



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE UNA
MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO
QUITOSANO-POLIPIRROL PARA APLICACIÓN A
UNA PILA DE COMBUSTIBLE”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

KARINA BARBINA RUIZ

No. CONTROL: 1928M0251

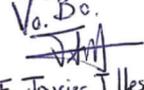
DIRECTORA DE TESIS

M. en C. ITZEL MARÍA ABUNDEZ BARRERA

Vo. Bo.


Dr. Celso Hernández Tenorio

23/06/2021

Vo. Bo.

F. Javier Illescas Mtz

METEPEC, EDO DE MÉXICO, JUNIO DE 2021


Vo. Bo. Dra. Claudia Alicia
Cortés Escobedo
23/06/2020



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 01/julio/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-246/2021.

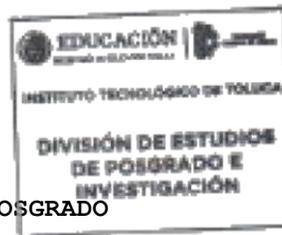
C. KARINA BARBINA RUÍZ
CANDIDATA AL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO QUITOSANO-POLIPIRROL PARA APLICACIÓN A UNA PILA DE COMBUSTIBLE"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en educación tecnológica.
Educación, integridad y ciencia.

JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo

JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Toluca

Meteppec, Edo. de México, 06/julio/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO QUITOSANO-POLIPIRROL PARA APLICACIÓN A UNA PILA DE COMBUSTIBLE", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias de la Ingeniería presenta el C. KARINA BARBINA RUIZ con número de control 1928M0251 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

M. en C. ITZEL MARÍA ABUNDEZ
BARRERA
DIRECTORA DE TESIS

Dra. CLAUDIA ALICIA CORTÉS
ESCOBEDO
REVISORA DE TESIS

Dr. CELSO HÉRNANDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS

Dr. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS



Av. Tecnológico s/n, Ciudad de Toluca, Edo. de México, C.P. 52149. Meteppec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7200; Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206; Sub. Administrativa 722 208 7208; Computador 722 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx



Nos encontramos visitando brevemente la tierra y no sabemos con que objetivo, a pesar de que en ocasiones creemos presentirlo. Definitivamente, es muy curiosa nuestra situación de hijos de este planeta. No es necesario reflexionar mucho ante la vida cotidiana: estamos aquí para los otros. Ante todo para aquellas personas de cuyo bienestar y sonrisa depende nuestra felicidad, pero también para tanta gente desconocida a cuyo destino nos vincula un afecto.

ALBERT EINSTEIN

DEDICATORIA

A Dios por permitirme vivir esta experiencia.

A mis Padres que siempre me han enseñado el valor de la humildad en todo momento.

Angel gracias por apoyarme siempre y estar conmigo.

A mi hijo eres el regalo más hermoso de esta vida.

Compañeros en general.

Agradecimientos

Doctor Celso Hernández Tenorio por su apoyo incondicional

Maestra Iztel Abundez Barrera por sus palabras sabias, objetivas y su grado de humanidad

Doctor Guillermo Carbajal Franco por apoyarme a la entrada de esta maestría.

Miguel Villanueva por el apoyo y colaboraciones en trabajos, por el tiempo y dedicación.

A todos aquellos que hicieron posible este trabajo.

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron membranas de quitosano entrecruzadas con etilenglicol-diglicidiléter (EGDE) y se trataron con plasma de descarga luminiscente, analizando la absorción de agua, grupos funcionales característicos mediante análisis FTIR, se propuso un mecanismo de reacción para la adición de pirrol a la membrana reticulada. El espesor se controló ponderando la masa vertida en un recipiente cilíndrico. Las bandas características se encontraron en los números de onda 1635, 1544, que corresponden a los enlaces N-H, 1375 y 1312 por la presencia de sulfonatos. La secuencia para obtener la membrana de quitosano-pirrol comienza con el ataque del sulfato de sodio al grupo CN unido en la estructura de quitosano-EGDE que resulta en un carbocatión (C^+) y en el anión ($Chi-NH^-$); además, el sulfato de sodio reacciona con el pirrol para liberar el hidrógeno del enlace NH dando un anión como intermediario que reacciona con el carbocatión para formar la estructura de quitosano-pirrol.

Se utilizaron tres tipos de agua, el agua del municipio de Almoloya del Río fue la escogida debido a que no presentó precipitado blanco durante la prueba experimental de la membrana Q-PPy sintetizada en este trabajo. Se probaron las membranas de Q-PPy en un hidrolizador comercial generando hidrógeno con un voltaje y corriente eléctrica de 3.5 V y 0.01 A.

ABSTRACT

In this work, chitosan membranes cross-linked with ethylene glycol-diglycidyl ether (EGDE) were obtained and treated with glow discharge plasma, analyzing water absorption, characteristic functional groups by FTIR analysis, a reaction mechanism was proposed for the addition of pyrrole to the cross-linked membrane. The thickness was controlled by weighting the mass poured into a cylindrical container. The characteristic bands were found at wave numbers 1635, 1544, 1375 and 1312. The sequence to obtain the chitosan-pyrrole membrane begins with the attack of sodium sulfate to the CN attached in the chitosan-EGDE structure that results in a carbocation (C^+) and in the anion ($Chi-NH^-$); furthermore, sodium sulfate reacts with pyrrole to release hydrogen from the NH bond giving an anion as an intermediate that reacts with the carbocation to form the chitosan-pyrrole structure.

Three types of water were used, the water from the municipality of Almoloya del Río was chosen because it did not present a white precipitate during the experimental test of the Q-PPy membrane synthesized in this work. The Q-PPy membranes were tested in a commercial hydrolyzer generating hydrogen with a voltage and electrical current of 3.5 V and 0.01 A.

INDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN | 12 |
| CAPITULO II: MARCO TEÓRICO | 16 |
| 2.1 Hidrógeno | 16 |
| 2.2 Celda de Combustible | 18 |
| 2.3 Membranas de intercambio protónico | 20 |
| 2.3.1 Nafion® | 22 |
| 2.3.2 Polipirrol | 23 |
| 2.3.3 Quitosano | 25 |
| 2.4 Electrólisis tipo PEM | 25 |
| 2.5 Mecanismo de reacción entre quitosano y etilenglicol diglicidiléter (EGDE) | 28 |
| 2.6 Caracterización de membranas | 29 |
| 2.6.1 Capacidad de absorción de agua | 29 |
| 2.6.2 Microscopía electrónica de barrido y análisis micro elemental EDS | 30 |
| 2.6.3 Espectroscopía Infrarrojo | 31 |
| 2.6.4 Importancia del espesor | 31 |
| ESTADO DEL ARTE | 32 |
| CAPITULO III: METODOLOGÍA | 36 |
| 3.1.- Síntesis de membranas Q-PPy | 36 |
| 3.1.1.-Disolución de quitosano | 36 |
| 3.1.2.-Reacción de entrecruzado | 37 |
| 3.1.3.- Espesor de la membrana | 38 |
| 3.1.4- Adición de pirrol a las membranas Q-EGDE | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.5.- Activación de membranas | 40 |
| 3.2.- Capacidad de absorción de agua | 41 |
| 3.3.- Espectroscopía de Infrarrojo FTIR..... | 41 |
| 3.4.- Microscopía electrónica de barrido y análisis micro elemental EDS | 41 |
| 3.5.- Electrólisis PEM | 42 |
| 3.4.- Cálculo de caudal de entrada al sistema de electrolisis PEM | 44 |
| 3.5.- Modelado matemático para la predicción del flujo de salida de hidrógeno | 44 |
| 3.5.1.-Transferencia de carga | 45 |
| CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES | 47 |
| 4.1 Espesores finales de membrana | 47 |
| 4.2 Capacidad de absorción de agua..... | 50 |
| 4.3 Espectroscopía Infrarroja FTIR | 52 |
| 4.4 Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Análisis Micro elemental EDS | 56 |
| 4.5 Electrólisis PEM | 66 |
| 4.5.1 Agua de suministro..... | 66 |
| 4.5.2 Electrólisis con PEM comercial..... | 68 |
| 4.5.3 Electrólisis con PEM con membrana de Q-PPy | 68 |
| 4.5.4 Electrólisis sin membranas | 69 |
| 4.5.5 Hidrógeno obtenido | 70 |
| 4.6 Discusiones | 71 |
| CAPITULO V: CONCLUSIONES | 75 |
| REFERENCIAS | 76 |

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Celda de Combustible
- Figura 2.2 Estructura del Nafion
- Figura 2.3 Estructura del Polipirrol
- Figura 2.4 Principio Básico de una PEM
- Figura 2.5 Electrólisis del Agua
- Figura 2.6 Biopelícula de Q-EGDE entrecruzada
- Figura 3.1 Esquema de la metodología
- Figura 3.2 a) Estado inicial de la solución de Quitosano-Glicerol-Ácido acético.
b) Agitación después de 1 h.
- Figura 3.3 Solución de Quitosano-Glicerol-Ácido acético después de 24 h de agitación
- Figura 3.4 Montaje de reactor
- Figura 3.5 a) Reactor conectado
b) Rayo de plasma
c) Reacción de polimerización
- Figura 3.6 Esquema de electrólisis para determinar agua de suministro
- Figura 3.7 Electrolizador tipo PEM marca MISOL
- Figura 4.1 Membranas húmedas
- Figura 4.2 a) Membranas secas
b) Membranas de 6 cm²
- Figura 4.3 Secuencia de síntesis de membranas
- Figura 4.4 Espectro de membrana 1ACH y 1ACHP
- Figura 4.5 Inicio de reacción
- Figura 4.6 a) Carbocatión
b) Chi-N-H
c) Sal anhidra
- Figura 4.7 Enlace N-H roto por la presencia de la sal anhidra
- Figura 4.8 Formación de la película Q-PPy
- Figura 4.9 Membrana entrecruzada QEG con resolución de x2000
- Figura 4.10 Análisis micro elemental general de la membrana QEG
Micrografía de la membrana SA (polimerizada sin activar) a una resolución de 2000.
- Figura 4.11 Análisis micro elemental general de la membrana SA polimerizada sin activar
Micrografía de la membrana ACH (activada y húmeda) a una resolución de x5000.
- Figura 4.12 Análisis micro elemental de la membrana ACH
- Figura 4.13 Escaneo sobre la zona del crecimiento amorfo
- Figura 4.14 Análisis micro elemental específico de la membrana ACH sobre el bulto.
- Figura 4.15 Zona de la membrana libre de protuberancias
Análisis micro elemental específico de la membrana ACH sobre la elevación.
- Figura 4.16 Análisis micro elemental específico de la membrana ACH sobre la elevación.

- Figura 4.19 Burbujeo de Hidrógeno
Figura 4.20 Prueba de chispa
Figura 4.21 Membrana de Q-PPy-EGDE-Glicerol utilizada para electrolisis
Figura 4.22 Electrólisis sin membranas

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1 Algunos métodos para la producción de Hidrógeno
Tabla 2.2 Tipos de Hidrógeno en función de la pureza
Tabla 2.3 Usos del Hidrógeno en función de su pureza
Tabla 2.4 Clasificación de celdas de combustible
Tabla 4.1 Espesores de membrana en función de su masa pesada
Tabla 4.2 Porcentaje de agua retenida
Tabla 4.3 Nomenclatura de muestras

ÍNDICE DE GRÁFICAS

- Gráfica 4.1 Disminución de espesor por membrana
- Gráfica 4.2 Porcentaje de absorción de agua
- Gráfica 4.3 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana QEG
- Gráfica 4.4 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana SA
- Gráfica 4.5 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana ACH.
- Gráfica 4.6 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana ACH contenidos en la protuberancia
- Gráfica 4.7 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana ACH (específico en la zona libre de crecimientos).
- Gráfica 4.8 Hidrógeno producido a partir del valor de corriente $i_1=0.01A$
- Gráfica 4.9 Hidrógeno producido a partir del valor de corriente $i_2=0.78 A$
- Gráfica 4.10 Comparativa de corriente eléctrica y voltaje

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

La demanda energética es cada vez mayor, en la actualidad y desde hace años, diversos tipos de energía son obtenidos mediante hidrocarburos derivados del petróleo, por el uso y procesamiento de estos se derivan diversos contaminantes ambientales que han dañado el planeta de forma irreversible, por tal motivo el tema de energías limpias y energías renovables es cada vez más importante y un aspecto de interés para la investigación (Rand, 2008).

El hidrógeno (H_2) es un gas para diversos procesos industriales, este podría ser utilizado para satisfacer necesidades energéticas y de transporte (Pique, 2010), algunas aplicaciones del hidrógeno son las siguientes (Gupta, 2009):

- * Turbinas de gas
- * Motores de barcos
- * Síntesis de amonio
- * Refinerías de petróleo
- * Reactores nucleares
- * Turbinas de cohetes espaciales
- * Celdas de combustible

Algunos métodos para la obtención de hidrógeno son: reformado catalítico del gas natural, fracciones del petróleo, gasificación del carbón, debido a la crisis energética y el impacto ambiental negativo de las emisiones contaminantes (CO_x , NO_x , PM, etc.) de estos procesos, se buscan alternativas como el proceso de electrólisis del agua (Pique, 2010).

La electrólisis con membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés) proporciona una solución sostenible para la producción de hidrógeno; sin embargo, debido a

la baja demanda de hidrógeno electrolítico en el siglo pasado, investigación se ha realizado, pero el deseo cada vez mayor de energía verde ha reavivado el interés por la electrólisis PEM, los desafíos nuevos y viejos están relacionados con electro-catalizadores, electrolitos sólidos, colectores de corriente, y membranas de intercambio protónico (Carmo et al., 2013).

La orientación a futuro de esto es la obtención de energía eléctrica mediante celdas de combustible que prometen ser una solución viable para la problemática de los energéticos, ya que se puede producir energía eléctrica a partir de hidrógeno, generado por un electrolizador PEM, que utiliza una delgada membrana de polímero conductor de protones (Barbir, 2005).

Existen diversas investigaciones para la fabricación de estas membranas a base de polímeros plásticos y otros compositos, como por ejemplo la adición de rellenos inorgánicos (nanotubos de titanato), membranas compuestas de quitosano sulfonado y alginato de sodio, también para el desarrollo de diferentes materiales poliméricos con la intención principal de reducir el costo de producción manteniendo la conductividad protónica y las propiedades mecánicas a bajas temperaturas (60 a 80 °C). Además, hay otro tipo de aditivo llamado plastificante, su uso en líquidos iónicos demostró que no proporcionaron cambios sustanciales en la resistencia mecánica, polímeros conductores sintéticos como el polipirrol, entre otros más (Wong et al., 2019).

Debido al alto costo de las membranas de Nafion®, se encuentra la necesidad de obtener membranas de costo accesible y con una eficiencia similar o mayor a las comerciales, por lo que en este proyecto se estudian los parámetros del proceso para obtención del hidrógeno (voltaje y corriente suministrada, grosor de membrana, así como el porcentaje de conversión de H₂ obtenido por el proceso de electrólisis del agua).

En este proyecto la obtención del hidrógeno se realiza mediante un electrolizador tipo PEM quitosano-polipirrol (Q-PPy), esto se realiza en un electrolizador tipo PEM, mediante la hidrólisis del agua, determinando así los parámetros del proceso de obtención del hidrógeno, flujo del agua suministrada, e hidrógeno obtenido, (parámetro de entrada de una celda de combustible). Al utilizar una membrana de intercambio protónico de quitosano-polipirrol para producir H_2 , el porcentaje de conversión de la reacción será igual o superior al de las membranas con base en Nafion®.

Actualmente, debido a su bajo coste el hidrógeno es producido por el reformado con vapor del gas natural, pero la producción sin el consumo de combustibles fósiles es la clave para alcanzar un modelo energético sostenible. De las distintas vías disponibles para producir hidrógeno usando energías renovables, la electrólisis del agua constituye el proceso más importante. Se trata de descomponer el agua en los elementos que lo conforman (H_2 y O_2) mediante la aplicación de un potencial eléctrico en un dispositivo denominado electrolizador. De los diferentes tipos que existen, la electrólisis alcalina y la PEM, son las principales tecnologías.

Los primeros sistemas de electrólisis PEM fueron construidos en la década de 1960, pero ha sido en esta última cuando han cobrado más relevancia, debido a una serie de ventajas respecto a la electrólisis alcalina. Sin embargo, el coste actual de la tecnología PEM es el doble de la alcalina (Rand, 2008).

Por otro lado, el polipirrol es un polímero conductor (Otero, 2003), recientemente estudiado en composites de Nafion® para membranas de intercambio protónico (Adbo et al., 2019), por lo que su estudio es un vector de interés.

En estudios recientes como el de Wong et al. (2019), se mostró que el quitosano es una membrana con gran capacidad de permeación, por lo que una membrana de quitosano-PPy es una nueva vertiente. En la actualidad, en el Instituto Tecnológico de Toluca se obtuvieron



resultados satisfactorios en cuanto a las propiedades de estas membranas; sin embargo, la aplicación a electrólisis PEM es un tema abierto, que se tratará de lleno en este estudio, el H₂ obtenido será utilizado para una celda de combustible.

A continuación, se presentan los cuatro capítulos componentes de esta tesis; primero se exponen los fundamentos para la obtención de Hidrógeno mediante electrólisis PEM; posteriormente, se proporciona la metodología utilizada para la síntesis de las membranas de Q-PPy, su análisis y finalmente la parte de resultados y discusiones donde se muestran los experimentos llevados a cabo para evaluar la funcionalidad de las membranas Q-PPy.

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

El hidrógeno es el vector energético del futuro, por lo que su obtención es y será un tema de interés para diversas investigaciones.

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno elemental no está presente en la naturaleza (H), debido a la reactividad de éste; sin embargo, se encuentra en forma diatómica (H₂), y como parte de las moléculas orgánicas, la molécula es un gas que tiene diversas aplicaciones por ejemplo en la industria, en plantas nucleares para fusión y fisión nuclear, así como fuente de suministro en celdas de combustible (investigaciones recientes).

El hidrógeno promete ser un combustible suplementario para reducir emisiones contaminantes, es una ideal para desplazar el uso de combustibles fósiles, no contribuye al efecto invernadero, también es libre de carbono y su oxidación produce agua a diferencia de los hidrocarburos.

Los mayores usuarios de H₂ son las industrias fertilizantes y de petróleo, las ventas de H₂ han aumentado un 6% anual en los últimos cinco años, que está estrechamente relacionado con el aumento del uso de H₂ en las refinerías como resultado de normas más estrictas para calidad del combustible. En la actualidad, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles, biomasa y electrólisis del agua (Güterkin, 2014).

En la Tabla 2.1 se presentan algunas técnicas de producción de H₂, así como sus ventajas y desventajas. El costo de producción para la electrólisis del agua es el más alto, debido a sus componentes entre ellos los electro-catalizadores (ánodo y cátodo) que son recubiertos con

metales nobles como el paladio y el platino, la membrana, fabricadas principalmente a base de Nafion®, Fumapem, Flemion y Aciplex (Kumar et al., 2019).

Tabla 2.1 Algunos métodos para la producción de Hidrógeno (Kumar et al., 2019).

| Forma de producción | Ventajas | Desventajas | Eficiencia | Dólar/Kg (Costo) |
|----------------------------|--|---|------------|------------------|
| Reformado con vapor | Tecnología establecida | Produce CO _x | 74-85 | 2.27 |
| Biofotólisis | Consume CO ₂ y produce O ₂ | Se requiere un reactor grande y produce poco H ₂ | 60-75 | 1.48 |
| Electrólisis | Tecnología establecida como cero emisiones | Problemas de almacenamiento y Transporte | 60-80 | 10.30 |

La fuente de donde se obtiene el hidrógeno determina el tipo de hidrógeno y sus usos. A continuación, se presenta la clasificación de H₂ por color y forma de producción:

- **Gris:** se produce de manera industrial.
- **Café:** producido a través de la gasificación del carbón (o lignita)
- **Azul:** es una versión más limpia, en la cual las emisiones de carbono se capturan y se almacenan o se reutilizan.
- **Verde:** el cual se genera a partir de fuentes de energía renovable y no produce emisiones de carbono.

Dependiendo del procedimiento dependerá el costo (IEA, 2019).

El H₂ que se comercializa tiene diferentes usos, determinados por su pureza y por el estado de agregación en que se encuentre, por lo tanto, en función de estos dos parámetros se le

designa con una letra. A continuación, se presenta una clasificación del H₂ en función de su pureza en la Tabla 2.2 (Priego, 2009).

Tabla 2.2 Tipos de hidrógeno en función de la pureza (Priego, 2009).

| Hidrógeno en estado gaseoso | | | | |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Tipo de Hidrógeno | B | D | F | L |
| Pureza mínima | 99.95 | 99.99 | 99.995 | 99.999 |

Las aplicaciones que tienen los distintos tipos de hidrógeno gaseoso son en función de su pureza la lista de la Tabla 2.3 en donde la pureza del 99.999% es para aplicaciones especiales, como por ejemplo para celdas de combustible.

Tabla 2.3 Usos del hidrógeno en función de su pureza (Priego, 2009).

| Tipo de Hidrógeno | Principales usos |
|--------------------------|---|
| B | Aplicaciones industriales en general |
| D | Combustibles, hidrogenación y aplicaciones en la química del agua |
| F | Instrumentación analítica y aplicaciones de propulsión |
| L | Semiconductores, analizadores y aplicaciones especiales. |

2.2 Celda de Combustible

En una celda de combustible, ilustrada en la Figura 2.1, la electricidad es producida a partir de una reacción química de óxido-reducción (redox) espontánea, donde los gases de H₂ y O₂ son suministrados, la corriente fluye del ánodo al cátodo, esta corriente es el voltaje de celda. Este voltaje tiene una relación directa con las semirreacciones en donde la suma de estas

(oxidación y reducción) representa la reacción global de la celda (Chang, 2010). Una celda de combustible funciona igual que una batería, contiene un electrolito y dos electrodos; uno positivo y uno negativo, genera electricidad debido a las reacciones químicas de óxido-reducción, como se muestra en la Figura 2.1 (Barbir, 2005).

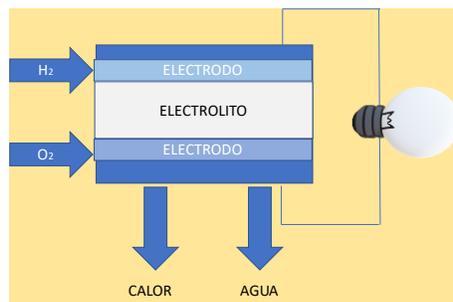


Figura 2.1 Celda de Combustible

La mayor parte de las celdas de combustible pueden ser agrupadas por el tipo de electrolito, su uso, la temperatura de operación, el catalizador utilizado o el material de los electrodos, en la Tabla 2.4 se enlistan algunos ejemplos de celdas de combustible comerciales.

Tabla 2.4 Clasificación de las celdas de combustible (Barbir, 2005).

| Tipo de celda | Electrolito | T (°C) | Catalizador |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|---|
| AFC, Alcalinas | KOH al 85% | 250 | Ni, Ag, Óxidos metálicos y Metales nobles |
| PAFC Celdas de ácido Fosfórico | Ácido fosfórico concentrado ~100% | 150-220 | Pt |
| MCFC Celdas de carbonato fundido | Carbonatos de Li, Na y K | 600-700 | NA |

| | | | |
|--|---|------------|--|
| SOFC Celdas de combustible sólido | Óxido metálico sólido de nano poro, generalmente Y_2O_3 estabilizado ZrO_2 (YSZ) | 800 a 1000 | NA |
| PEM Celdas de intercambio protónico | Utilizan una membrana (50 μm) de polímero conductor de protones tal como polímero de ácido perfluorosulfónico | 60-80 | Usualmente 0.3 $mg \cdot cm^{-2}$ Pt soportado en carbón |

2.3 Membranas de intercambio protónico

Dentro de los principales componentes de un electrolizador se encuentra la membrana de intercambio protónico, la PEM es el polímero conductor, que tiene capacidades especiales; por ejemplo, es impermeable a gases, pero conduce protones, la membrana que actúa como electrolito se comprime entre los electrodos porosos, eléctricamente conductores en los cuales se tiene el catalizador responsable de promover la reacción electroquímica.

Las membranas deben ser aptas química y mecánicamente estables para el proceso, típicamente están fabricadas de ionómero de ácido perfluorocarbono-sulfónico (PSA, por sus siglas en inglés) es esencialmente un copolímero de tetrafluoroetileno y diferentes monómeros de perfluorosulfonato, el Nafion® es el material más conocido en los procesos de celdas de combustible así como en electrólisis PEM (Adbo et al., 2019), materiales similares han sido desarrollados donde el componente ácido perfluorosulfónico es el encargado del intercambio protónico y el componente similar al teflón es el encargado de la estabilidad y resistencia mecánica.

Otro aspecto importante en el tema de membranas es el contenido de agua y el intercambio protónico, los cuales se relacionan linealmente, esto quiere decir que los datos pueden ser modelados mediante la ecuación de una línea recta, la conductividad protónica depende de la estructura y la capacidad de absorción de agua de la membrana, esta medida expresa los



gramos de agua por gramo de polímero seco, en otras palabras, representa el número de moléculas de agua líquida por grupos de ácido sulfónico presentes en el polímero.

La conductividad protónica es un parámetro importante para evaluar el rendimiento de una PEM, depende del grado de sulfonación del polímero, el pretratamiento de la membrana, absorción de agua, así como humedad relativa ambiental y la temperatura del proceso.

La conductividad protónica a través de membranas sigue dos tipos de mecanismos:

Mecanismo del vehículo: $E_{act} > 0.5 \text{ eV}$

Mecanismo Grotthuss: $0.1 < E_{act} < 0.4 \text{ eV}$

En el mecanismo Grotthuss este mecanismo los protones saltan de un sitio iónico ($\text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_3^-$) a otro mientras que, en el mecanismo del vehículo, los protones se unen a las moléculas de agua libre y se difunden. La conducción de protones se acompaña con energías de activación.

Se dice que los iones hidronio viajan a través del mecanismo vehículo para valores de hinchamiento de 2-4, mientras que para valores de 5-1 los cationes viajan fácilmente y para una membrana totalmente hidratada (valores de hinchamiento mayores a 14) el agua en las regiones interfaciales filtra el agua débilmente unida de las interacciones de iones-dipolos, y tanto el agua como los iones se mueven libremente (Barbir, 2005).

Las PEM se pueden diferenciar por su temperatura de funcionamiento:

- * Los PEM de baja temperatura caen en el rango de 60 a 80 °C.
- * Los PEM de alta temperatura caen en el rango de 100 a 200 °C.

Debido al gran potencial y número de aplicaciones de estos materiales, el desarrollo de membranas de intercambio de protones (PEM) ha estado en curso durante las últimas décadas para reemplazar las membranas comerciales de Nafion (Wong et al., 2019).

Generalmente, los materiales utilizados en la síntesis de las PEM se pueden clasificar en cinco grupos diferentes: ionómeros perfluorados, polímeros parcialmente fluorados, hidrocarburos no fluorados, membranas con espina dorsal aromática y complejos de base ácida (Pourzare et al., 2016).

2.3.1 Nafion®

Es una membrana fabricada por la compañía Dupont, su estructura se basa en una cadena fluoro-carbonada tipo teflón, de la que derivan cadenas laterales, es un material caro y poco estable a altas temperaturas, se caracteriza por su conductividad y peso equivalente de polímero (Hortal et al., 2012). Es un copolímero de tetrafluoretileno sulfonado, consiste en una columna vertebral de fluoro-carbono hidrófobo ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) a la que se unen grupos hidrofílicos de sulfonato (SO_2-OH) dicha estructura se presenta en la Figura 2.2 (Rahimnejad et al., 2010).

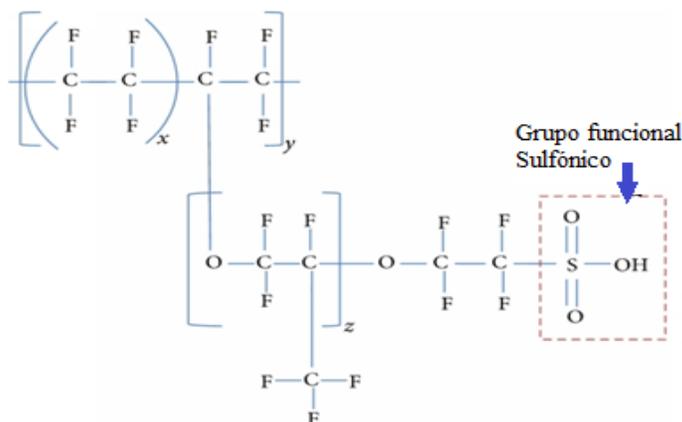


Figura 2.2 Estructura de Nafion® (Rahimnejad et al., 2010).

El grupo funcional sulfónico (SO_3H) está unido iónicamente mediante el anión SO_3^{-2} y catión H^+ por lo que dicha estructura se llama ionómero. Debido a su naturaleza iónica, los extremos de las cadenas laterales del Nafion® tienden a agruparse dentro de la estructura general de la membrana. Aunque el esqueleto de tipo teflón es altamente hidrofóbico, el ácido sulfónico al final de la cadena lateral es altamente hidrofílico. Las regiones hidrofílicas crean alrededor de tres grupos de cadenas laterales sulfonadas, por lo que este tipo de material absorbe cantidades relativamente grandes de agua (en algunos casos hasta 50% en peso). Los movimientos de iones H^+ dentro de regiones bien hidratadas hacen que estos materiales sean conductores de protones (Barbir, 2005).

Los ionómeros de ácido perfluorosulfónico de cadena lateral larga como el Nafion fueron convencionalmente electrolitos PEM debido a la alta conductividad de protones y su fuerza química. Los polímeros parcialmente fluorados como perfluorados, contienen suficientes grupos iónicos para dominar las propiedades de transporte del polímero. Dentro de este amplio alcance, los ionómeros perfluorados contienen grupos funcionales sulfónicos ($-\text{SO}_2-\text{O}-$) o carboxílicos ($-\text{COOH}$). Dentro de este grupo, se ha puesto énfasis en Nafion®, que ha estado disponible durante unos diez años más que cualquiera de los otros materiales competitivos de su clase. DuPont ha puesto a disposición de grupos de investigación y usuarios comerciales tanto información como muestras de Nafion y su polímero precursor, lo que ha dado lugar a una amplia cobertura de Nafion en la literatura (Grot, 2008).

2.3.2 Polipirrol

Los polímeros están distribuidos mediante dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ alternándose con enlaces sencillos carbono-carbono el poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, son los más comunes (Otero, 2003).

El polipirrol se puede sintetizar por los siguientes métodos:

Síntesis directa

Oxidación química del monómero

Oxidación electroquímica

Pirólisis parcial de polímeros no conductores

Polimerizaciones foto-iniciadas

Polimerizaciones por condensación

Entre otros métodos se puede encontrar a la polimerización por oxidación en plasma que consiste en la generación de plasma, este, inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

Algunos monómeros aromáticos heterocíclicos prometedores, tal como el polipirrol heterocíclico conjugado (PPy), fueron investigados intensivamente debido a su estabilidad y mayor conductividad. Está demostrado que la polimerización reduce la porosidad de la membrana de tal manera que permite el paso de protones, pero previene o reduce la permeación del metanol en las celdas DMFC. Estos materiales de membrana han demostrado ser eficaces para reducir la tasa de cruce de metanol y provocar “envenenamiento” del cátodo, en DMFC (Adbo et al., 2019).

El mecanismo de polimerización a partir de electro polimerización sugiere tres etapas: formación, nucleación y crecimiento (Rojas, 2016), mientras que la síntesis por oxidación química del monómero consta en agregar un oxidante, como por ejemplo el Fe^{3+} , a una solución monomérica de pirrol obteniendo un precipitado negro de pirrol.

El polipirrol es un polímero conductor que ha sido estudiado y aplicado en diversos campos tecnológicos debido a su única combinación de propiedades eléctricas, fácil preparación y procesamiento, el polipirrol ha tenido una gran aplicación en el campo de la biomedicina, y

actualmente es estudiado para membrana de intercambio protónico, su estructura se encuentra ilustrada en la Figura 2.3 (Padilla, 2007).

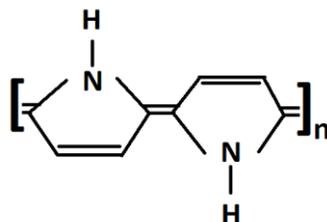


Figura 2.3 Estructura del polipirrol (Padilla, 2007).

2.3.3 Quitosano

La quitina es un polímero natural que existe en abundancia en el mundo. Las principales fuentes explotadas son crustáceos marinos, camarones y cangrejos. Cuando el grado de acetilación de la quitina alcanza alrededor del 50% (dependiendo del origen del polímero), se vuelve soluble en medio ácido-acuoso y se llama quitosano.

El quitosano es el único polímero catiónico pseudonatural por lo que tiene diversas aplicaciones, entre ellas: alimentación, cosméticos, aplicaciones biomédicas y farmacéuticas además de ser biodegradable (Rinaudo, 2006).

2.4 Electrólisis tipo PEM

La electrólisis del agua es uno de los procesos más sencillos de la electroquímica y consiste en aplicar una diferencia de potencial al agua para descomponerla en H_2 y O_2 . Se muestra de manera sencilla en la Figura 2.4 el diseño de una celda polimérica, dos medias partes de la celda están separadas por una membrana de intercambio de protones (PEM) equipada con un electrolito de polímero sólido (SPE) que es responsable de la conducción de protones, la

separación de los gases del producto y el aislamiento eléctrico de los electrodos (Barbir, 2005).

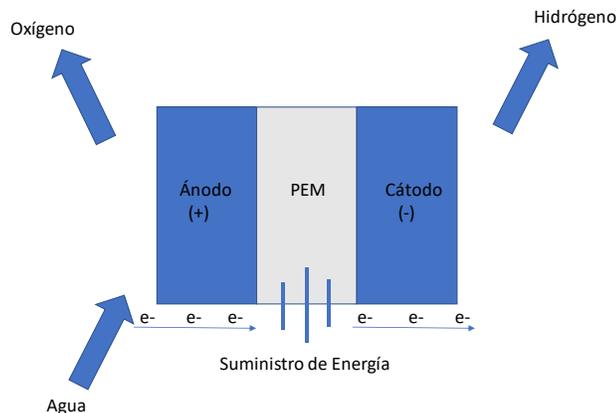
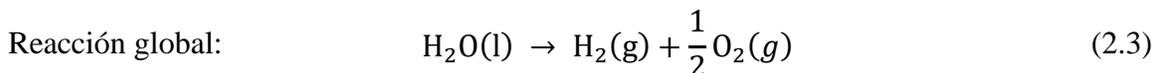
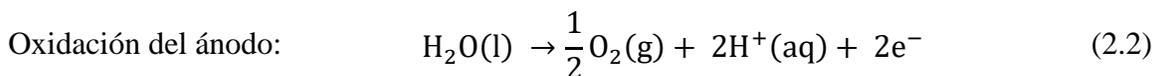
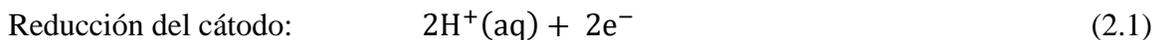


Figura 2.4 Principio Básico de una PEM.

En este sistema se suministra una diferencia de potencial para producir la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno a partir de las semirreacciones (2.1-2.3), mostradas a continuación:



En la Figura 2.5 ocurren las reacciones 2.4.1 (Reducción del cátodo), 2.4.2 (Oxidación del ánodo) y 2.4.3 (Reacción global) que son las entradas y las salidas de un electrolizador de tipo PEM (Chang, 2010).

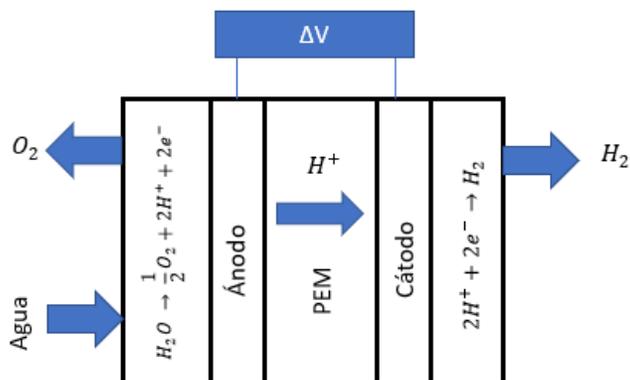


Figura 2.5 Electrólisis del Agua.

Bajo condiciones estándar (25 °C y 1 atm), la entalpía de reacción es (ΔH°_R) = 286 kJ·mol⁻¹ para agua líquida y energía libre de Gibbs es (ΔG°_R) = 237 kJ·mol⁻¹, el voltaje de celda reversible para estas condiciones, si no existiesen pérdidas, sería de 1.23 V. Este valor indica el número mínimo de voltaje que se requiere para la descomposición del agua líquida; en este caso, la energía perdida se puede suministrar en forma de energía eléctrica (León, 2015).

2.5 Mecanismo de reacción entre quitosano y etilenglicol diglicidiléter (EGDE)

El quitosano ha sido aplicado para la adsorción de varios colorantes y metales pesados, la reacción química de reticulación o entrecruzado es una forma de mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, la Figura 2.6a muestra los reactivos y las condiciones para llevar a cabo la reacción, en la Figura 2.6b se tienen los productos de reacción y la Figura 2.6 c) es una posible estructura molecular de la biopelícula de Q-EGDE reticulada (Jawad et al., 2019).

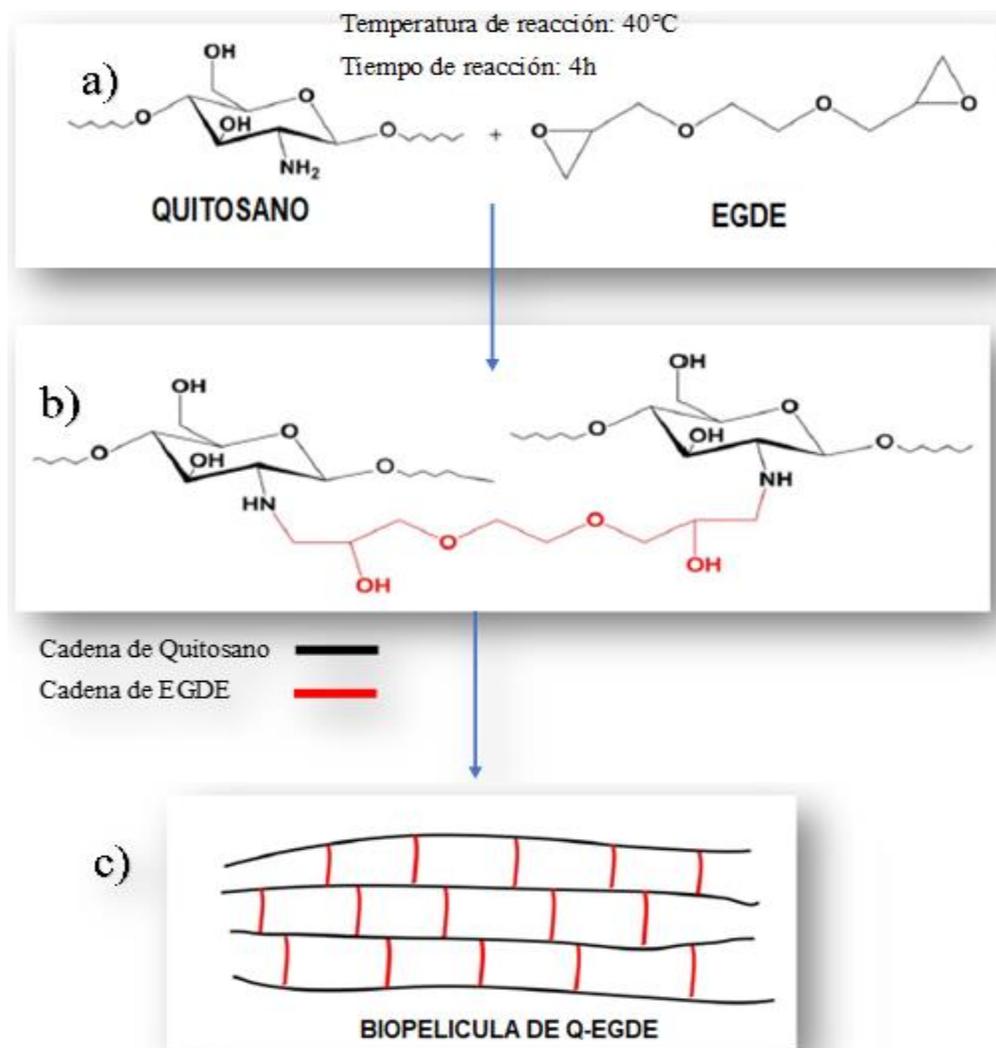


Figura 2.6 a) Reactivos y las condiciones de reacción de entrecruzado, b) Productos de reacción, c) Posible estructura molecular de la biopelícula de Q-EGDE reticulada.

Los medios ácidos producen disolución parcial del polímero, para mejorar la resistencia a los ácidos, álcalis u otras sustancias químicas, las partículas de quitosano se han entrecruzado con materiales como glutaraldehído, epíclorhidrina, o etilenglicol-diglicidileter. La reacción de entrecruzado químico puede reducir la solubilidad del quitosano en soluciones acuosas a valores bajos de pH (García et al, 2010).

En cuanto a otros biopolímeros, se han explorado muchas estrategias para mejorar la barrera y las propiedades mecánicas del quitosano, estos incluyen la adición de plastificantes como el glicerol ya que aumentan la flexibilidad del producto final y mejoran sus propiedades mecánicas (Marino Lavorgnaa, 2010)

2.6 Caracterización de membranas

Con la finalidad de conocer las características fisicoquímicas del material y comprender mejor su comportamiento se realiza la caracterización de las membranas Q-PPy

2.6.1 Capacidad de absorción de agua

La absorción de agua se determina midiendo las diferencias de masa de las membranas totalmente hidratadas y secas a una temperatura de 23 °C, la masa de la membrana hidratada (m_h) y la masa de la membrana seca (m_s), respectivamente. Inicialmente, el agua de la membrana totalmente hidratada se remueve cuidadosamente con toallas libres de pelusa (Adbo et al., 2019).

$$\%A = \frac{m_s - m_h}{m_s} * 100 \quad (2.4)$$

2.6.2 Microscopía electrónica de barrido y análisis micro elemental EDS

Técnica para analizar rasgos superficiales de materiales sólidos, permite el estudio de materiales a escala nanométrica, el microscopio electrónico de barrido o SEM, como más comúnmente se le conoce por su acrónimo en inglés (Scanning Electron Microscope), es un instrumento compuesto por un sistema óptico-electrónico que explora la muestra por medio de un haz móvil de electrones que, como resultado de la interacción electrón-materia, provoca la generación de diversas radiaciones.

Dada la facilidad de dispersión de los electrones, para mantener el control del haz resulta necesario mantener la columna en altos niveles de vacío. Así, en el SEM, el haz de electrones, procedente del cañón hasta una columna, a través del sistema óptico de lentes electromagnéticas, llegando a la muestra, donde un generador de barrido produce el movimiento del haz, de manera que barre o “escanea” la muestra punto a punto.

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento (ThermoFisherScientific, 2021).

2.6.3 Espectroscopía Infrarrojo

El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada (Abdo, 2019).

2.6.4 Importancia del espesor

Vale la pena señalar que las membranas compuestas más gruesas tienen una conductividad de protones más alta, lo que podría explicarse de acuerdo con los poros profundos disponibles para retener más agua que se espera que facilite la conductividad de protones (Adbo et al., 2019).

ESTADO DEL ARTE

La comunidad científica se centra en el desarrollo de materiales de membrana económicos y de alto rendimiento para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM). El principal enfoque es para reducir el costo que es crucial para la aceptación generalizada de las celdas de combustible del inglés Fuel Cells (FC) como fuentes de energía para diversas aplicaciones prácticas, es reducir el costo de la membrana. Se están realizando esfuerzos en el desarrollo de materiales poliméricos avanzados, que satisfagan las demandas técnicas y económicas de los consumidores. Debido a que la mayoría de las membranas alternativas son superadas por membranas Nafion® sobre un conjunto completo de propiedades importantes, puede valer la pena comprometer ciertos parámetros para desarrollar membranas especializadas alternativas. Esta revisión presenta las propiedades (principalmente conductividad y estabilidad química y mecánica) de los electrolitos modernos de polímero sólido (SFE) para los ES de PEM (Kraytsberg et al., 2014).

En el composito de membranas Nafion® NRE212, 115 y 117 modificados con polipirrol se estudió un electrolizador de Cu-Cl; se obtuvo una reducción en la absorción de agua de un 34.35, 41.95 y 44.90% para NRE212/PPy, N115/PPy y N115/PPy, respectivamente, la absorción de agua para membranas de Nafion® puras fue de 31.53 a 26.80% mientras que las de Nafion®-PPy fue de 20.70 a un 15.27%, esto se debe al decremento en la porosidad del composito, ya que a menor grosor y alta concentración de PPy, este tiende a ocupar los poros de las membranas, cabe señalar que las membranas compuestas más gruesas tienen una mayor conductividad de protones, lo que podría explicarse de acuerdo con los poros profundos disponibles para retener más agua, lo que se espera que facilite el intercambio protónico, la celda fue operada por períodos de tiempo más largos mientras se tomaron retenciones potencioestáticas y galvanostáticas a un potencial de celda de 0.7 V y 0.5 A, respectivamente (Adbo et al., 2019).

Taner et al., 2019, analizaron un prototipo de electrolizador de tipo PEM, utilizando placas bipolares SS304 recubiertas de Cr-C se utilizó la mezcla séptica (urea, amoníaco, alcohol metílico) como una solución química para la producción de hidrógeno más eficiente y rentable, además de utilizar un KOH para reducir la reacción de hidrógeno. El uso del KOH incrementó la eficiencia de la producción de hidrógeno. El rendimiento del electrolizador se determinó utilizando 12 celdas de electrolizadores PEM con un voltaje de 10 V y una corriente de 30 A, como resultado de este estudio prototipo, se encontró que se necesitaban alrededor de 3.5 kW·h de energía eléctrica para la producción de 6 m³·h⁻¹ de gas H₂ durante una vida útil de 200 h, se realizó un análisis económico, los resultados indican que este sistema puede producir hidrógeno de manera más eficiente y económica.

Giancola et al., 2019, utilizaron membranas nanocompuestas basadas en tela de fibra de polisulfona electrohilada y cadena lateral Aqvion (Aq), las propiedades mecánicas y estabilidad dimensional con respecto a sus homólogos no reforzados se vieron mejoradas, incluso con bajo contenido de fibra (5 wt-%) y se mantuvo una alta conductividad protónica. Las membranas nanocompuestas se probaron en un electrolizador simple de celda a temperaturas de 80 y 120 °C, para cada membrana el grosor fue de 45µm, el ánodo consistió en un catalizador de iridio y rubidio mientras que el cátodo fue de platino soportado en carbón, la densidad de corriente utilizada para las membranas fue de 1 y 2 A·cm⁻², con este dato se prepararon curvas de polarización de las membranas Aq830 y Aq830- PSU(5wt-%) a 80 y 120 °C, respectivamente; obteniendo que la temperatura redujo significativamente el sobrepotencial utilizado, los voltajes fueron 1.594V y 1.570V para Aq830 y Aq830- PSU(5wt%) a 80 °C y 1 A·cm⁻², 1.513V y 1.515V para Aq830 y Aq830- PSU(5wt%) a 120 °C y 2 A·cm⁻².

Wang et al., 2019, estudiaron la transferencia de protones utilizando aminoácidos como sitios de entrega de protones, las nuevas nanofibras conductoras de protones preparadas mediante

la inmovilización de cuatro tipos de aminoácidos, la serina, la arginina, la lisina y la glicina, sobre nanofibras de quitosano (CS) fabricadas por llenando de poros de las alfombrillas de nanofibra CS (AA-CSNF) no funcionalizadas con polisulfonada (SPSF). La membrana nanocompuesta incrustada con las nanofibras CS funcionalizadas por la serina exhibió una excelente capacidad de conducción de protones, el valor mayor fue de $0.192 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Se calcularon energías de activación (E_a) 21.4 y $22.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para SPSF y Nafion117, respectivamente. Mientras que para las membranas nanocompuestas de nanofibras, los datos disminuyeron a 18.8 , 19.5 , 21 y $12.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Gly-CSNFs / SPSF, Lys-CSNFs / SPSF, Arg-CSNFs / SPSF y Ser-CSNFs / SPSF, respectivamente. La energía de activación más baja de $12.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ se obtuvo para el Ser-CSNFs / SPSF, que fue significativamente menor que el SPSF prístino de $21.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La fuerte dependencia de la conductividad y la energía de activación de los AA-CSNF indicó el establecimiento de la ruta efectiva de conducción de protones a través de los AA-CSNF en el nanocompuesto SPS. Los resultados indicaron que estas membranas nanocompuestas mostraron potencial para aplicaciones en células de combustible de membrana de intercambio protónico, esto se atribuyó a los grupos amino.

Lee et al., 2021, presentaron la preparación de membranas bipolares usando poli (arileno éter cetona) sulfonadas como capa de intercambio catiónico y poli (arileno éter cetona) funcionalizadas con imidazol sustituido con butil-N3 como capa de intercambio aniónico. La membrana bipolar sintetizada (BPM) se empleó en un sistema de electrólisis de agua de electrolito dual ácido-alcalino como un separador para restringir la neutralización en masa. Los resultados indican que este BPM promovió la formación de agua entre las membranas a un voltaje aplicado de 2.31 V y una densidad de corriente de $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2SO_4 1 M y KOH 2 M sin ningún depósito de catalizadores de disociación de agua a temperatura ambiente. El BPM sintetizado en este trabajo también exhibió una excelente estabilidad química al experimentar una pérdida de peso menor al 3.4% tanto en ácidos fuertes como en bases después de 28 días. Estos resultados indican que este BPM es factible de ser aplicado



en el novedoso sistema de electrólisis de agua ácido-alcalina para producir energía de hidrógeno.

La compilación y la recuperación de investigaciones y desarrollos pasados es importante y necesaria ya que se sabe el estado actual de la investigación realizada, en este caso las membranas Q-PPy son innovadoras y estudios previos muestran una alta conductividad protónica por lo que también su estudio es revolucionario y de alto impacto debido a su bajo coste.

CAPITULO III: METODOLOGÍA

La obtención de hidrógeno mediante una membrana de intercambio protónico quitosano-polipirrol consta de tres apartados (Figura 3.1).



Figura 3.1 Esquema de la metodología.

A continuación, se describen las etapas realizadas en el proceso de obtención de hidrógeno mediante un electrolizador de tipo PEM utilizando como parámetro una membrana comercial.

3.1.- Síntesis de membranas Q-PPy

El primer paso para la obtención de hidrógeno es la síntesis de membranas de Q-PPy, que se realizó de la siguiente forma:

3.1.1.-Disolución de quitosano

Para disolver el quitosano se prepararon 100 mL de una solución al 1% v/v de ácido acético y 3% v/v de glicerol, 3 g de quitosano de bajo peso molecular, el estado inicial de esta

solución se muestra en la Figura 3.2a, la Figura 3.2b muestra la solución transcurrida una hora.



Figura 3.2: a) Estado inicial de la solución de quitosano-glicerol-ácido acético, b) solución después de 1 h de ser agitada.

3.1.2.-Reacción de entrecruzado

Después de 24 h, la solución homogenizada luce como en la Figura 3.3, se agregó entonces 0.15% v/v de etilenglicol diglicidiléter, se utilizó una parrilla de agitación magnética con calentamiento marca thermoSCIENTIFIC®, colocando la agitación en el nivel 4 durante 5 h y la temperatura promedio fue de 25 °C.

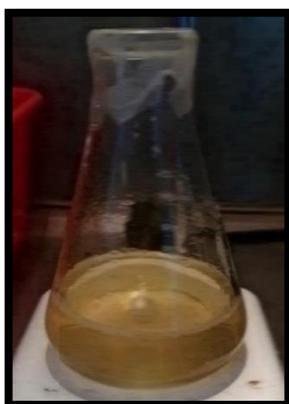


Figura 3.3 Solución de quitosano-glicerol-ácido acético transcurridas después de 24 h de agitación.

3.1.3.- Espesor de la membrana

Transcurrido el tiempo de reacción de entrecruzado se determinó la densidad de la solución utilizando el método de la pipeta volumétrica el valor obtenido en promedio fue de $0.00103 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-3}$, con la finalidad de obtener diferentes espesores se realizó la conversión a mm^3 , utilizando la densidad de la solución y el volumen del recipiente (cilindro), aplicando la ecuación (3.1):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Donde m es la masa de la solución y V el volumen ocupado por esta masa.

Como el recipiente es un cilindro, el volumen está dado por:

$$V = \pi * r^2 * h \quad (3.2)$$

Donde h es el espesor o la altura deseada y r es el radio del recipiente cilíndrico.

Para obtener una masa en función del espesor deseado se sustituye de la ecuación 3.1 el volumen dado por la expresión 3.2 despejando m , el resultado es el siguiente:

$$m = \rho * V = \rho * \pi * r^2 * h \quad (3.3)$$

Con la densidad de la solución, el radio del recipiente y la altura deseada, se pesa la solución para variar el espesor final, matemáticamente a mayor masa se obtendrá un mayor espesor y por el contrario a menor masa se obtiene un menor espesor. El espesor fue medido con un comparador de carátula marca Mitutoyo ID-C112E.

3.1.4- Adición de pirrol a las membranas Q-EGDE

Se preparó una solución con 1.42 g de sulfato de sodio disueltos en 100 mL de agua desionizada, a esta se le agregaron 1.3 mL de pirrol. Las membranas fueron colocadas en el cátodo junto con la solución preparada anteriormente, cuidando que el electrodo de punta quede aproximadamente a 5 mm de distancia de la solución para que no tengan contacto, como se aprecia en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Montaje del reactor.

El reactor se conectó a la fuente de descarga de plasma, Figura 3.5a. La fuente se ajustó de tal manera que esta y el reactor entren en resonancia. En el osciloscopio TENMA 72-8390 se aprecia una gráfica tipo escalón unitario de la Figura 3.5c, se incrementa el voltaje hasta lograr la descarga de plasma Figura 3.5b, el voltaje suministrado por la fuente se ajustó a 20 V y 0.5 A durante 60 min Figura 3.5c.



Figura 3.5 a) Reactor conectado. b) Rayo de plasma. c) Reacción de polimerización.

3.1.5.- Activación de membranas

Para la activación de las membranas Q-PPy, se realizaron los siguientes pasos:

- 1.- Neutralización: las membranas se colocan inmersas en una solución hidróxido de sodio 2 M durante 5 min
- 2.- Activación: las membranas se sumergieron en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M por 24 h.
- 3.- Lavado: terminada la activación, las membranas fueron lavadas con agua desionizada.
- 4.- Almacenado: para evitar el secado y desactivación las membranas deben permanecer en todo momento en agua desionizada y perfectamente cerradas.

3.2.- Capacidad de absorción de agua

Para este apartado se utilizó una balanza digital marca MTQ con precisión de 0.001g. Después de activar las membranas se deben secar durante 24 h a temperatura ambiente, este valor representará el peso de la membrana seca (ms). Después del secado las membranas se hidratan con agua desionizada por un periodo de 1 h este es el valor de masa húmeda (mh), una vez obtenidos los valores de ms y mh se utiliza la ecuación 2.4 para realizar el cálculo de absorción de agua (%A).

3.3.- Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo utilizando un equipo FT-IR marca AGILENT modelo VARIAN 640-IR.

Para realizar las lecturas con el FTIR se realizó lo siguiente:

Encender la computadora y abrir el software de Origin.

Limpiar perfectamente la superficie porta muestras, parte superior e inferior y superior.

Realizar la lectura de espectro sin muestra, para el blanco.

La muestra se cortó en partes muy pequeñas para ser colocadas en el porta muestras posteriormente se ajusta con cuidado hasta fijarla-

Realizar el barrido de infrarrojo.

La sección de barrido de infrarrojo fue de 4000 500 a cm^{-1} .

3.4.- Microscopía electrónica de barrido y análisis micro elemental EDS

Para obtener la morfología y el análisis EDS de las muestras QEG, SA, SE y almacenada ACH1 se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LVw / HP xw4600, en alto vacío con recubrimiento de oro para las muestras, empleando un voltaje de 20 kV y

resolución de x5000 y x2000, a cada muestra se le realizó un escaneo en toda la superficie para obtener el porcentaje en peso atómico de los componentes.

3.5.- Electrólisis PEM

Con la finalidad de determinar el agua para el experimento de electrólisis se realizaron 3 pruebas utilizando los siguientes materiales:

- 1.- Agua desionizada.
- 2.- Agua del ITTol (Agua de grifo).
- 3.- Agua proveniente del municipio de Almoloya del Río (Agua de grifo).
- 4.- Dos tubos de ensaye.
- 5.- Dos tornillos adaptados a un recipiente de plástico.

Los tubos llenos de agua se sumergieron en un recipiente también con agua, tapados con el dedo pulgar fueron colocados generando vacío entre el agua de los tubos y la del recipiente tal como lo muestra la Figura 3.6, la diferencia de potencial fue detectada por un multímetro conectado a dos tornillos (electrodos del sistema) utilizando la fuente eléctrica marca TENMA como suministro de energía. El voltaje aplicado debe generar burbujeo, cuando esto no sucedió se cambió el agua.

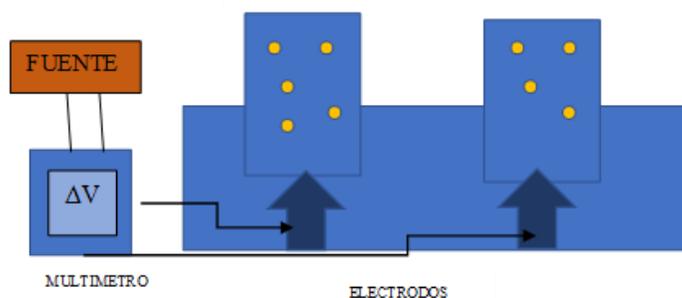


Figura 3.6 Esquema de electrólisis para determinar agua de suministro.

Para el experimento de electrólisis PEM se utilizó un electrolizador comercial marca MISOL mostrado en la Figura 3.7 con las siguientes especificaciones:

Superficie de celda de 6.25 cm²

Tamaño: 77 mm x 65 mm x 32 mm

Peso: 70 g

Voltaje de entrada: 1.8- 2.4 VDC



Figura 3.7 Electrolizador tipo PEM marca MISOL

3.6.- Cálculo de caudal de entrada al sistema de electrolisis PEM

Para determinar el volumen de agua se midió el tiempo que tardó en ocupar un volumen de 100 ml utilizando una probeta graduada de 200 ml un cronómetro de Apple. Finalmente, al tener estos dos datos el caudal se puede obtener mediante la expresión:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (3.4)$$

Donde:

Q= caudal [L/s]

V= volumen [L] de agua

t= tiempo[s]

3.7.- Modelado matemático para la predicción del flujo de salida de hidrógeno

A partir de la ley de los gases ideales se pueden obtener los moles del gas H₂ derivando ambos lados respecto al tiempo con P, R y T constantes:

$$PV = NRT \quad (3.5)$$

$$P \frac{dV}{dt} = \frac{dN}{dt} RT \quad (3.6)$$

Para calcular el flujo molar de hidrógeno se despeja $\frac{dN}{dt}$:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{RT} \frac{dV}{dt} \quad (3.7)$$

dV/dt =Velocidad de flujo de hidrógeno

P= presión de operación de la celda

R= constante de los gases ideales

T= temperatura de operación

dN/dt =Representa los moles de hidrógeno

3.7.1.-Transferencia de carga

Si cada reacción electroquímica da como resultado la transferencia de n electrones por unidad de tiempo, entonces:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (3.8)$$

Donde

dN/dt es la velocidad de reacción electroquímica [mol/s] en este caso representa el flujo molar de hidrógeno que se produce como consecuencia de la reacción electroquímica.

n = electrones transferidos (2).

i = corriente [A].

F = constante de Faraday (96486 C/mol).

Las ecuaciones se pueden utilizar para predecir el caudal de H_2 producido a partir de la corriente suministrada a una PEM combinando la ecuación 3.7 y 3.9 de la siguiente forma:

$$\frac{P}{RT} \frac{dV}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (3.9)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{i * RT}{nF * P} \quad (3.10)$$

$$dV = \frac{i * RT}{nF * P} dt \quad (3.11)$$

$$dV = \frac{i * RT}{nF * P} dt \quad (3.12)$$

$$\int_{V_i}^{V_f} dV = \int_{t_i}^{t_f} \frac{i * RT}{nF * P} dt \quad (3.13)$$

Las condiciones frontera para la producción de hidrógeno se definen como:

$V_i=0$ (Volumen inicial) $V_f=V$ (Volumen final)

$t_i=0$ (tiempo inicial) $t_f=t$

$$V - V_i = \frac{i * RT}{nF * P} (t - t_i) \quad (3.14)$$

$$V = \frac{i * RT}{nF * P} (t) \quad (3.15)$$

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Este apartado consiste en los experimentos realizados para el logro de los objetivos del trabajo, así como la caracterización realizada, abarcando grosor de membrana, capacidad de absorción de agua, espectroscopía FTIR, microscopía electrónica de barrido y finalmente lo que comprende la electrólisis.

4.1 Espesores finales de membrana

Con el motivo de conocer la influencia del espesor durante el trabajo, los espesores de 4, 5, 6 y 7 mm fueron propuestos para utilizar la ecuación 3.3 y realizar el cálculo de la masa a pesar y así controlar el espesor. Los resultados de este cálculo pueden ser observados en la tercera columna de la Tabla 4.1, las membranas fueron pesadas y el valor obtenido es el registrado en la última columna de dicha Tabla

Tabla 4.1 Membranas pesadas

| Membrana | Espesor propuesto [mm] | Masa a pesar [g] | Masa pesada [g] |
|----------|------------------------|------------------|-----------------|
| M1 | 7 | 17.129 | 17.178 |
| M2 | 6 | 14.397 | 14.436 |
| M3 | 5 | 10.713 | 10.725 |
| M4 | 4 | 9.775 | 9.786 |

Las membranas fueron denotadas como M1, M2, M3 y M4 de mayor a menor espesor respectivamente, en la Figura 4.1 se observan las membranas húmedas.

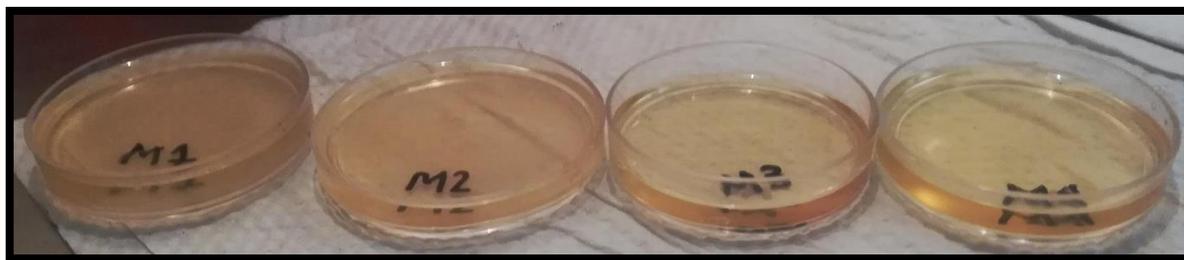


Figura 4.1 Membranas húmedas.

De acuerdo con el procedimiento en el trabajo de Díaz, 2019, las membranas fueron secadas durante 5 días obteniendo las membranas de la Figura 4.2a, posteriormente se cortaron en cuadros de 6 cm², Figura 4.2b, para posteriormente realizar el tratamiento con plasma.

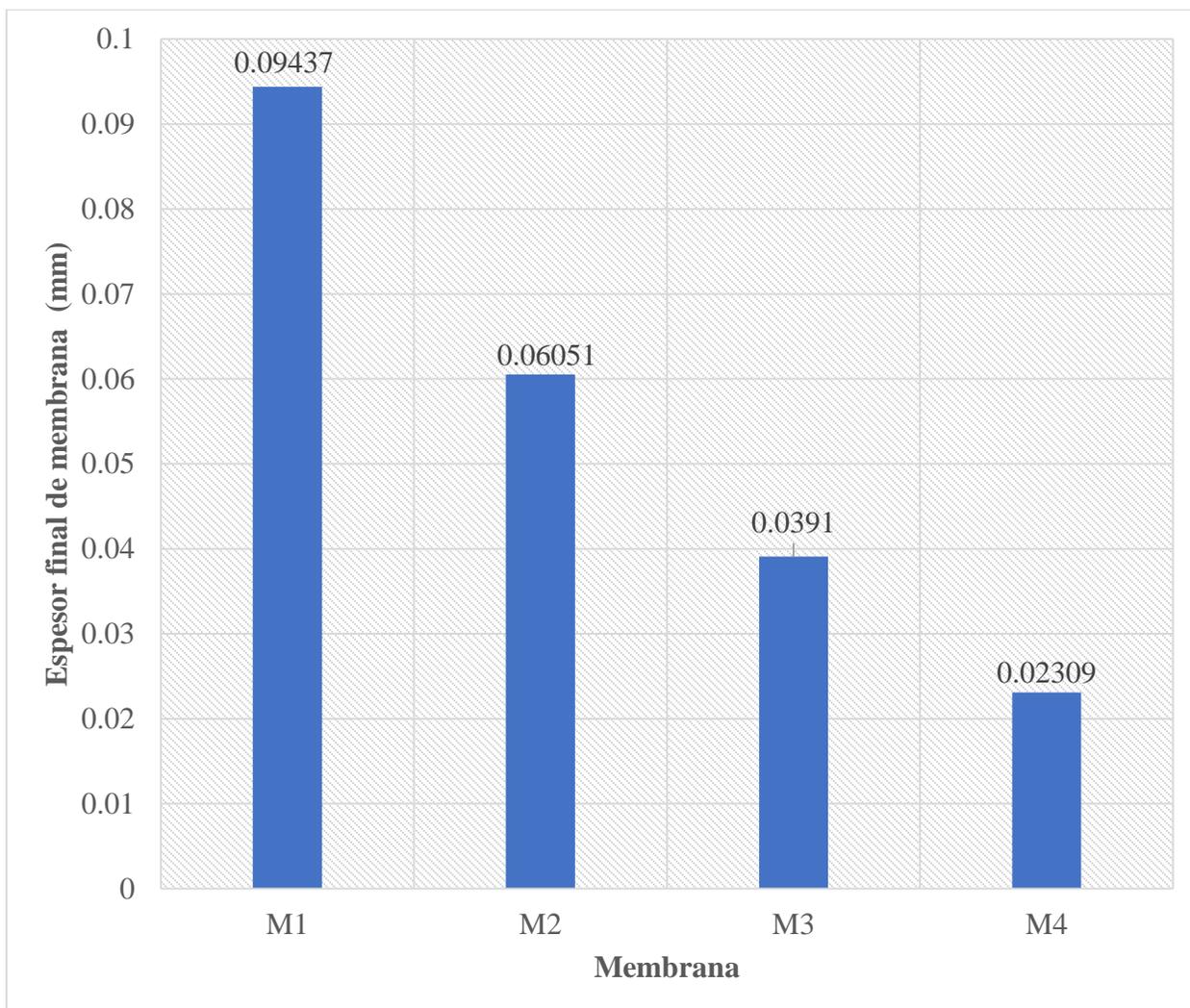


Figura 4.2 a) Membranas secas b) Membranas de 6 cm².

Finalizado el tratamiento con plasma, el espesor fue medido con un comparador de carátula y el valor resultante es la última columna de la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Espesores de membrana obtenidos.

| Membrana | Espesor final de membrana [mm] |
|----------|--------------------------------|
| M1 | 0.09437 |
| M2 | 0.06051 |
| M3 | 0.0391 |
| M4 | 0.02309 |



Gráfica 4.1 Disminución de espesor por membrana.

El espesor disminuye conforme a la masa pesada inicialmente, es decir, a menor masa, menor espesor y a mayor masa mayor espesor como lo representa el gráfico 4.1. Las membranas delgadas (0.0391 y 0.02309 mm de espesor) no soportaron el tratamiento de plasma esto se atribuye a que no tiene la misma resistencia mecánica que una membrana más gruesa.

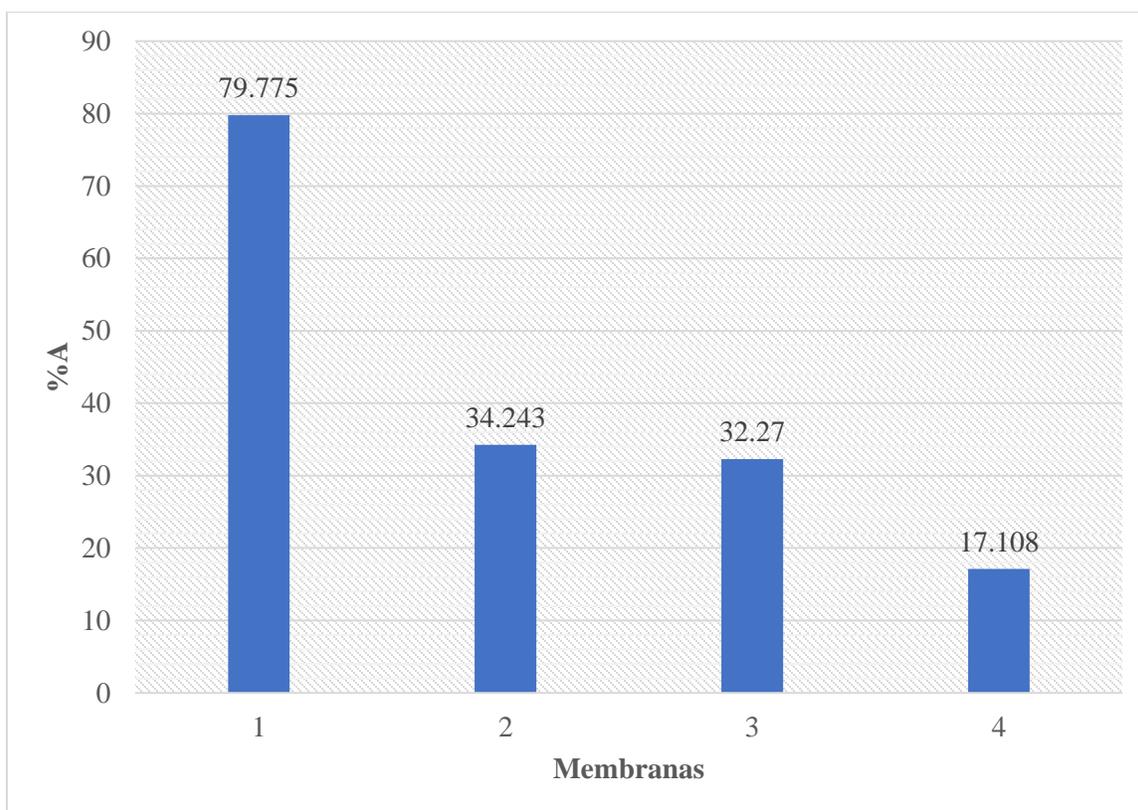
4.2 Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua (%A) fue calculada mediante la ecuación (2.4), reportando el resultado en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Porcentaje de agua retenida.

| MEMBRANA | ms [g] | mh [g] | %A | Espesor [mm] |
|-----------|--------|--------|--------|--------------|
| M1 | 0.356 | 0.64 | 79.775 | 0.0943 |
| M2 | 0.564 | 0.746 | 34.243 | 0.0605 |
| M3 | 0.403 | 0.541 | 32.270 | 0.0391 |
| M4 | 0.415 | 0.486 | 17.108 | 0.0230 |

La membrana con un espesor de 0.0943 mm absorbió un 79.77% de agua siendo un buen resultado de acuerdo con investigaciones previas como la de (Diaz, 2019) (Abdo, 2019), para un espesor de 0.0605 mm se obtuvo un 34.243% de absorción dato similar al de la membrana de 0.0391 mm-(32.270%) sólo difieren en 2 unidades por lo que su uso en la PEM sería tentador sin embargo esta última se fractura con facilidad, mismo caso que el de la membrana de 0.0230 mm de espesor (M4) que absorbió 17.108% de agua como se aprecia en el gráfico 4.2, este es un buen resultado pues la capacidad de absorción de agua va relacionada con el aumento o disminución del intercambio protónico al aumentar el valor se mejora la capacidad de intercambiar protones porque se tiene más agua disponible y viceversa por lo que al utilizar membranas con un espesor mayor a 0.0391mm se tiene una membrana resistente y con una buena capacidad de agua para el intercambio protónico.



Gráfica 4.2 Porcentaje de absorción de agua.

Para analizar si el almacenamiento de la membrana QPPy tiene alguna repercusión en su estructura y evitar usarlas en el proceso de electrólisis, se sintetizaron y activaron membranas manteniéndolas hidratadas con agua desionizada y en refrigeración durante 6 meses a una temperatura de 3 °C (temperatura promedio del refrigerador, tomada cada hora, durante 6 h) y posteriormente fue analizada mediante FT-IR.

4.3 Espectroscopía Infrarroja FTIR

Para este análisis fue utilizado el espectroscopio FT-IR marca AGILENT modelo VARIAN 640-IR en un rango de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1} . En la Tabla 4.4 puede observarse la nomenclatura asignada para el estudio de FTIR de las membranas Q-PPy.

Tabla 4.4. Nomenclatura de muestras.

| ABREVIATURA | Significado |
|-------------|--|
| QEG | Membrana de quitosano-etilenglicol-glicerina sin adición de polipirrol |
| ACH | Membranas con polipirrol activadas y húmedas |
| SE | Membrana con polipirrol activada y seca |
| SA | Membrana con polipirrol sin activar |
| MED | Membrana posterior al análisis de absorción de agua |
| 1QEG | Duplicado de QEG |
| 1ACH | Membrana con polipirrol activada, húmeda y almacenada por 6 meses |

El procedimiento de fabricación de membranas es el siguiente: a la membrana entrecruzada de quitosano-etilenglicol-glicerina (QEG), sin pirrol, se le realizó el tratamiento con plasma obteniendo así las membranas Q-PPy sin activar (SA); posteriormente se activa las membranas ACH y para medir su capacidad de absorción de agua es necesario secar la membrana por un tiempo de 24 h (SE) e hidratar (MED).

En la Figura 4.3 los números de onda en 1635 y 1544 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace N-H, la banda 1055 cm^{-1} debido a la presencia de un ciclo en la estructura del quitosano. Para la membrana QEG además de las bandas en 1635, 1544 y 1055 cm^{-1} , aparece el número de onda 1410 cm^{-1} debido al enlace C-N que desaparece para las otras muestras, esto sucede por el tratamiento con plasma. Por último, el número de onda 923 cm^{-1} se atribuye al enlace C-H de la estructura de la silla por parte del quitosano. En el caso de las membranas

SA, ACH, SE y MED 1375 cm^{-1} corresponde al sulfonato, lo que sugiere que el enlace C-N presente en la membrana entrecruzada QEG desaparece para la polimerización por plasma del pirrol, también indica la presencia de pirrol, posterior a la activación en las membranas ACH, SE y MED aparece la banda en 1312 cm^{-1} correspondiente a vibraciones por la presencia de azufre debido al tratamiento de activación con ácido sulfúrico, se tiene también la zona de bandas características Q-PPy, situada en la región de $1400\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones por presencia de azufre.

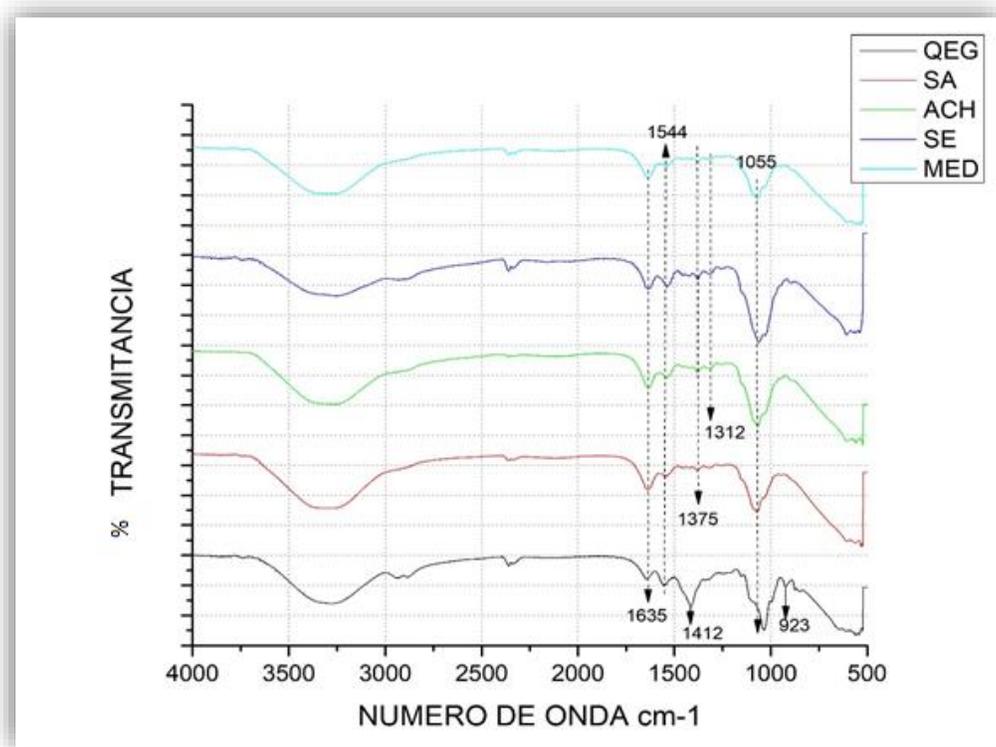


Figura 4.3 Secuencia de síntesis de membranas.

Los espectros para la membrana (1ACH) y para una membrana almacenada por 6 meses a una temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ACHP) no presentan un cambio significativo en su espectro de infrarrojo, ya que existen las bandas de la zona $1400\text{ a }100\text{ cm}^{-1}$ características del azufre, comparativa mostrada en la Figura 4.4, lo que sugiere que estas pueden almacenarse en las condiciones anteriormente mencionadas.

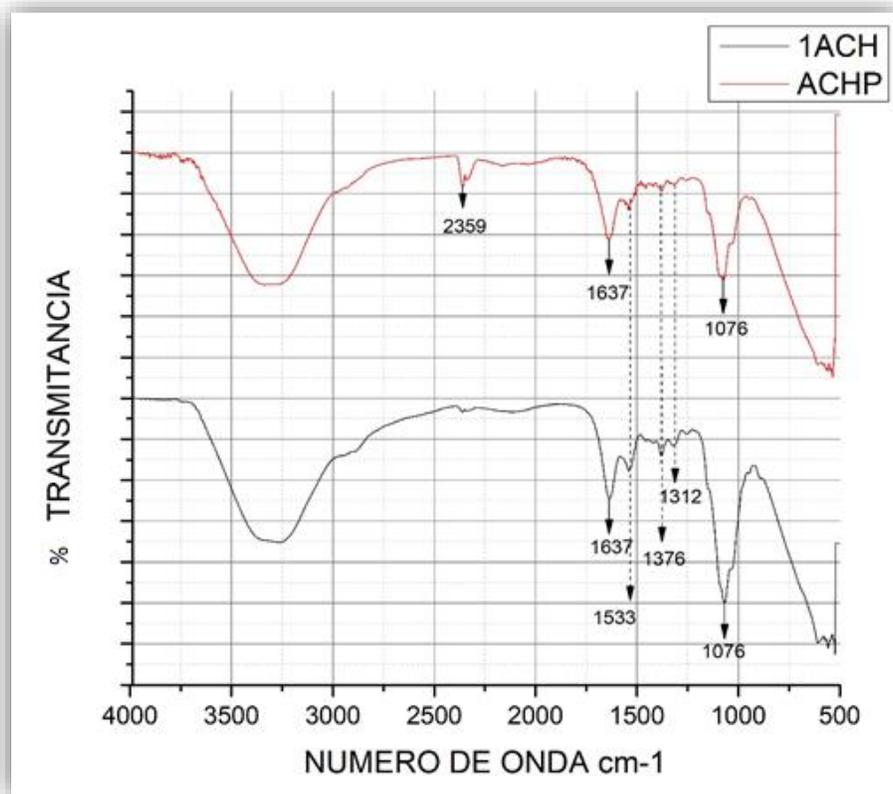


Figura 4.4 Espectro de membrana (1ACH) y (ACHP).

Al desaparecer el pico en 1410 cm^{-1} debido al enlace C-N de la película entrecruzada para las muestras SA, ACH, SE y MED supone una reacción SN1 tras la polimerización de la muestra; a continuación, se propone el mecanismo de adición de pirrol que parte de la estructura de Jawad et al. (2019). Primero se tiene el ataque por parte del oxígeno del sulfato de sodio al carbono enlazado al nitrógeno, Figura 4.5; por consecuencia se esperaría la formación un carbocatión C^+ , un anión Chi-N-H^- y la sal anhidra como intermediarios Figura 4.6. Por otra parte, se tiene el ataque al pirrol por parte de la sal, logrando desprender el hidrógeno del enlace N-H como aparece en la Figura 4.7, el carbocatión y el ion del pirrol N^- reaccionan para formar la película QEG-PPy de la Figura 4.8, por la presencia del carbocatión se puede considerar una reacción tipo SN1 (Carey, 2006).

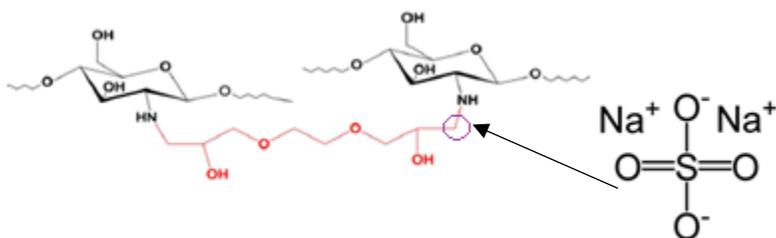


Figura 4.5 Inicio de reacción

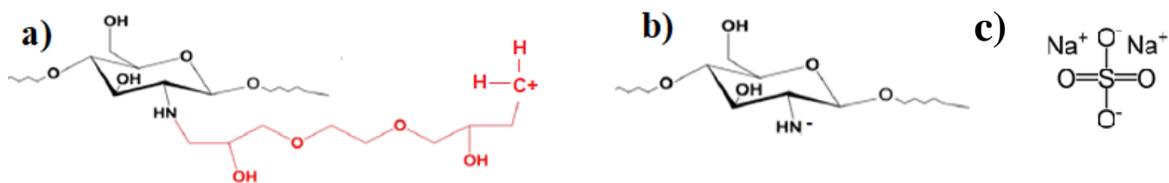


Figura 4.6 a) Carbocatión b) Chi-N-H c) Sal anhidra

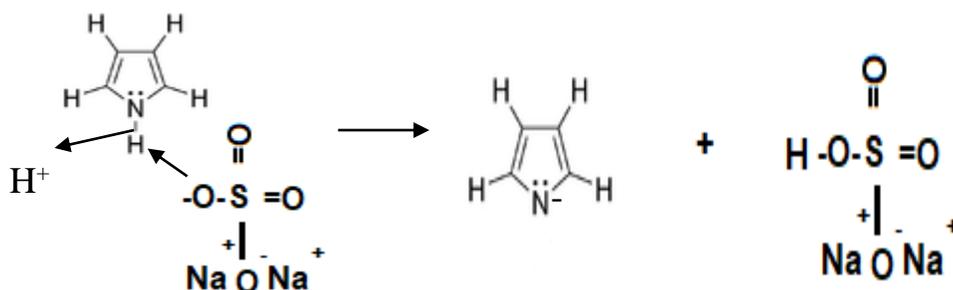
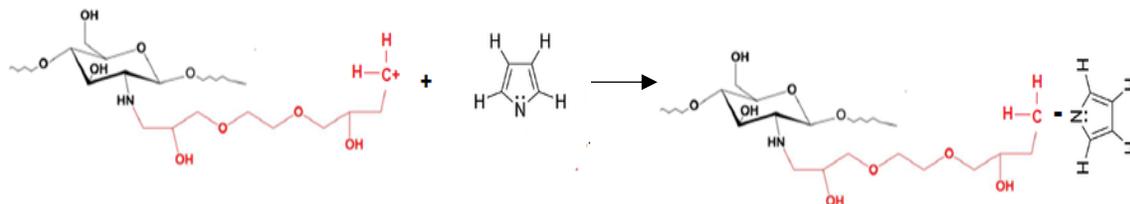


Figura 4.7 Enlace N-H roto por la presencia de la sal anhidra.



4.8 Formación de la película Q-PPy.

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Análisis Micro Elemental EDS

Para la membrana QEG se encuentra que a x5000 aumentos comienza a fracturar por lo que la máxima resolución que soportó fue de x2000 aumentos (Figura 4.9), encontrando que se tiene una superficie rugosa. El análisis micro elemental a esta resolución es el mostrado en la Figura 4.10, para toda la superficie de la muestra, encontrando que los componentes son Carbono, Nitrógeno y Oxígeno, los porcentajes en peso de los elementos antes mencionados pueden apreciar en la Gráfica 4.3, para obtener los valores se realizó un escaneo a toda la superficie de la muestra los elementos Al, Ca y Si se consideran contaminantes.

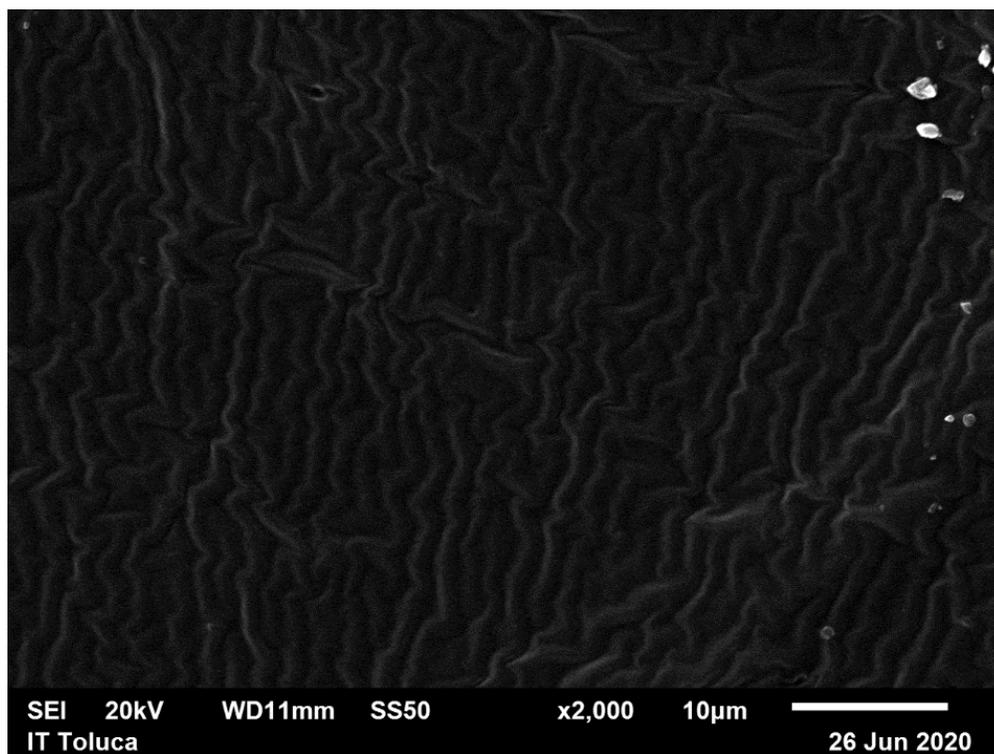


Figura 4.9 Membrana entrecruzada QEG con resolución de 2000

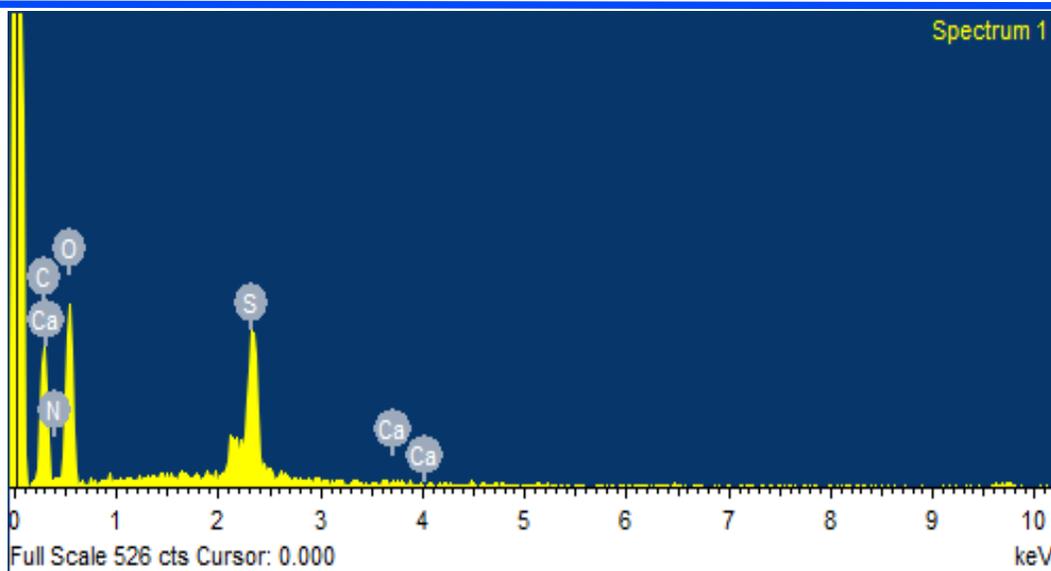
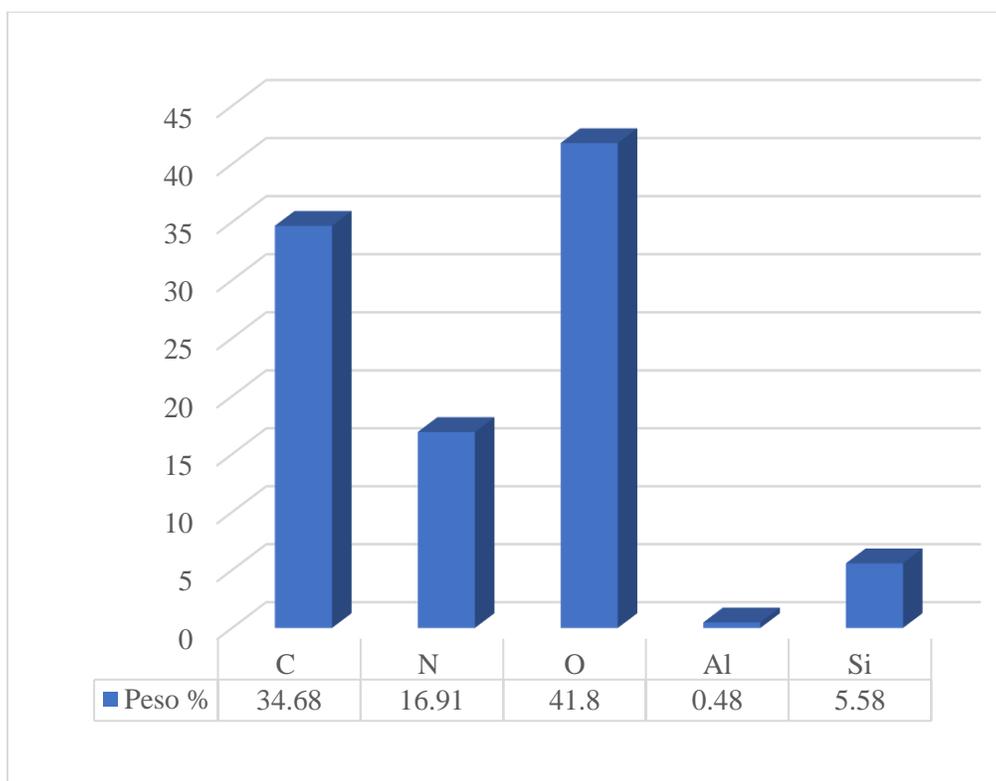


Figura 4.10 Análisis micro elemental general de la membrana QEG



Grafica 4.3 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana QEG.

La superficie de la membrana SA mostrada en la micrografía de la Figura 4.11, se nota más uniforme y lisa a diferencia de la QEG, esto sucede porque la membrana fue tratada con plasma, esta micrografía fue tomada a una resolución de x2000, a resoluciones mayores la membrana se fractura, El análisis micro elemental para SA se realizó en toda la superficie de la muestra (Figura 4.11), los componentes son carbono, nitrógeno, oxígeno y una porción de azufre derivada de la sal de síntesis (Sulfato de Sodio), los porcentajes de estos elementos son los de la Gráfica 4.4, los elementos Mg, Ca y Cl se consideran contaminantes.

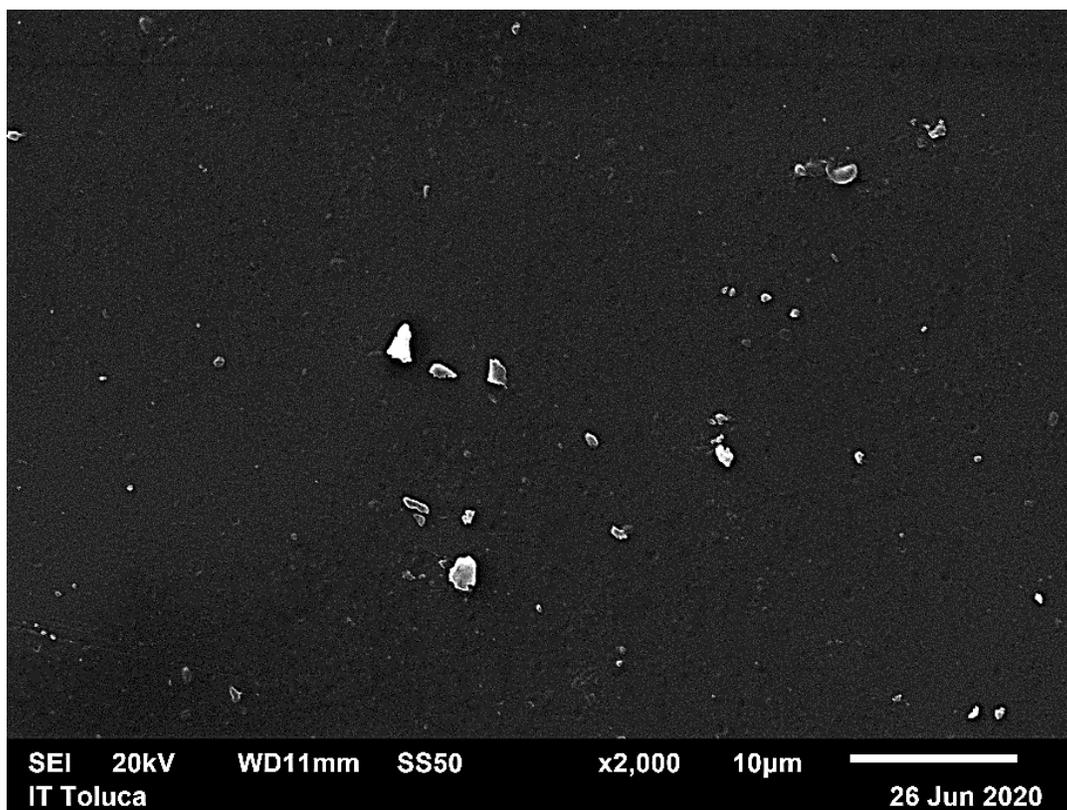


Figura 4.11 Micrografía de la membrana SA (polimerizada sin activar) a una resolución de 2000.

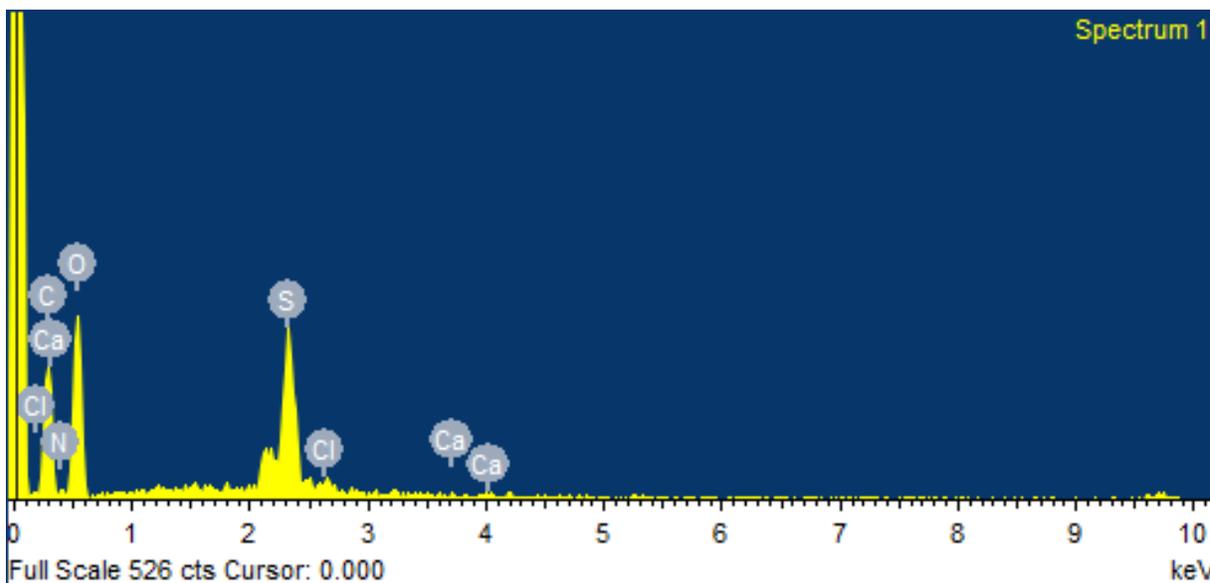
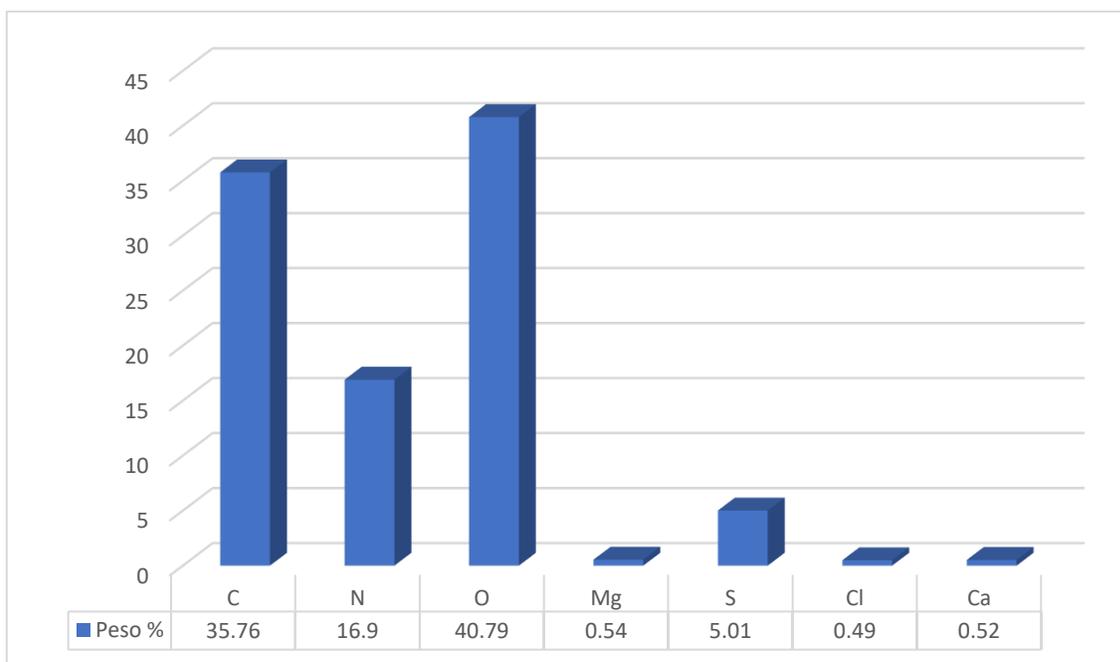


Figura 4.12 Análisis micro elemental general de la membrana SA polimerizada sin activar.



Grafica 4.4 Porcentaje de elementos del análisis micro elemental para la membrana SA.

La membrana ACH con espesor de 0.0874 mm soportó el análisis a una resolución de x5000 sin fracturarse, la micrografía se aprecia en la Figura 4.13, para el análisis micro elemental se utilizó toda la superficie de la muestra, de acuerdo con el resultado reportado en la Figura 4.14 los principales componentes son carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre, la Gráfica 4.5 reporta el porcentaje en peso atómico de estos componentes, se tiene que el porcentaje del contenido de azufre aumentó esto es debido a la activación de la membrana con ácido sulfúrico.

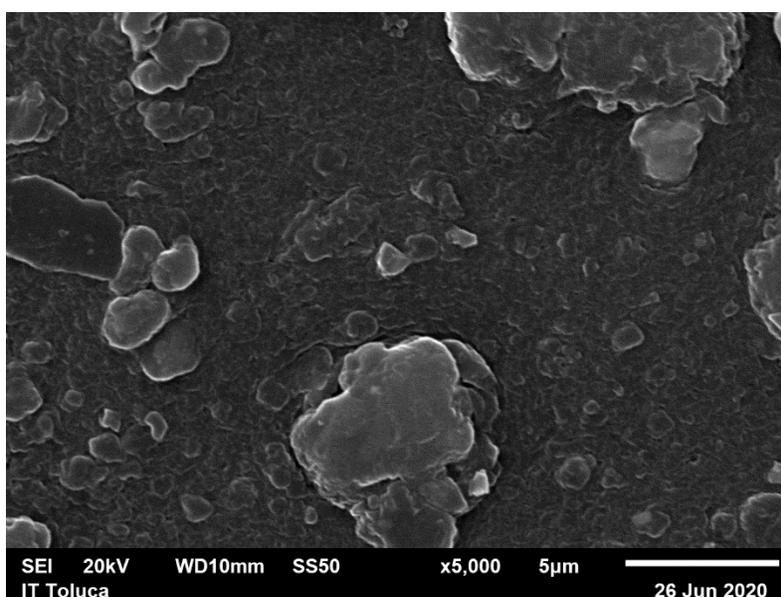


Figura 4.13 Micrografía de la membrana ACH (activada y húmeda) a una resolución de x5000.

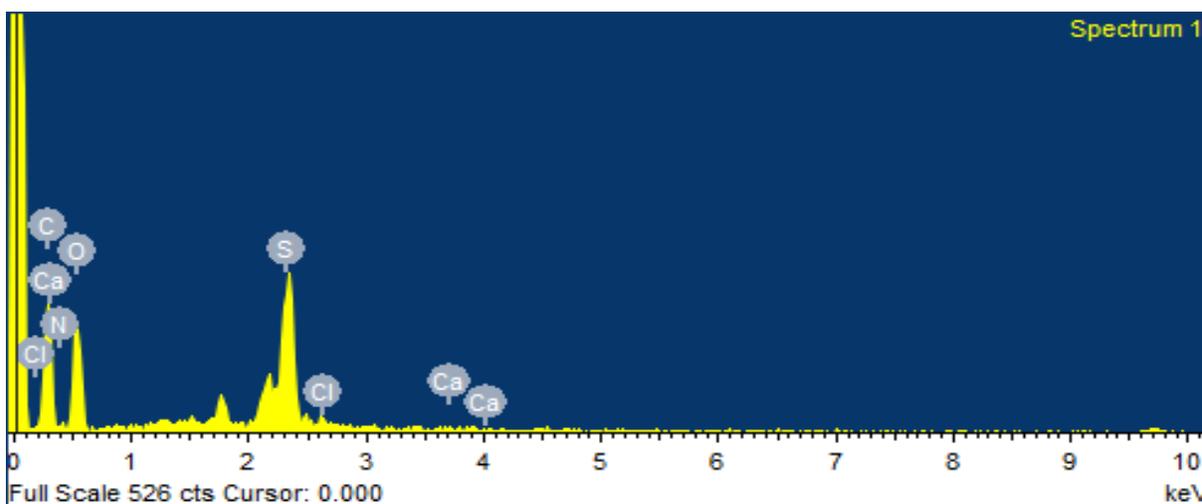
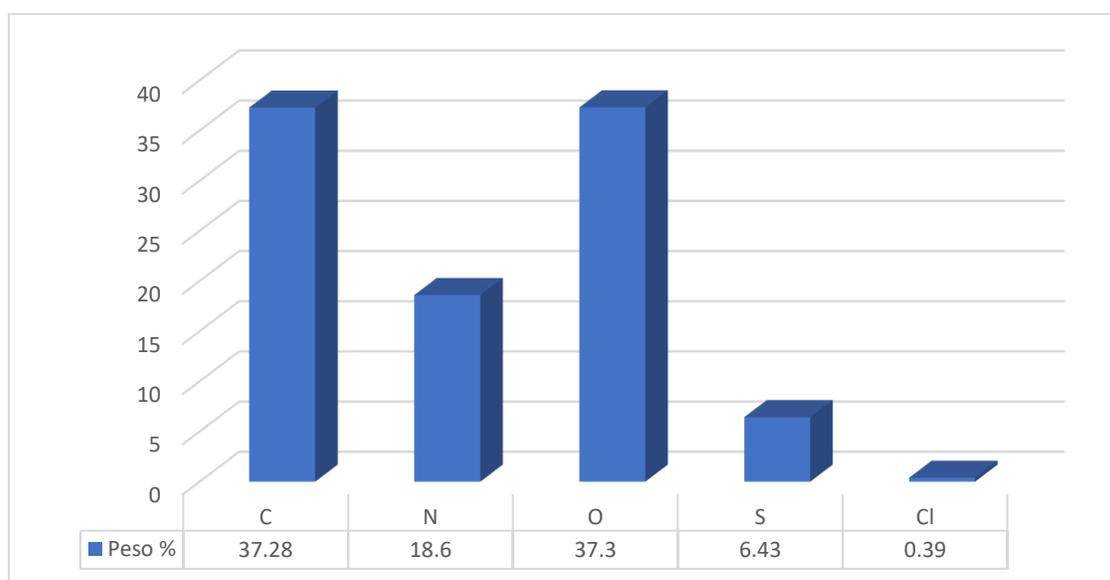


Figura 4.14 Análisis micro elemental de la membrana ACH.



Gráfica 4.5 Porcentaje de elementos del análisis micro elemental para la membrana ACH.

En la estructura de la superficie se presentan crecimientos amorfos y con la finalidad de conocer los elementos que le componen, se realizó un escaneo especifico en la zona denotada como “Spectrum 2” de la Figura 4.15. Los elementos que componen a este bulto de acuerdo con la Figura 4.16 son carbono, nitrógeno, oxígeno, magnesio, aluminio, silicio, azufre, cloro

y calcio, sus porcentajes atómicos se pueden consultar en la gráfica 4.6 donde el calcio estará en una cantidad menor a 0.54%.

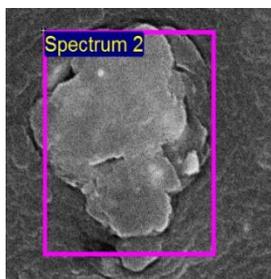


Figura 4.15 Escaneo sobre la zona del crecimiento amorfo.

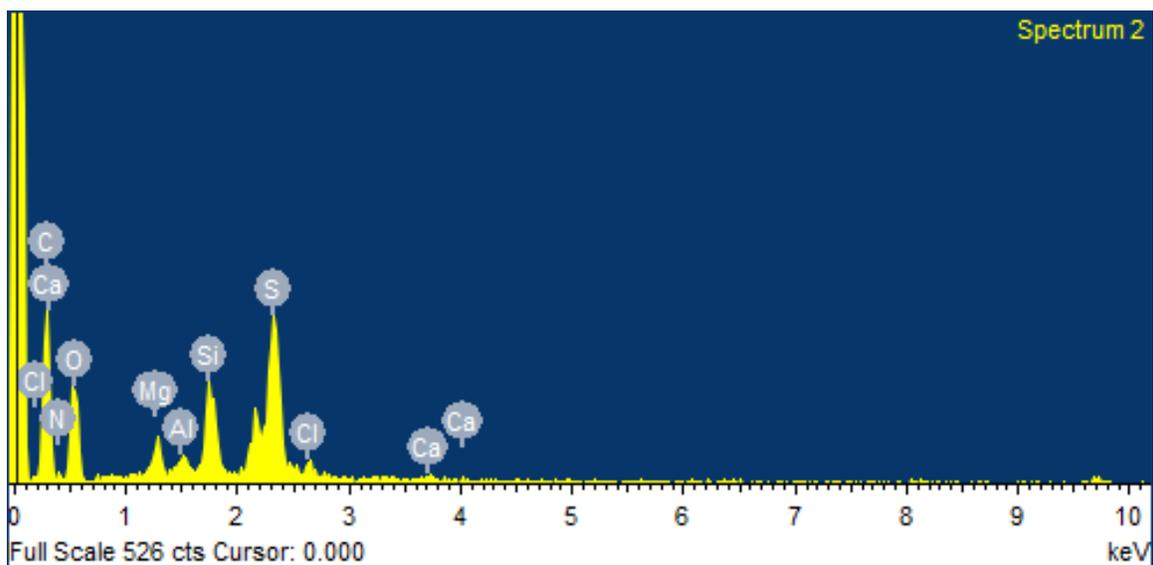
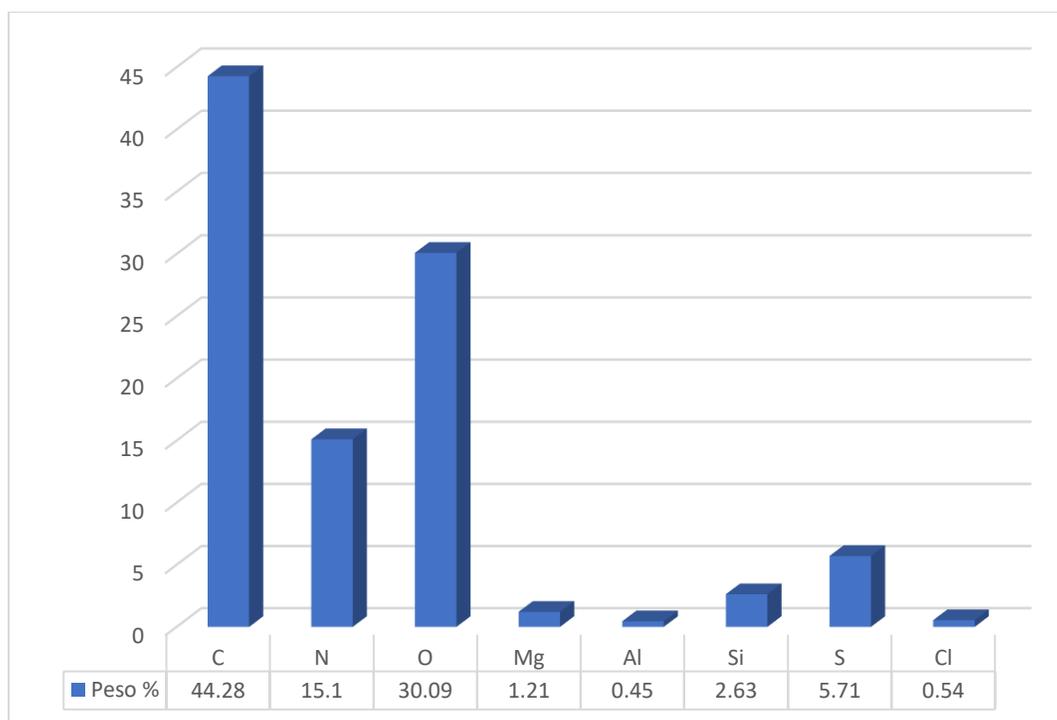


Figura 4.16 Análisis micro elemental específico de la membrana ACH sobre el bulto.



Gráfica 4.6 Porcentaje de elementos del Análisis micro elemental para la membrana ACH contenidos en la protuberancia

Para evaluar este bulto se realizó un escaneo en la zona con menor cantidad de elevaciones denotada como “Spectrum 3” (Figura 4.17), según el análisis micro elemental de los elementos integrantes de esta zona de acuerdo con la Figura 4.18 son carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre y calcio, sus porcentajes atómicos se pueden consultar en la gráfica 4.7 donde el calcio está presente en una cantidad de 0.26%, por lo tanto los elementos que conforman al bulto son Mg, Al, Si y Ca esto se atribuye a partículas de polvo, pues sus componentes principales son los silicatos y otros minerales. En esta parte de la muestra el contenido de azufre es mayor (7.92%) que para los escaneos de las Figuras 4.15 (6.43%) y el de la Figura 4.13 (5.71%), se puede confirmar la presencia del ion encargado del intercambio protónico de la membrana, pues para una membrana sin activar el EDS fue de 5.01% y para el EDS de una muestra de membrana activada el valor de azufre aumentó.

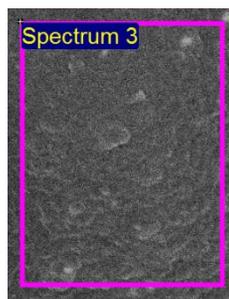


Figura 4.17 Zona de la membrana libre de protuberancias

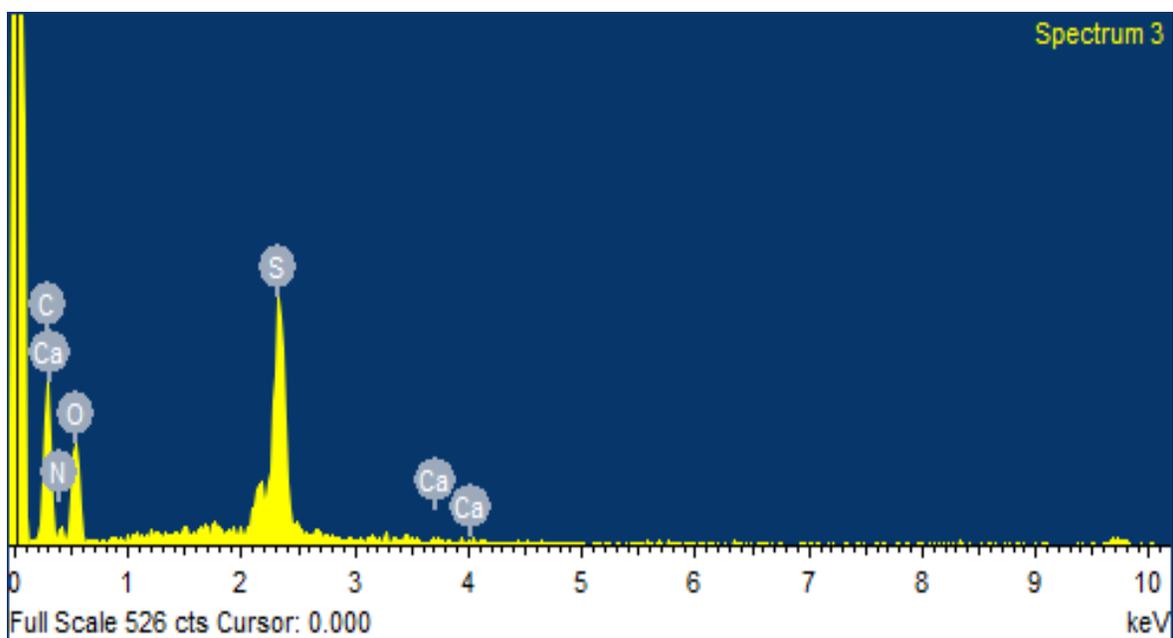
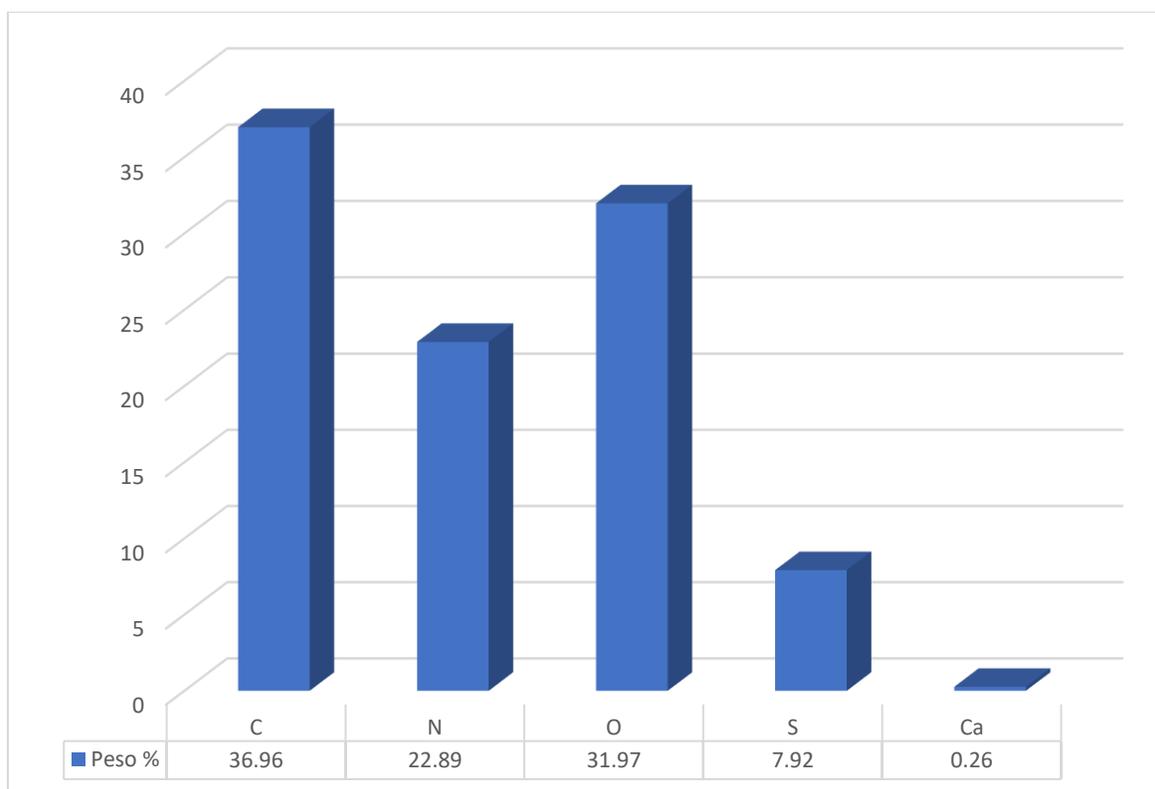


Figura 4.18 Análisis micro elemental específico de la membrana ACH sobre la elevación.



Gráfica 4.7 Porcentaje de elementos del análisis micro elemental para la membrana ACH (especifico en la zona libre de crecimientos).

4.5 Electrólisis PEM

La parte medular de este trabajo corresponde a la electrólisis con membrana de intercambio protónico. La funcionalidad de la membrana Q-PPy será explicada en este apartado:

4.5.1 Agua de suministro

Para determinar el agua para el experimento con el dispositivo PEM se realizaron 3 pruebas:

- 1.- Agua desionizada: no se observó electrólisis de 0-60 V ni detección de corriente eléctrica, por tal motivo no se utilizará para el experimento con la PEM.
- 2.- Agua de la llave del ITTol: se observó electrólisis, pero a su vez la formación de un precipitado blanco que se atribuye a la presencia de carbonatos u otra sal presente en el agua o bien al recubrimiento del tornillo, por lo que también se descarta su uso para el experimento.
- 3.- Agua proveniente de la llave del municipio de Almoloya del Río: presentó burbujeo de hidrógeno, pues al acercar un cerillo encendido este gas obtenido provocó ignición, el voltaje fue de 50 V y 0.02 A sin presencia de precipitado blanco como se muestra en la Figura 4.19.

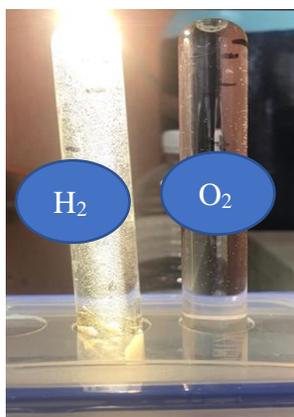


Figura 4.19 Burbujeo de Hidrógeno

El agua del punto 3 fue elegida como ideal para los experimentos de electrólisis, cabe resaltar que se desea utilizar agua de fácil acceso y bajo costo.

Para conocer el flujo de entrada de agua a la PEM, el volumen de agua respecto al tiempo fue medido utilizando un vaso de precipitado de 200 mL, el tiempo que tomó llenar a 100 y 200 mL en promedio fue de 37.46 s para 100 mL y 2.17 min para 200 mL, para conocer el caudal se utilizó la ecuación 3.4 de la siguiente forma:

$$Q1 = \frac{V}{t} = \frac{50\text{ml}}{37.46\text{s}} = 1.33\text{ml/s} \quad (4.1)$$

$$Q2 = \frac{V}{t} = \frac{200\text{ml}}{2.17\text{min}} = 92.17\text{ml/min} \quad (4.2)$$
$$= 1.53\text{ml/s}$$

En promedio el valor del caudal fue de 1.43 mL/s que correspondió al flujo de entrada de agua utilizado para alimentar a la PEM.

4.5.2 Electrólisis con PEM comercial

Para evaluar el punto de burbujeo de hidrógeno de la PEM MISOL fue exitosa pues al suministrar agua por gravedad, aplicando voltaje y corriente eléctrica de 2 V y 0.78 A respectivamente, durante 2 min, el burbujeo fue constante y la prueba de chispa provocó ignición como se muestra en la Figura 4.20.



Figura 4.20 Prueba de chispa

4.5.3 Electrólisis con PEM con membrana de Q-PPy

En este punto la membrana comercial fue reemplazada por la Q-PPy Ilustrada en la figura 4.21 en la PEM MISOL, comenzó el suministro de voltaje hasta observar burbujeo, para un voltaje y corriente de 3.5 V y 0.01 A; el burbujeo fue constante, el equipo trabajó por 2 min

para realizar la prueba de chispa, provocando ignición exitosamente. El espesor de la membrana fue de 0.08 mm y el área de 5.76 cm².



Figura 4.21 Membrana de Q-PPy utilizada para la electrolisis.

4.5.4 Electrólisis sin membranas

El voltaje y corriente utilizando solamente los electrodos del PEM MISOL fue de 14 V y 0.01 A, procedimiento de la Figura 4.22.



Figura 4.22 Electrólisis sin membranas

4.5.5 Hidrógeno obtenido

A partir de la ecuación 3.10 se obtiene el volumen de hidrogeno obtenido durante 180 s:

$$n=2$$

$$F=96486 \text{ C/mol}$$

$$T= 10 \text{ }^\circ\text{C}=283 \text{ K}$$

$$P=101.500 \text{ KPa}=1.002 \text{ atm}$$

$$\text{Res}=605 \text{ } \Omega \text{ (resistencia del agua)}$$

$$t=18000 \text{ s}$$

$$V = \frac{i * RT}{nF * P} (t)$$

$$i_1= 0.01 \text{ C/s}$$

$$V = \frac{i * RT}{nF * P} (t) = \frac{0.01\text{C} * 0.082\text{L atm} * 283\text{K} * \text{mol}}{\text{s} * 2 * 1.002 \text{ atm} * \text{mol K} * 96486 \text{ C}} * 180 \text{ s} = 0.00021 \text{ L}$$

$$i_2= 0.78 \text{ C/s}$$

$$V = \frac{i * RT}{nF * P} (t) = \frac{0.78\text{C} * 0.082\text{L atm} * 283\text{K} * \text{mol}}{\text{s} * 2 * 1.002 \text{ atm} * \text{mol K} * 96486 \text{ C}} * 180 \text{ s} = 0.01685 \text{ L}$$

Para este punto la medición de flujo no fue posible realizarla físicamente debido a que se tienen aspectos de diseño que mejorar en el equipo para evitar fugas de gas y obtener un valor más precisa por lo que con los parámetros de voltaje y amperaje se realizó el cálculo matemático de estos valores, que coinciden con lo experimental pues el flujo observado de la PEM con membrana comercial era mayor que el de la PEM con membrana QPPy.

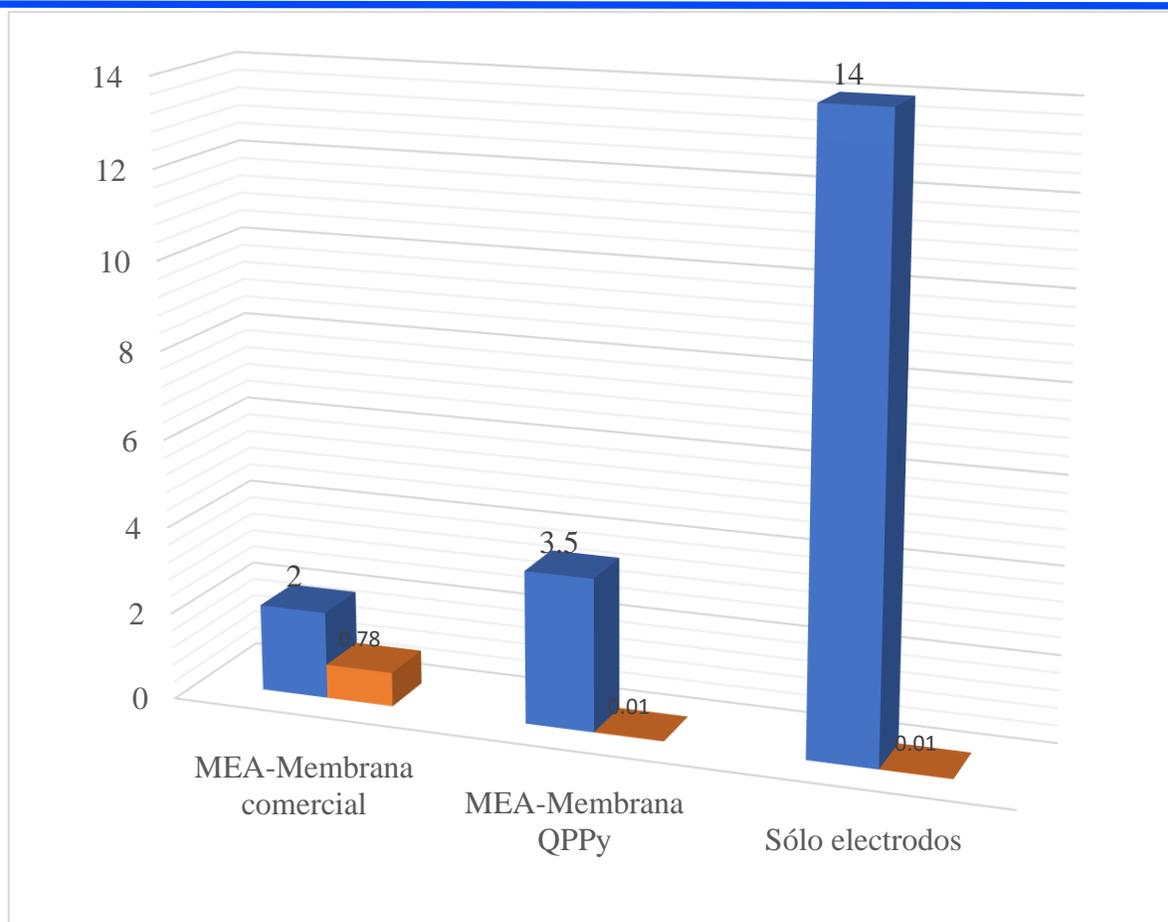
4.6 Discusiones

Se tiene una disminución considerable en el voltaje para producir hidrógeno utilizando solamente los electrodos se necesitan 14 V, cuando es utilizado un dispositivo de electrolisis con membrana comercial se utilizaron 2 V, el experimento con membrana QPPy utilizó 3.5 V como se puede apreciar en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Voltaje y corrientes obtenidos.

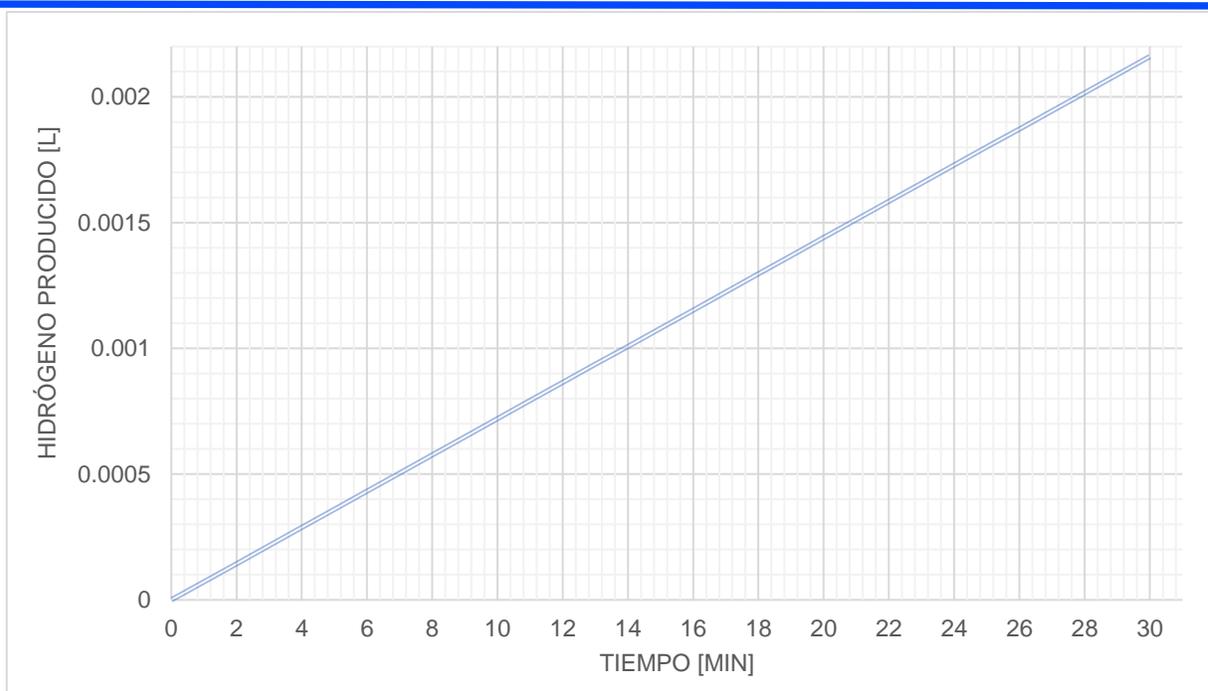
| Experimento | Voltaje [V] | Corriente [A] |
|-----------------------|-------------|---------------|
| 1.-Membrana comercial | 2 | 0.78 |
| 2.-Membrana QPPy | 3.5 | 0.01 |
| 3.-Sólo electrodos | 14 | 0.01 |

En comparación a los voltajes obtenidos, gráfica 4.8 (barras azules), con membrana QPPy se obtuvieron buenos resultados porque se acerca al voltaje de la membrana comercial pero aún se espera tener el mismo valor o menor sin embargo en cuanto al valor de corriente eléctrica, gráfica 4.8 (barras naranjas), para las membranas QPPy aún es lejano al valor de la comercial.

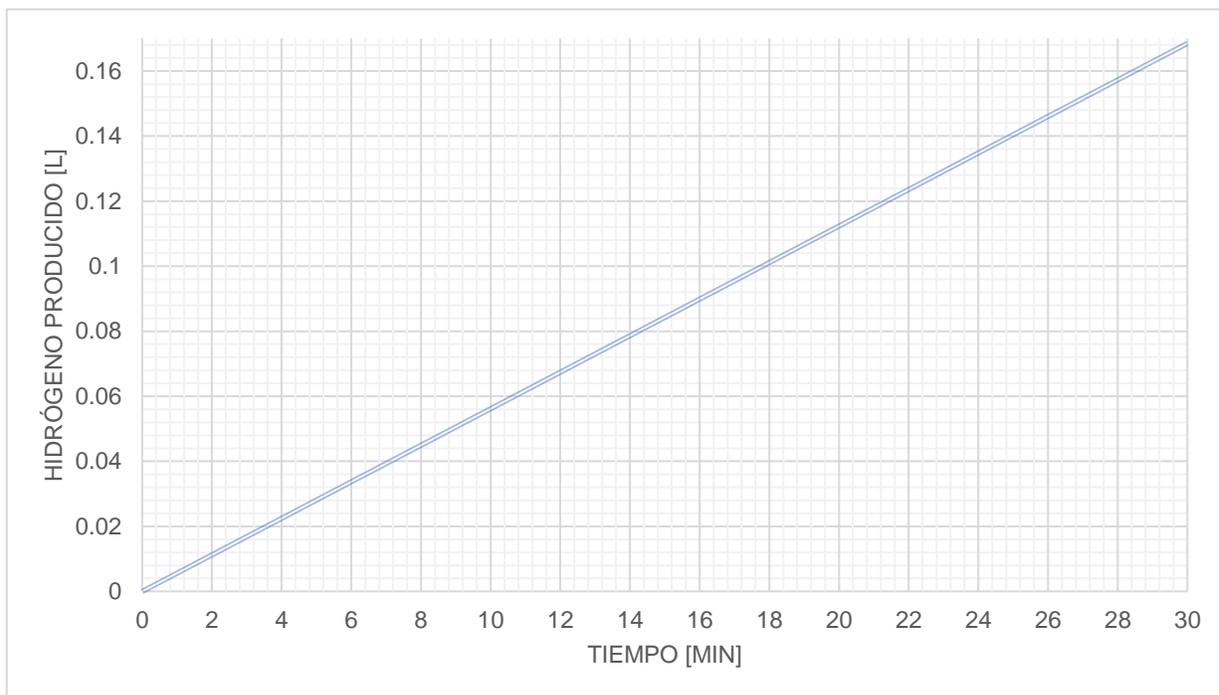


Gráfica 4.8 Comparativa de corriente eléctrica y voltaje.

Utilizando la ecuación 3.15 se obtienen las gráficas 4.9 y 4.10 para predecir el hidrógeno que se produciría durante 1h de trabajo, la cantidad de hidrógeno con la membrana comercial es mayor que con la membrana Q-PPy, este resultado es bueno pues se logró la producción de hidrógeno sin embargo se debe mejorar el caudal de hidrógeno obtenido tratando de acercarse o superar el valor obtenido con la membrana comercial.



Gráfica 4.9 Hidrógeno producido a partir del valor de corriente $i_1=0.01\text{A}$



Gráfica 4.10 Hidrógeno producido a partir del valor de corriente $i_2=0.78 \text{ A}$

De acuerdo con la ecuación 3.15 el volumen de hidrógeno producido es directamente proporcional a la corriente eléctrica, esto explica la diferencia entre los caudales obtenidos en los experimentos mencionados en la tabla 4.6, para una corriente de 0.78A se obtuvieron 0.01685L mientras que para una corriente de 0.01A el caudal de hidrógeno fue de 0.00021L.

Tabla 4.6 Corriente y caudal obtenidos

| Experimento | Corriente [A] | Litros obtenidos en 2min |
|-----------------------|---------------|--------------------------|
| 1.-Membrana comercial | 0.78 | 0.01685L |
| 2.-Membrana QPPy | 0.01 | 0.00021L |

CAPITULO V: CONCLUSIONES

La síntesis de las membranas Q-PPy fue realizada con éxito, debido al análisis de espectrofotometría infrarroja la región $1750-750\text{ cm}^{-1}$ describe las bandas características de las membranas Q-PPy que confirman una membrana perfectamente reproducida, el almacenar la membrana no afecta su estructura según el análisis FTIR, de acuerdo con el análisis EDS realizado a las membranas ACH y SA se confirma la activación exitosa por el aumento en el porcentaje elemental atómico de azufre en una muestra SA de 5.01% y una ACH fue de 7.92% en otro aspecto la capacidad de absorción de agua es directamente proporcional al espesor porque al aumentar este valor se adquiere más agua para el intercambio protónico respecto a la síntesis se sabe que las membranas con espesor mayor a 0.0943mm son más resistentes al tratamiento por plasma, a la manipulación y a los análisis de caracterización por ello fueron seleccionadas para ser utilizadas en los experimentos de electrólisis PEM, el mecanismo de adición de pirrol, propuesto en este trabajo, supone una reacción tipo SN1 debido a la desaparición de la banda perteneciente al enlace C-N para las muestras SA, ACH, SE y MED. El hidrógeno obtenido mediante la membrana Q-PPy fue de 0.00021L durante 180s la predicción por modelado matemático supone un caudal de 0.0043L durante una hora utilizando para ambos casos una densidad de corriente por centímetro cuadrado de $1.74 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$, un voltaje y corriente de 3.5 V y 0.01 A respectivamente resultado sin embargo aún se espera alcanzar resultados similares o mejores que las membranas comerciales pero cabe resaltar que no se utilizó algún medio ácido, básico o calentamiento del agua de suministro para promover la electrólisis y respecto al experimento sin membranas se redujo de 15V a 3.5V con membrana Q-PPy en comparación con la comercial que se suministraron 2V todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (en promedio a $20\text{ }^\circ\text{C}$), se deben reducir 1.5V para estar en el margen del valor esperado.

REFERENCIAS

- Abdo, N., Edge, P. S., & Easton, E. B. (2019). Polypyrrole/Nafion Composite Membranes for Hydrogen Production in Cu-Cl Thermochemical Cycle.
- Adachi, M., Navessin, T., Xie, Z., Li, F. H., Tanaka, S., & Holdcroft, S. (2010). Thickness dependence of water permeation through proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 364(1-2), 183-193.
- Barbir, F. (2012). PEM fuel cells: theory and practice. Academic press.
- Carey, F. A. (2002). Química orgánica (No. 547 C188q Ej. 1). McGraw-Hill.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 38(12), 4901-4934.
- Chang, R. (2010). Química (11^a). México, McGrawHill.
- Díaz A. (2019). Síntesis de una membrana Quitosano-Polipirrol de intercambio protónico para una posible aplicación en celdas de combustible (tesis de grado). Instituto Tecnológico de Toluca.
- Giancola, S., Zatoñ, M., Reyes-Carmona, Á., Dupont, M., Donnadio, A., Cavaliere, S., ... & Jones, D. J. (2019). Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis. *Journal of membrane science*, 570, 69-76.
- Grot, W. (2011). Fluorinated ionomers. William Andrew.
- Gupta, R. B. (2009). Hydrogen fuel. Production, Transport and Storage; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 6-10.
- Gürtekin, E. (2014). Biological hydrogen production methods. *AKADEMIK Platform* (c), 463-471.
- Gutierrez, J. N et al., (2019). Síntesis de películas de Quitosano-PPy expuestas a plasma y su evaluación en la eliminación de colorantes rojo y amarillo 5 en soluciones acuosas (tesis de grado). Instituto Tecnológico de Toluca.
- Balderas-Gutiérrez, J. N., Hernández-Tenorio, C., Zavala-Arce, R. E., Pacheco-Sánchez, J. H., García-Gaitán, B., & Illescas, J. (2020). Chitosan films modified with glow discharge

- plasma in aqueous solution of pyrrole and its evaluation in the removal of red dye no. 2. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(3), 1291-1299.
- Hortal, M. A., & Barrera, A. L. M. (2012). *El hidrógeno: fundamento de un futuro equilibrado*. Ediciones Díaz de Santos.
- IEA (05 de 05 de 2021), *The clean hydrogen future has already begun*, IEA, Paris <https://www.iea.org/commentaries/the-clean-hydrogen-future-has-already-begun>.
- Ion-Ebrasu, D., Pollet, B. G., Spinu-Zaulet, A., Soare, A., Carcadea, E., Varlam, M., & Caprarescu, S. (2019). Graphene modified fluorinated cation-exchange membranes for proton exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10190-10196.
- Jawad, A. H., Mamat, N. H., Hameed, B. H., & Ismail, K. (2019). Biofilm of cross-linked chitosan-ethylene glycol diglycidyl ether for removal of reactive red 120 and methyl orange: adsorption and mechanism studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102965.
- Kraytsberg, A., & Ein-Eli, Y. (2014). Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy & Fuels*, 28(12), 7303-7330.
- Kumar, S. S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454.
- Lee, L., & Kim, D. (2021). Poly (arylene ether ketone)-based bipolar membranes for acid-alkaline water electrolysis applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(9), 5485-5496.
- León, E. T. et al., (2015). *Electrólisis PEM de baja temperatura y sus aplicaciones industriales*. España, Universidad de Sevilla.
- Otero, T. F. (2003). *Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4(4), 1-32.
- Pardilla, J. (2007). *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*. Universidad de Alicante.
- Piqué, J. L. (2010). *El hidrógeno y nuestro futuro energético*. España, UPC.

- Priego, A. P., & Vargas, Á. A. (2009). Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El caso de la producción de hidrógeno. Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla.
- Rahimnejad, M., Jafary, T., Haghparast, F., Najafpour, G., & Ghoreyshi, A. A. (2011). Nafion as a nanoproton conductor in microbial fuel cells. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 34(4), 289-292.
- Rand, D. (2008). *Hydrogen Energy*. United Kingdom, RSC Publishing.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- Rojas, M. C. (2016). Síntesis y caracterización de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio. Bogotá, Universidad de los Andes.
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D. (2005) *Spectrometric Identification of organic Compounds*, (7^a). USA, Wiley.
- Taner, T., Naqvi, S. A. H., & Ozkaymak, M. (2019). Techno-economic analysis of a more efficient hydrogen generation system prototype: a case study of PEM electrolyzer with Cr-C coated SS304 bipolar plates. *Fuel Cells*, 19(1), 19-26.
- ThermoFisherScientific. (15 de 05 de 2021). Thermo Fisher Scientific. Obtenido de Espectroscopiadeenergíadispersiva:<https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>
- Villanueva-Castañeda, M., Hernández-Tenorio, C., Moreno-Saavedra, H., Olayo, M. G., & Cruz, G. J. (2020). Liquid Plasma Iodine Doping of Electrochemically Synthesized Polypyrrole to Enhance the Electromagnetic Absorption. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(6), 2098-2104.
- Wang, S., Shi, L., Zhang, S., Wang, H., Cheng, B., Zhuang, X., & Li, Z. (2019). Proton-conducting amino acid-modified chitosan nanofibers for nanocomposite proton exchange membranes. *European Polymer Journal*, 119, 327-334.



Wong, C. et al., (2019). Additives in proton exchange membranes for low and high-temperature fuel cell applications: A review. *International journal of hydrogen energy*, 1-20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084>

ANEXOS



Mecanismo para la adición de pirrol a una membrana de Quitosano tratada con plasma de descarga luminiscente

K. Barbina Ruiz^{*}, I.M. Abundez Barrera, C. Hernández Tenorio^{*}, M. Villanueva Castañeda

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, México, Estado de México, C.P. 52149

^{*} Autores de correspondencia: kbarbinarl@toluca.tecnm.mx, celos1@hotmail.com

Palabras clave: Quitosano; pirrol; membrana; plasma luminiscente; FTIR; mecanismo de reacción.

Introducción

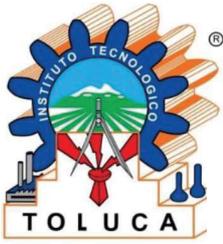
Existen diversas investigaciones para la fabricación de membranas conductoras de protones por ejemplo composites con rellenos inorgánicos (nanotubos de titanato), membranas compuestas de quitosano sulfonado y alginato de sodio, adición de plastificante, así como también, el desarrollo de diferentes materiales poliméricos sintéticos donde destaca el polipirrol de entre otros más por su capacidad de reducir el costo de producción manteniendo la conductividad protónica y las propiedades mecánicas (Wong *et al.*, 2019). El polipirrol (PPy) es un polímero conductor (Otero, 2003), recientemente estudiado en composites de Nafion® por lo que su estudio es un vector de interés (Adbo *et al.*, 2019).

La membrana de quitosano sulfonado mostró gran captación de agua (Wong *et al.*, 2019). La reacción química de reticulación o entrecruzado es una forma de mejorar las propiedades físicas y mecánicas del quitosano (Jawad *et al.*, 2019). Los medios ácidos producen una disolución parcial del polímero y para mejorar la resistencia a los ácidos, álcalis u otras sustancias químicas, las partículas de quitosano se han entrecruzado con glutaraldehído, epiclohidrina, o etilenglicol diglicidil éter. Se ha encontrado que la reacción de entrecruzamiento químico puede reducir la solubilidad de las esferas de hidrogel de quitosano en soluciones acuosas de valores bajos de pH (García *et al.*, 2010).

En cuanto a otros biopolímeros, se han explorado muchas estrategias para mejorar la barrera y las propiedades mecánicas del quitosano tal es el caso de las películas de embalaje biodegradables. Estos incluyen la adición de plastificantes como el glicerol que aumentan la flexibilidad del producto final y mejoran sus propiedades mecánicas (Lavorgna *et al.*, 2010).

Las primeras películas de Quitosano-Etilenglicol-Polipirrol fueron sintetizadas por Balderas-Gutiérrez (2019) tratadas con plasma de descarga luminiscente, observó mayor resistencia a la elongación y esfuerzo de ruptura, tras realizar el análisis por Espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se encontraron vibraciones de grupos funcionales -OH, N-H, C-O-C, C-H, C=C, C-N pertenecientes al quitosano y al pirrol.

Díaz (2019) obtiene las primeras mediciones de intercambio protónico a través de los diagramas Nyquist para una posible aplicación en celdas de combustible.



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE UNA
MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO
QUITOSANO-POLIPIRROL PARA APLICACIÓN A
UNA PILA DE COMBUSTIBLE”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

KARINA BARBINA RUIZ

No. CONTROL: 1928M0251

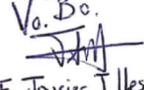
DIRECTORA DE TESIS

M. en C. ITZEL MARÍA ABUNDEZ BARRERA

Vo. Bo.


Dr. Celso Hernández Tenorio

23/06/2021

Vo. Bo.

F. Javier Illescas Mtz

METEPEC, EDO DE MÉXICO, JUNIO DE 2021


Vo. Bo. Dra. Claudia Alicia
Cortés Escobedo
23/06/2020