%, 5% y 7% mostraron mejores valores de esta variable. Las membranas solo cargadas presentaron valores muy elevados lo cual no es favorable para el desempeño de las membranas.

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 hasta del 7% en la capacidad de retención de agua respecto a la membrana sin modificar. El análisis estadístico mostró que para esta variable el tiempo de la reacción de sulfonación es el único factor relevante, no habiendo diferencia entre los tratamientos de una hora o de dos horas.

La IEC o capacidad de intercambio iónico también fue mejorada por los procesos de sulfonación y adición de carga, alcanzando valores de 1,60 meq/g para la membrana de 2h-2% mucho mayor que el de las membranas comerciales que es 0,89 meq/g. Esto evidencia la importancia de la presencia de los grupos introducidos en la transferencia de protones

dentro de la membrana. Los factores relevantes para esta variable son tanto la adición de carga como el tiempo de sulfonación de acuerdo con el diseño experimental.

Las propiedades mecánicas, esfuerzo máximo, exhibió una disminución después del tratamiento de sulfonación, probablemente como resultado de la reacción de química y también por la alta polaridad de los grupos sulfónicos que pudo alterar la cohesión de las cadenas poliméricas, resultando en una menor resistencia a la tensión de las mismas.

La MEA fue ensamblada manualmente en laboratorio y puesta a funcionar satisfactoriamente en la celda de combustible. Pudo observarse que la membrana alcanzó una densidad de potencia alrededor de $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la densidad de potencia obtenida es menor que la obtenida en otros estudios y menor que la desarrollada con la membrana comercial Nafion.

Para la exergía destruida del sistema se encontró modelo de regresión cuadrática con un R^2 de 0.979. Este modelo de regresión alcanza un valor mínimo de exergía destruida igual a $2.96\cdot 10^{-3} \text{ kW}$ cuando la corriente tiene un valor de 13.73 A en el rango de operación usado.

En el caso de la eficiencia exergética de la celda se halló un modelo de regresión también cuadrático con un R^2 de 0,98, del cual después de analizar su primera y segunda derivada pudo observarse que la mayor eficiencia exergética (32.89%) se obtuvo a una corriente de 13.78 A. El costo exergético tiende a alcanzar un valor mínimo constante de 30 \$/GJ al aumentar la intensidad de corriente en el rango de operación usado en la experimentación.

Queda demostrado que, si a la celda de combustible se le realizan mejoras en su sistema de operación, la exergía destruida disminuirá y la eficiencia del sistema alcanzará mejores valores que los actuales.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización realizadas, las membranas sulfonadas – cargadas de copolímero SEPS tienen alto potencial para su uso como electrolito en celdas de combustible con membranas de intercambio protónico.

Recomendaciones

En la síntesis de las membranas cargadas es importante estudiar la posibilidad de añadir menos polímero, con el fin de disminuir el espesor de la membrana obtenida, ya que puede ser la causa de su bajo desempeño en las pruebas químicas.

Para futuros estudios es recomendable adquirir una celda de combustible comercial, que tenga forma de intercambiar la MEA, para de esta manera poder experimentar con membranas sintetizadas a partir de otros polímeros comerciales.

Para próximas pruebas en la celda existente se debe actualizar la celda de combustible con sus sistemas de control y también adquirir electrodos con mayor concentración de platino, lo que permite alcanzar probablemente una mayor densidad de potencia.

Presentar estos proyectos ante Colciencias y otros entes de financiación que permitan hacer más pruebas de desempeño y de caracterización de las membranas sintetizadas, ya que en esta tesis fue un factor limitante.

Referencias

- [1] Exxon Mobile Corporation, “El panorama de la energía: Una mirada al 2040 — Destacados,” 2014.
- [2] International Energy Agency, “Key world energy statistics,” 2016.
- [3] BP, “BP Energy Outlook - 2017 edition,” 2017.
- [4] N. United, “Convención Marco sobre el Cambio Climático,” 2015.
- [5] M. Marimón Sarmiento, “Modelización Y Análisis Energético De Configuraciones De Trigeneración En Edificios,” Universitat Rovira i Virgili, 2011.
- [6] AIE, “Energy and climate change,” Paris, 2015.
- [7] A. Muthumeenal, S. Neelakandan, P. Kanagaraj, and A. Nagendran, “Synthesis and properties of novel proton exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone and N-phthaloyl chitosan blends for DMFC applications,” *Renew. Energy*, vol. 86, pp. 922–929, 2016.
- [8] G. Wang, G. Xiao, and D. Yan, “Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles derived from asymmetric dicarboxylic acid monomers with sulfonate group as proton exchange membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 388–396, 2011.
- [9] L. Li *et al.*, “A novel approach to prepare proton exchange membranes from fluoropolymer powder by pre-irradiation induced graft polymerization,” *J. Memb. Sci.*, vol. 346, no. 1, pp. 113–120, 2010.
- [10] J. Tibaquirá and J. Posner, “Diseño y construcción de una Celda de Combustible Tipo Membrana de Intercambio Protonico,” *Sci. Tech.*, vol. 15, pp. 75–80, 2009.
- [11] J. E. Tibaquirá, K. D. Hristovski, P. Westerhoff, and J. D. Posner, “Recovery and quality

- of water produced by commercial fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4022–4028, 2011.
- [12] M. Klingele, M. Breitwieser, R. Zengerle, and S. Thiele, "Direct deposition of proton exchange membranes enabling high performance hydrogen fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 21, pp. 11239–11245, 2015.
- [13] A. Bejan and G. Tsatsaronis, *Thermal design and optimization*. John Wiley & Sons, 1996.
- [14] A. Kazim, "Exergoeconomic analysis of a PEM fuel cell at various operating conditions," vol. 46, pp. 1073–1081, 2005.
- [15] A. Navarro, "membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de combustible polimericas," universidad complutense de madrid, 2008.
- [16] S. Rozo and J. Tibaquirá, "Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protonico," *Sci. Tech.*, no. 37, pp. 279–283, 2007.
- [17] FuelCellToday, "PEMFC," 2016. [Online]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc>. [Accessed: 02-Jun-2015].
- [18] A. Mayandía and L. Gauchía, "Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico," Carlos III de Madrid, 2009.
- [19] FuelCellStore, "Fuel Cell Components," 2016. [Online]. Available: <http://fuelcellstore.com/fuel-cell-components>.
- [20] A. Chandan *et al.*, "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review," *J. Power Sources*, vol. 231, pp. 264–278, 2013.
- [21] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010.
- [22] J. E. Tibaquirá, K. D. Hristovski, P. K. Westerhoff, and J. D. Posner, "Water quality and yield from polymer electrolyte membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13022–13031, 2011.
- [23] H. Gallego and Y. Espinosa, "Efecto de la sulfonación y adición de carga con nanoparticulas de TiO₂ en el copolimero de Estireno-Etileno-Propileno-Estireno (SEPS) sobre sus propiedades fisicoquímicas-mecánicas para su aplicación en celdas

- de combustible.," Universidad de Cartagena, 2015.
- [24] N. Gunduz, "Synthesis and characterization of sulfonated polyimides based on six-membered ring as proton exchange membranes.," 2001.
- [25] Á. Realpe, K. A. Romero, and M. T. Acevedo, "Synthesis of Proton Exchange Membranes from the Mixture of Unsaturated Polyester and Natural Latex for use in Fuel Cells," *Inf. tecnológica*, vol. 26, no. 1, pp. 55–62, 2015.
- [26] Á. Realpe, N. Méndez, E. Toscano, and M. T. Acevedo, "Síntesis y Caracterización Fisicoquímica de una Membrana Cargada con TiO₂ Preparada a Partir de la Sulfonación de un Copolímero de Éster Acrílico y Estireno," *Inf. tecnológica*, vol. 26, no. 5, pp. 97–104, 2015.
- [27] Z. Di *et al.*, "Novel composite proton-exchange membrane based on proton-conductive glass powders and sulfonated poly (ether ether ketone)," *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 688–696, 2015.
- [28] V. a Escobar-Barrios, J. R. Rangel-Méndez, N. V Pérez-Aguilar, G. Andrade-Espinosa, and J. L. Dávila-Rodríguez, "FTIR – An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials," *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, pp. 195–212, 2012.
- [29] D. R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los materiales," *Ciencia e ingeniería de los materiales*. p. 778, 1998.
- [30] H. Xie, D. Liu, X. Xiang, C. Zhu, and L. Wang, "Preparation and properties of highly branched sulfonated poly(arylene ether)/polyacrylonitrile composite materials as proton exchange membranes," *J. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 1–11, 2016.
- [31] A. M. Attaran, M. Javanbakht, K. Hooshyari, and M. Enhessari, "New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO₃ for proton exchange membrane fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 269, pp. 98–105, 2015.
- [32] N. Wehkamp, M. Breitwieser, A. Büchler, M. Klingele, R. Zengerle, and S. Thiele, "Directly deposited Nafion/TiO₂ composite membranes for high power medium temperature fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 29, pp. 24261–24266, 2016.

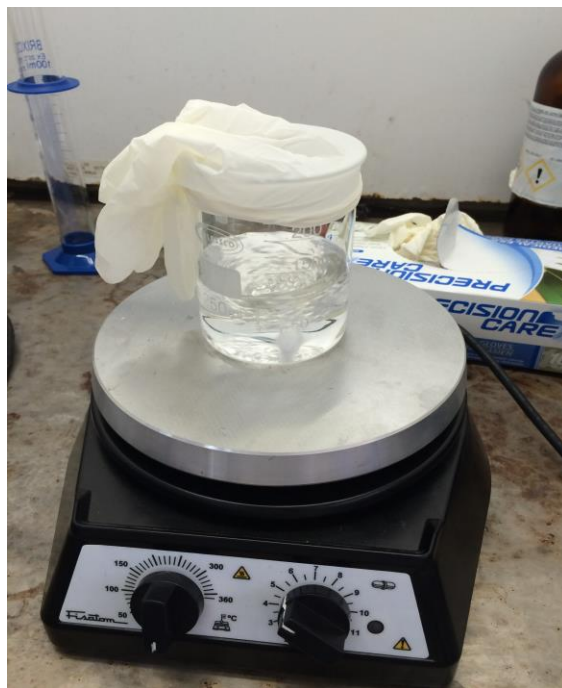
- [33] S. Feng *et al.*, "Novel method for the preparation of ionically crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/polybenzimidazole composite membranes via in situ polymerization," *J. Memb. Sci.*, vol. 346, no. 1, pp. 105–112, 2010.
- [34] N. Tan, G. Xiao, D. Yan, and G. Sun, "Preparation and properties of polybenzimidazoles with sulfophenylsulfonyl pendant groups for proton exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 353, no. 1–2, pp. 51–59, 2010.
- [35] J. Wang, H. Bai, H. Zhang, L. Zhao, H. Chen, and Y. Li, "Anhydrous proton exchange membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) enabled by polydopamine-modified silica nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 152, pp. 443–455, 2015.
- [36] J. Lobato, P. Cañizares, M. a. Rodrigo, D. Úbeda, and F. J. Pinar, "A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs," *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 105–111, 2011.
- [37] C. Zhao, H. Lin, M. Han, and H. Na, "Covalently cross-linked proton exchange membranes based on sulfonated poly(arylene ether ketone) and polybenzimidazole oligomer," *J. Memb. Sci.*, vol. 353, no. 1–2, pp. 10–16, 2010.
- [38] Y. Maza, A. Realpe, and M. Acevedo, "Synthesis of Proton Exchange Membranes from Acrylic Ester and Styrene Resin," vol. 7, no. 1, pp. 7–10, 2014.
- [39] N. Mendez and E. Toscano, "Evaluación De Una Membrana De Intercambio Protónico Obtenida a Partir De Copolímero De Éster Acrílico Y Estireno Para Su Aplicación En Una Celda De Combustible," 2013.
- [40] W. C. Chen, D. S. Tsai, L. W. Tseng, L. R. Yang, and M. V. Le, "Proton exchange membrane fuel cell of polybenzimidazole electrolyte doped with phosphoric acid and antimony chloride," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 19, pp. 10245–10252, 2014.
- [41] H. Jang *et al.*, "Synthesis and characterization of sulfonated cardo based poly (arylene ether sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 845–851, 2014.
- [42] I. H. Aljundi, "Energy and exergy analysis of a steam power plant in Jordan," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, no. 2–3, pp. 324–328, 2009.

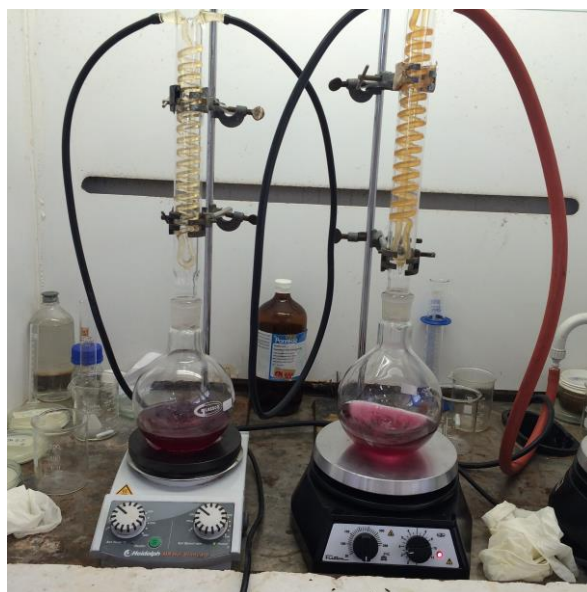
- [43] S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, A. Md.Som, M. S. Takriff, and A. W. Mohammad, "Technical design and economic evaluation of a PEM fuel cell system," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 2, pp. 641–649, 2006.
- [44] G. Sattler, "PEFCs for naval ships and submarines: many tasks, one solution," *J. Power Sources*, vol. 71, no. 1–2, pp. 144–149, 1998.
- [45] S. O. Mert, Z. Özçelik, Y. Özçelik, and I. Dinçer, "Multi-objective optimization of a vehicular PEM fuel cell system," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, no. 13, pp. 2171–2176, 2011.
- [46] Q. Liu *et al.*, "High efficiency chemical energy conversion system based on a methane catalytic decomposition reaction and two fuel cells. Part II. Exergy analysis," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6532–6538, 2010.
- [47] S. . Chan, C. . Low, and O. . Ding, "Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems," *J. Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 188–200, 2002.
- [48] A. Midilli and I. Dincer, "Development of some exergetic parameters for PEM fuel cells for measuring environmental impact and sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3858–3872, 2009.
- [49] M. M. Hussain, J. J. Baschuk, X. Li, and I. Dincer, "Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 44, no. 9, pp. 903–911, 2005.
- [50] D. C. Montgomery, G. C. Runger, and N. F. Hubele, *Engineering statistics*. John Wiley & Sons, 2009.
- [51] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, 2017.
- [52] H. G. Pulido, R. De la Vara Salazar, P. G. González, C. T. Martínez, and M. del C. T. Pérez, *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill, 2004.
- [53] J. A.J, A. A.S, J. A, and A. A.S, "Theoretical Energy and Exergy Analyses of Direct Methanol Fuel Cell," *Adv. Mater. Sci. Appl.*, vol. 4, no. 3, pp. 63–75, 2015.
- [54] A. Kazim, "Exergy analysis of a PEM fuel cell at variable operating conditions," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1949–1961, 2004.
- [55] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed., vol. 2. Chichester, UK, 2003.

- [56] Y. A. Cengel and M. A. Boles, "Thermodynamics: an engineering approach," *Sea*, vol. 1000, p. 8862, 2002.
- [57] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, vol. 93, no. 1–2. 2003.
- [58] Y. Kwon *et al.*, "Novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) containing hydroxyl groups for enhanced proton exchange membrane properties," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 233–239, 2015.
- [59] X. Liang, G. Pan, L. Xu, and J. Wang, "A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *Fuel*, vol. 139, pp. 393–400, 2015.
- [60] V. Shevchenko, A. Stryutskii, and N. Klimentk, "Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol–gel method," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 47, no. 2, pp. 67–91, 2011.
- [61] H. Dai, R. Guan, C. Li, and J. Liu, "Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 5–6, pp. 339–345, 2007.
- [62] K. Romero and A. Santodomingo, "Synthesis of a Proton Exchange Membrane from Vinyl Acetate - Acrylic Ester Copolymer for Fuel Cells," 2013.
- [63] T. Suzuki, S. Tsushima, and S. Hirai, "Effects of Nafion ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12361–12369, 2011.
- [64] J. Szargut, *Appendix 1. Standard Chemical Exergy*. MIT, 2011.
- [65] G. Tsatsaronis and M. Park, "Tsatsaronis, Park - On avoidable and unavoidable exergy destructions and investment costs in thermal systems.pdf," vol. 43, pp. 1259–1270, 2002.

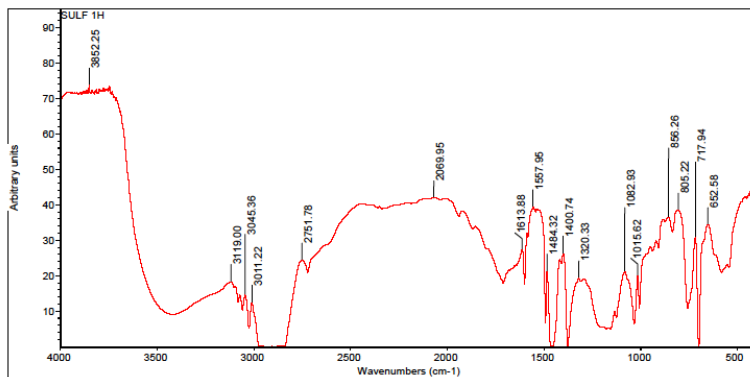
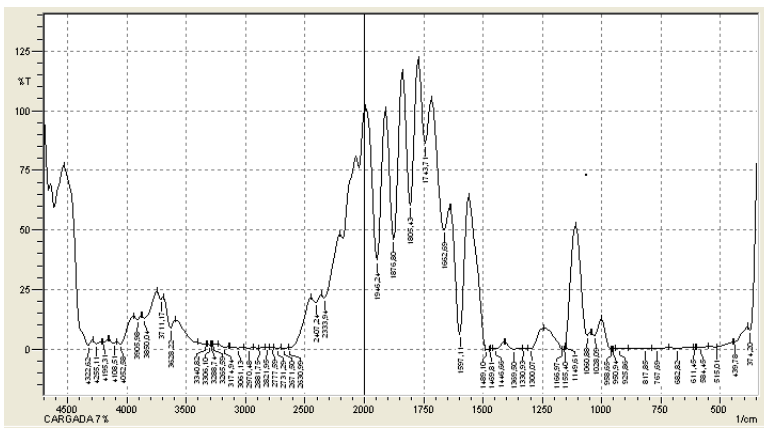
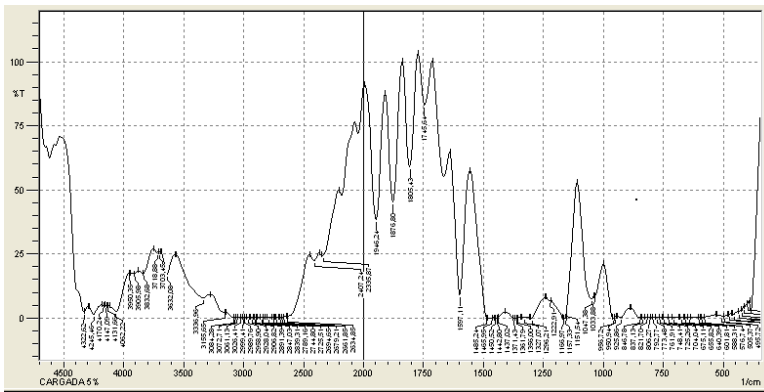
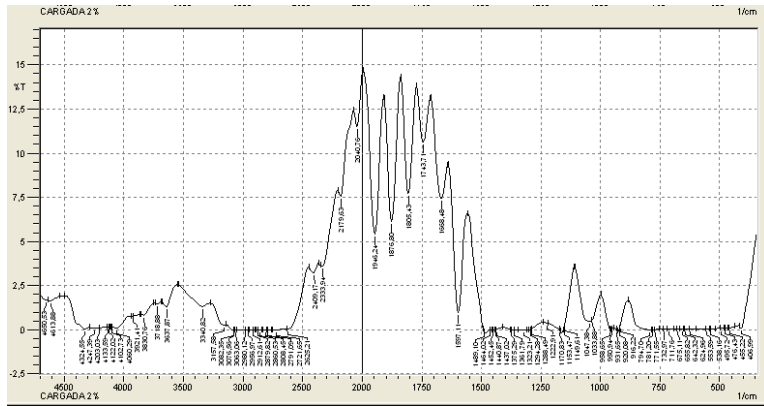
ANEXOS

Anexo 1: Síntesis de membranas en laboratorio

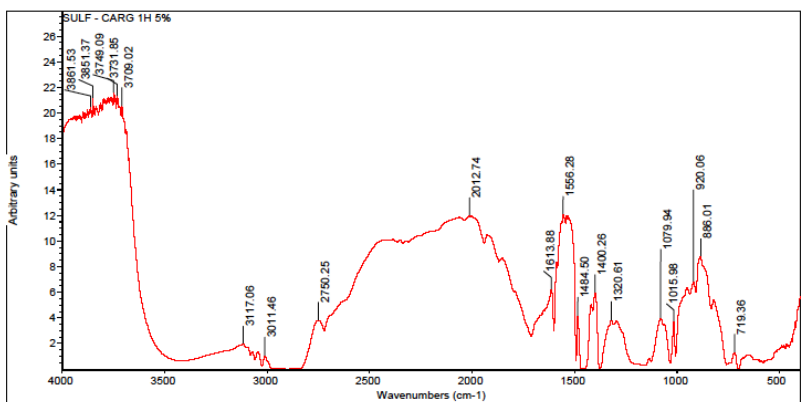
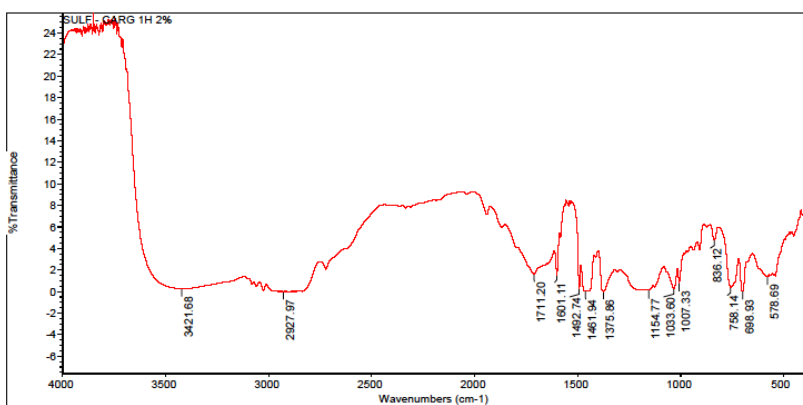
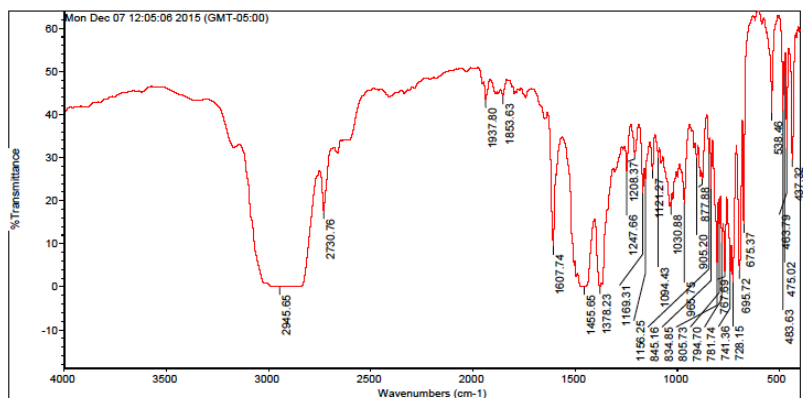


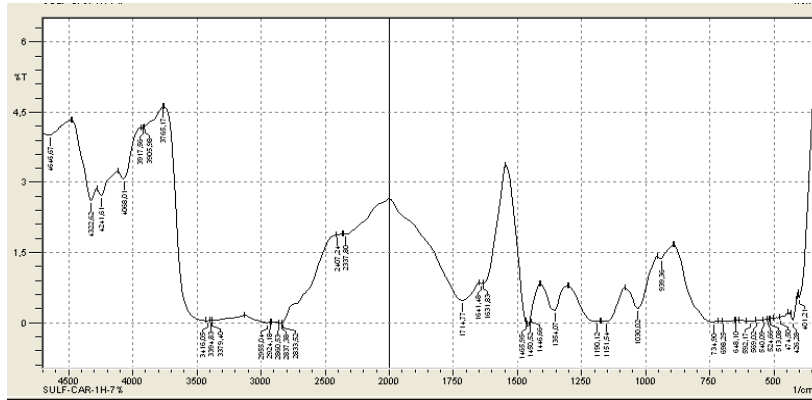


Anexo 2: Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para las diferentes membranas sintetizadas de copolímero SEPS.

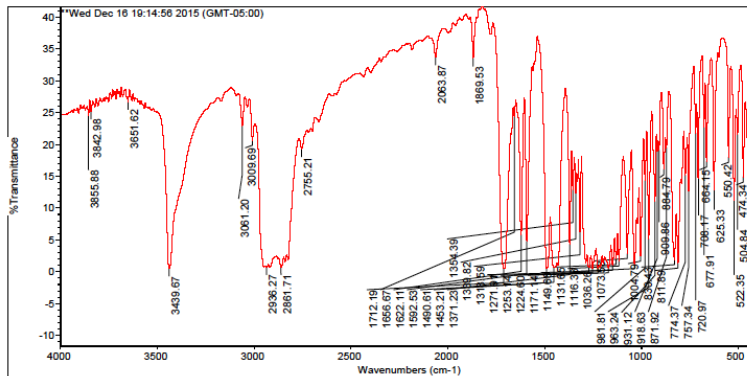


Sulf 2H

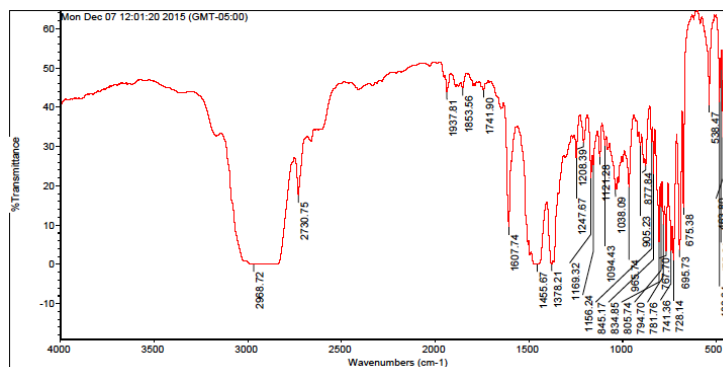




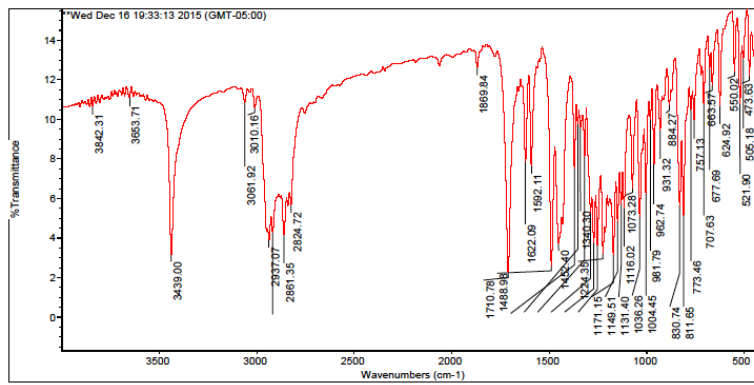
S2h-2%



S2h-5%



S2h-7%



Anexo 3. Ensayos en la celda de combustible en universidad tecnológica de Pereira



