

DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE ETANOL EN MEMBRANAS
POLIMÉRICAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

SERGIO ECHEVERRI CEDEÑO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2013

DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE ETANOL EN MEMBRANAS
POLIMÉRICAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

SERGIO ECHEVERRI CEDEÑO

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico

Director:

Ing. Rubén Jesús Camargo Amado, M. Sc, Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2013

RESUMEN

Las celdas de combustible de etanol directo son una tecnología de gran interés por su eficiencia y por utilizar una fuente de energía renovable. Sin embargo la permeación del combustible a través de la membrana polimérica de las celdas de combustible es uno de los problemas críticos que afronta ésta tecnología.

En este trabajo se investiga cómo se afecta la permeación de etanol con la concentración del mismo y la presencia del campo eléctrico generado en los electrodos de una celda. Para ello se diseñó un equipo capaz de reproducir algunas condiciones de operación.

La membrana de Nafión 115 posee una mayor permeabilidad comparada con aquella de Nafión 117, en todas las condiciones en que se realizaron las mediciones. Esto muestra que el Nafión 117 por ser una membrana más gruesa, funciona mejor como barrera a la permeación de etanol que el Nafión 115 especialmente en concentraciones relativamente altas.

Se formuló un modelo matemático fenomenológico que describe la permeabilidad del etanol a través de una membrana de Nafión. No obstante este modelo se puede aplicar en diferentes sistemas para la investigación de otros tipos de solventes y membranas.

AGRADECIMIENTOS

Mis sinceros agradecimientos a todas las personas que hicieron posible la realización de éste proyecto. Al profesor Rubén Camargo por su colaboración y acompañamiento. A mis compañeros del grupo de investigación Fisicoquímica de Bio y Nanomateriales por su apoyo.

Al Laboratorio de Docencia e Investigación de la Escuela de Ingeniería Química, especialmente a Gloria Lasso y a Nhora Suaterna por sus valiosos consejos y sus enseñanzas.

A Dios y a mis padres por su incondicional apoyo en todas las etapas de mi vida.

Por último, a Colciencias por el patrocinio del presente trabajo de grado a través del proyecto: desarrollo de miniceldas de combustible que operan con etanol.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
TABLA DE CONTENIDO.....	v
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. MARCO DE REFERENCIA.....	3
2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO.....	3
2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEM).....	6
2.3 PERMEACIÓN.....	7
2.3.1 Transporte difusivo.....	8
2.3.2 Influencia del campo eléctrico: electroósmosis	14
3. METODOLOGÍA	18
3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE PERMEACIÓN.....	18
3.2 DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD	18
3.2.1 Tratamiento de las membranas	18
3.2.2 Montaje de la celda de permeación	19
3.2.3 Determinación de la concentración mediante cromatografía de gases	19
3.2.4 Medición de la permeabilidad con campo eléctrico.....	20
3.2.5 Ajuste de parámetros y cálculo de la permeabilidad.....	20

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	21
4.1 CELDA DE PERMEACIÓN	21
4.2 PERMEACIÓN	24
4.2.1 Permeación por difusión	24
4.2.2 Permeación con campo eléctrico	28
5. CONCLUSIONES	34
APÉNDICE	35
A. Gráficas de datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión - etanol.....	35
BIBLIOGRAFÍA	39

LISTA DE TABLAS

TABLA	Pág.
1. Coeficientes de permeabilidad	26
2. Velocidades convectivas	31

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
1. Esquema de una celda de combustible de alcohol directo	5
2. Estructura química del Nafión.	7
3. Esquema del fenómeno de la difusión. La cámara de mayor concentración es el lado del alimento, y la cámara de menor concentración es el lado del permeado	9
4. Gradiente de concentración dentro de la membrana	10
5. Diseño conceptual de la celda de permeación	22
6. Celda de permeación terminada	23
7. Electrodo de grafito	24
8. Concentración de etanol como función del tiempo en la cámara de permeado, utilizando concentración inicial 2 M (cuadrados azules) y 4M (círculos rojos) con Nafión 115	25
9. Concentración de etanol como función del tiempo en la cámara de permeado, utilizando concentración inicial 2 M (cuadrados azules) y 4 M (círculos rojos) con Nafión 117	25
10. Coeficiente de permeabilidad para membranas de Nafión 115 y Nafión 117, con soluciones de etanol 2 M y 4M	27
11. Voltametría cíclica para el sistema agua, etanol y ácido sulfúrico	29
12. Variación de la concentración medida mediante cromatografía de gases (rojo, eje izquierdo) y la cantidad de etanol oxidado en el electrodo (azul, eje derecho) para Nafión 115 con solución de etanol 2 M y 1.0 V	30
13. Variación de la concentración en el tiempo para etanol 2 M, Nafión 115 en triángulos verdes permeación sin campo eléctrico (0 V), en cuadrados rojos 0.5 V y en rombos azules 1.0 V. Las líneas a trazos representan la tendencia de los datos	30

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC) son dispositivos que despiertan un gran interés en diversos campos de investigación, por su alta eficiencia y por utilizar una fuente de energía renovable [1]. Estas ventajas se ven empañadas por varios problemas técnicos, uno de ellos es la permeación del combustible a través de la membrana polimérica.

La permeación del combustible provoca que el rendimiento general de la DAFC disminuya. Este problema se puede abordar principalmente desde dos frentes; el primero es la síntesis de catalizadores que aceleren las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos y el segundo, conseguir un material para la membrana que sea impermeable al alcohol sin perjudicar otras propiedades del material como su conductividad iónica y su resistencia mecánica [2, 3].

En este trabajo se investiga el efecto de la concentración y la presencia de campos eléctricos sobre la permeación de etanol en membranas de Nafión. Este material tiene características que lo ubicaron como el estándar contra el cual se compara el desempeño de nuevos materiales [2, 3].

Para la ejecución de este trabajo se diseñó una celda de permeación que permite recrear algunas condiciones de operación a las cuales estaría sometida la membrana en una celda de combustible. Esto permite conocer y entender de forma aislada el comportamiento de la permeación de etanol en membranas de Nafión bajo el efecto de varias condiciones de operación.

Con los resultados de este trabajo se muestra que la metodología propuesta permite evaluar el comportamiento de la permeabilidad tanto del etanol en Nafión, como de otros combustibles en otros materiales poliméricos, no sólo en aplicaciones para celdas de combustible sino en investigaciones donde se requiera el estudio de la permeación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la permeabilidad de etanol en membranas poliméricas de Nafión para celdas de combustible.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar y construir una celda para la medición de la permeabilidad de etanol en membranas de Nafión con la presencia de un campo eléctrico.

Determinar cómo afecta el campo eléctrico y la concentración de etanol en la permeabilidad del alcohol en membranas de Nafión.

Hacer un estudio comparativo de la permeabilidad de membranas de Nafión de varios espesores.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL DIRECTO

Las celdas de combustible son aparatos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible y un oxidante directamente en electricidad y calor con gran eficiencia. Esto hace de esta tecnología una opción atractiva para una amplia gama de aplicaciones, como el transporte, generación de electricidad, y fabricación de aparatos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, computadoras, entre otros [2, 6] Las celdas de combustible se consideran como una tecnología ambientalmente amigable que provee soluciones a una gran variedad de desafíos energéticos y ecológicos, además de tener beneficios debido a su alta eficiencia, peso ligero y volumen compacto.

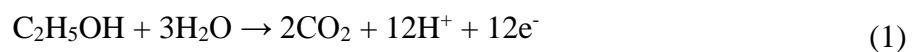
Entre los tipos de celda de combustible las más comunes y ampliamente desarrolladas son las poliméricas que utilizan hidrógeno como combustible. El mayor inconveniente de este sistema es la obtención de este gas, que se realiza a través de un voluminoso y pesado sistema de reformado externo, incrementando los costos de su producción y generando CO y CO₂. Otra forma de obtener hidrógeno es mediante la electrólisis del agua, que resulta siendo un sistema igualmente costoso. Para utilizar el hidrogeno como combustible a gran escala, se necesita producirlo en cantidad suficiente, además adecuar sistemas de transporte y de almacenamiento. Estos problemas impulsan el uso de combustibles líquidos para la alimentación de la celda, evitando así dificultades y riesgos que acarrea la producción, el transporte y la distribución de combustibles gaseosos [1].

Entre los posibles combustibles líquidos se consideran los alcoholes como alternativa al hidrógeno [7, 8]. Durante décadas, el metanol ha sido el alcohol más utilizado en celdas de combustible que funcionan a bajas temperaturas, debido a su alta densidad energética comparada con la de otros combustibles líquidos. Sin embargo, existe una serie de problemas asociados al uso de metanol como combustible, debido a que es altamente tóxico y puede conducir a problemas ambientales por su gran solubilidad en agua. Además, la lenta cinética

anódica y la permeación del metanol a través de la membrana todavía son desafíos para la comercialización de las celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Estas limitaciones motivan a investigadores de todo el mundo a estudiar otros combustibles [1].

El etanol surge como una alternativa frente al metanol, pues éste se considera atractivo y promisorio, ya que no es tóxico, se dispone de la tecnología para su producción a gran escala, es un combustible renovable, posee una alta densidad energética y su velocidad de permeación es menor que la del metanol [1, 7, 9]. Además, en Colombia el etanol es un combustible de gran importancia, ya que se produce masivamente en la región del suroccidente colombiano a una capacidad alrededor de 370 millones de litros anuales en 2012 [10]. Esto muestra el gran potencial de Colombia en el campo de las celdas de combustible de etanol directo (DEFC).

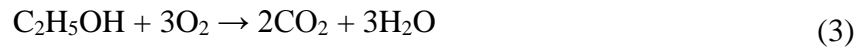
Las celdas de combustible consisten en un ánodo al cual se le suministra el combustible, un cátodo al cual se le suministra un oxidante, y un electrolito que permite el flujo de iones entre los electrodos. El etanol se alimenta en el ánodo impregnado con un catalizador, donde se ioniza produciendo protones, electrones y dióxido de carbono, de acuerdo con la siguiente reacción química.



Estas celdas utilizan una membrana polimérica como electrolito sólido que permite el movimiento de protones a través de ella [3]. El electrolito debe ser altamente resistente al paso de corriente eléctrica. Durante la migración de los protones se crea una diferencia de voltaje entre los electrodos y una vez conectados, se produce corriente eléctrica. La celda de combustible intercepta la corriente de electrones que fluye espontáneamente desde el combustible hasta el oxidante y los desvía para usarlos en un circuito externo. Finalmente los protones se recombinan con los electrones y reaccionan con el oxígeno para producir agua en el cátodo, [11, 12] de acuerdo con la siguiente reacción.



La reacción química neta es exactamente la misma que si el combustible fuera quemado, pero separando espacialmente los reactivos.



Los motores fundamentales detrás de este proceso de migración de iones son el gradiente de concentración en las dos interfases de los electrodos con el electrolito y el arrastre electroosmótico [2, 13].

La diferencia entre una celda de combustible y una batería convencional es que el combustible y el oxidante en lugar de ser partes integrales de la celda, son suministrados en la medida que se necesita proveer potencia a la carga externa. Una celda está cargada mientras haya un suministro de combustible a la celda.

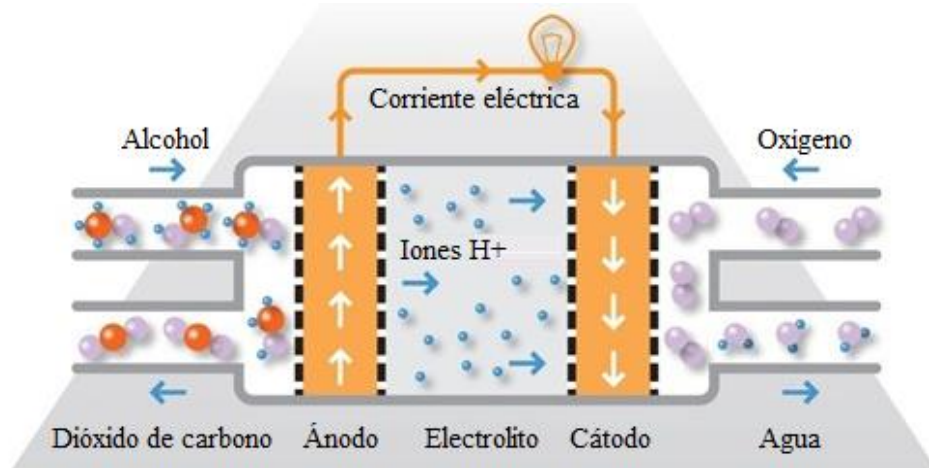


Figura 1. Esquema de una celda de combustible de alcohol directo.

2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEM)

Las membranas poliméricas tienen dos funciones en las celdas de combustible. Primero, actuar como electrolito que permite conducción de protones entre ánodo y cátodo, además debe ser un aislante eléctrico. Segundo, servir como una barrera que separa las reacciones que ocurren en los electrodos. El manejo apropiado del agua es crucial para un funcionamiento eficiente. La celda debe operar bajo condiciones en las que el agua no se evapore más rápido de lo que se produce, pues la deshidratación de la membrana reduce la conducción de iones [2].

Los avances hechos en el funcionamiento de las celdas de combustible se asocian a los logros alcanzados en la tecnología de los electrolitos poliméricos. Hasta ahora, las membranas de ionómeros perfluorados como el Nafión, han sido las más utilizadas en celdas de combustible.

El Nafión es el primero de una clase de polímeros sintéticos con propiedades iónicas llamados ionómeros [2]. Éste material fue creado por DuPont en la década de 1960 como respuesta a la necesidad de membranas de intercambio catiónico más robustas para la producción electroquímica de cloro e hidróxido de sodio. En la década de 1990, las membranas de Nafión se convirtieron en las preferidas para las celdas de combustible de membrana polimérica de intercambio de protones (PEMFC) por su excelente estabilidad química y mecánica, además de una alta conductividad iónica que es, por mucho, mejor que otros tipos de membranas [2, 3]. Por esa razón el Nafión se convirtió en el punto de referencia contra el cual se comparan nuevos materiales de membranas para celdas de combustible.

El Nafión es una membrana polimérica de ácido perfluor – sulfónico similar a la estructura del teflón, sintetizada por DuPont. La Figura 2 muestra la estructura de este polímero. Las propiedades iónicas del Nafión resultan de la incorporación de grupos de perfluor vinil éter, terminados con grupos sulfonato sobre una cadena de tetrafluoretileno. Las moléculas de

ácido están fijas al polímero y no pueden desprenderse, pero los protones de estos grupos se encuentran libres para migrar a través de la membrana [2].

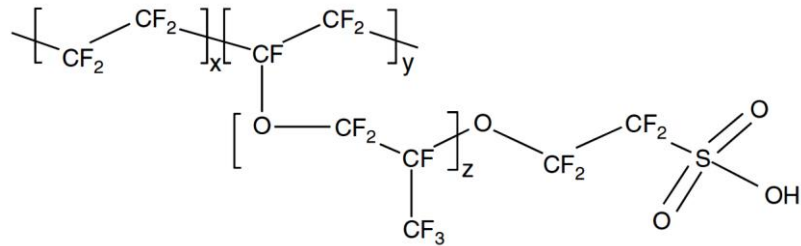


Figura 2. Estructura química del Nafión.

Las membranas de Nafión se producen comercialmente en rollos de 1.5 m por 50 m y con espesores que van desde los 50 μm hasta los 127 μm [14].

Además del Nafión, se han estudiado otros tipos de membranas conductoras de cadenas poliaromáticas sulfonadas [3, 15]. Estudios muestran que estos materiales solos o mezclados tienen propiedades similares a los del Nafión [16 -19]. También se ha encontrado que adicionando partículas de compuestos inorgánicos se pueden mejorar algunas propiedades, como la retención de agua [3, 20 - 23]. La conductividad iónica del Nafión y demás materiales aumenta significativamente con el contenido de agua de la membrana. Sin embargo, mientras el contenido de agua de la membrana aumenta, también lo hace la permeabilidad del combustible. Pese a los avances, aún persiste el problema de mantener la conductividad iónica al nivel técnico alcanzado y reducir la permeación de combustible tanto como sea posible.

2.3 PERMEACIÓN

Los dos mayores problemas técnicos que afronta la tecnología de las celdas de combustible de alcohol directo son las lentas cinéticas de la oxidación y la permeación del combustible [1 - 3, 7]. La permeación es el fenómeno en el cual una sustancia es capaz de atravesar un

material sin alterar su estructura interna. Esta capacidad se denomina permeabilidad. La permeación resulta en pérdidas de combustible, ya que éste se oxida en el cátodo produciendo dióxido de carbono y agua, sin generar electricidad, provocando una serie de efectos no deseados como

- La despolarización del cátodo, que se traduce en una pérdida de voltaje debido a que dos reacciones ocurren en el mismo electrodo, la reducción electroquímica del oxígeno y la oxidación del alcohol.
- El envenenamiento del catalizador del cátodo por el monóxido de carbono intermediario que se genera durante la oxidación del alcohol.
- Disminución del oxígeno disponible para la reducción electroquímica del oxígeno pues éste se consume en la oxidación del combustible.
- Hay una generación excesiva de agua en el cátodo ocurriendo una inundación del electrodo, reduciendo el acceso del oxígeno a los sitios del catalizador.

El combustible se transporta por la membrana de dos modos, por difusión y por arrastre electroosmótico. El modo difusivo de transporte de combustible domina en ausencia de corriente, mientras que el arrastre electroosmótico toma lugar cuando la celda está operando, es decir, cuando la corriente fluye por ella.

2.3.1 Transporte difusivo

La difusión es el proceso mediante el cual las moléculas de una sustancia se transportan desde una parte de un sistema a otra debido a un gradiente de concentración. Por el hecho que exista una diferencia en el número de moléculas en cada elemento de volumen, más moléculas se moverán desde el lado de la interfase de mayor concentración hacia el lado de menor concentración. Este fenómeno se conoce como Ley de Fick de la Difusión, expresada como

$$j_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (4)$$

donde, j es la velocidad de transferencia de un componente ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), dC_i/dx es el gradiente de concentración del componente (mol cm^{-4}). El factor D es la difusividad o

coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), que es la medida de la movilidad individual de las moléculas. El signo negativo indica que el movimiento va en dirección decreciente de la concentración.

La Figura 3 muestra un esquema del fenómeno de la difusión, en la cual hay dos volúmenes adyacentes con diferentes concentraciones de un soluto, separados por una membrana. En esta celda se puede determinar experimentalmente la permeabilidad [2].

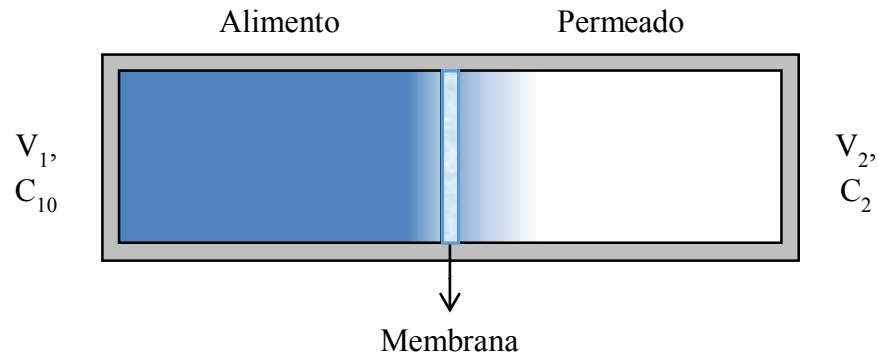


Figura 3. Esquema del fenómeno de la difusión. La cámara de mayor concentración es el lado del alimento, y la cámara de menor concentración es el lado del permeado.

El mecanismo de la permeación ocurre en tres etapas [24, 25]. Primero, los permeantes se adsorben en la superficie del material de la membrana. Segundo, los permeantes se difunden a través de la membrana bajo un gradiente de concentración. Tercero, los permeantes se separan por las diferencias entre las solubilidades de los materiales en la membrana y las diferencias entre las velocidades a las que se difunden.

El transporte de combustible está acompañado por el movimiento del agua a través de poros con grupos iónicos y las conexiones de canales iónicos dentro de la membrana. En la región hidrofóbica, el combustible tiene una solubilidad despreciable [26]. Bajo esta perspectiva, la permeabilidad del combustible a través de la membrana se rige por su solubilidad y su difusividad en la membrana, y depende de la naturaleza química del combustible y de la membrana [24, 27].

El modelo de solución-difusión se puede aplicar al mecanismo de cruce del alcohol en celdas de combustible de etanol directo, ya que en ellas el flujo del combustible lo causa el gradiente de concentración dentro de la membrana. Para el modelo de permeación se hacen dos suposiciones. La primera es que los fluidos en cada lado de la membrana están en equilibrio con el material de la membrana en la interfase. Esto implica que las velocidades de absorción y desorción en las interfases de la membrana son mucho mayores que la velocidad de difusión a través de la membrana.

La segunda suposición asume que la presión aplicada a la membrana es constante en todo su volumen. En consecuencia, se asume que la presión es homogénea y que el gradiente de potencial químico se expresa sólo como función de la concentración. Así, integrando sobre el espesor de la membrana L , se obtiene

$$j = \frac{D(c_{1m} - c_{2m})}{L} \quad (5)$$

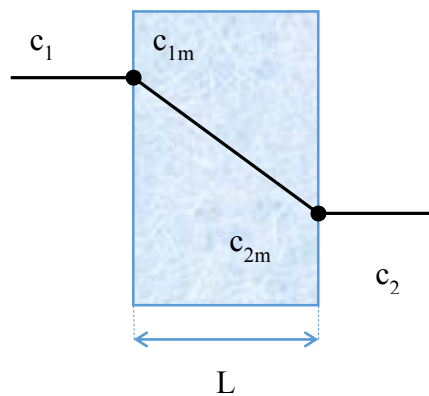


Figura 4. Gradiente de concentración dentro de la membrana.

En la Figura 4 c_1 y c_2 son las concentraciones del combustible en el lado del alimento y en el lado del permeado respectivamente. c_{1m} y c_{2m} son las concentraciones del combustible en cada cara de la membrana.

Dado que es difícil conocer precisamente las concentraciones del combustible en los lados extremos de la membrana, se define el coeficiente de solubilidad K , que relaciona las

concentraciones en las interfases de la membrana. Para definir K se parte de la igualdad del potencial químico en la interfase de la solución y la membrana en el lado del alimento

$$\mu_1 = \mu_{1m} \quad (6)$$

Sustituyendo la definición del potencial químico para fases incompresibles

$$\mu_1^o + RT \ln(\gamma_1^l x_1) = \mu_1^o + RT \ln(\gamma_{1m} x_{1m}) \quad (7)$$

Se simplifica a

$$\ln(\gamma_1^l x_1) = \ln(\gamma_{1m} x_{1m}) \quad (8)$$

$$x_{1m} = \frac{\gamma_1^l}{\gamma_{1m}} x_1 \quad (9)$$

De la definición de concentración

$$c = \rho x \quad (10)$$

donde ρ es la densidad molar de la solución, x es la fracción molar del soluto. Se reemplaza la ecuación 10 en la ecuación 9 y obtiene

$$c_{1m} = \frac{\gamma_1^l \rho_{1m}}{\gamma_{1m} \rho_1} c_1 \quad (11)$$

De la ecuación 8 se define el coeficiente de solubilidad K_1 como

$$K_1 = \frac{\gamma_1^l \rho_{1m}}{\gamma_{1m} \rho_1} \quad (12)$$

Entonces

$$c_{1m} = K c_1 \quad (13)$$

En el lado del permeado, se sigue el mismo procedimiento llevando a la expresión equivalente

$$c_{2m} = K c_2 \quad (14)$$

Sustituyendo las ecuaciones 13 y 14 en la ley de Fick, ecuación 4 se tiene

$$j = \frac{DK}{L}(c_1 - c_2) \quad (15)$$

Donde el producto DK se conoce como el coeficiente de permeabilidad P ,

$$P = D \cdot K \quad (16)$$

Sustituyendo la ecuación 16 en la ecuación 15 queda

$$j = \frac{P}{L}(c_1 - c_2) \quad (17)$$

El coeficiente de permeabilidad en muchos sistemas es dependiente de la concentración. Esto implica que P es un valor promedio sobre el espesor de la membrana. A menudo se trata como una propiedad constante de un material puro, que sólo depende del material de la membrana y del permeante, pero el solvente usado en la fase líquida también es importante [24, 25].

El coeficiente de solubilidad, K , es el factor que relaciona la concentración de un componente en la fase fluida con su concentración en la fase de la membrana polimérica. Sin embargo, el coeficiente de difusión, D , es el término cinético que refleja el efecto del ambiente circundante en el movimiento molecular de los componentes permeantes.

El coeficiente de difusión de una molécula permeante es una medida de la frecuencia con la que se mueve y la medida de ese movimiento. Las moléculas individuales en el medio de la membrana están en movimiento aleatorio constante sin una dirección específica. La velocidad del movimiento de las moléculas depende de la temperatura, la viscosidad del fluido, la masa (o tamaño) de las moléculas y la presión [25]. Por lo tanto, la magnitud del coeficiente de difusión está gobernada por las fuerzas de restricción del medio sobre las especies que difunden.

La velocidad de permeación está determinada por una compleja interacción entre las propiedades del sistema y sus componentes, incluyendo la temperatura, la estructura y la morfología del polímero y del catalizador, el espesor, el grado de hinchamiento de la membrana, y propiedades químicas como la cantidad de ácido de la membrana, la hidrofobicidad, la hidrofiliidad, y la concentración del combustible en el alimento [2, 26, 28]. A pesar de la complejidad de la interacción de dichos factores, algunos de ellos afectan la permeación de forma predecible, por ejemplo, a mayor concentración de alcohol y menor espesor de la membrana, mayor será el cruce de combustible [2].

Para establecer la relación de la concentración en el permeado en estado no estacionario, el balance del lado del permeado de la Figura 3 da

$$j = \frac{V_2 dc_2}{A dt} \quad (18)$$

donde A es el área de la membrana. Igualando las ecuaciones 17 y 18

$$\frac{P}{L}(c_1 - c_2) = \frac{V_2 dc_2}{A dt} \quad (19)$$

Tomando el balance molar total

$$c_{1_0}V_1 = c_1V_1 + c_2V_2 \quad (20)$$

Como $V_1 = V_2$

$$\frac{AP}{L}(c_{1_0} - 2c_2) = V_2 \frac{dc_2}{dt} \quad (21)$$

Así

$$\int_0^{c_2} \frac{1}{c_{1_0} - 2c_2} dc_2 = \frac{AP}{V_2L} \int_0^t dt \quad (22)$$

Se integra quedando

$$-\ln\left(1 - 2\frac{c_2}{c_{1_0}}\right) = 2\frac{AP}{LV_2}t \quad (23)$$

Se despeja la concentración,

$$c_2(t) = \frac{c_{1_0}}{2} \left(1 - e^{-\frac{2AP}{V_2L}t} \right) \quad (24)$$

donde $c_2(t)$ es la concentración del soluto en el permeado como función del tiempo, c_{1_0} es la concentración inicial del soluto en la primera cámara, A es el área de la membrana, P es el coeficiente de permeabilidad de la membrana, V_2 es el volumen, L es el espesor de la membrana y t es el tiempo.

Si $c_{1_0} \gg c_2(t)$ la ecuación 24 se simplifica a

$$c_2(t) = \frac{AP}{V_2L} c_{1_0} t \quad (25)$$

Esta ecuación es válida cuando la única fuerza impulsora del transporte es la diferencia de concentración y se pueden ignorar otros factores que influyen en la transferencia de masa.

2.3.2 Influencia del campo eléctrico: electroósmosis

Durante su operación, dentro de las celdas de combustible existe una combinación de factores que influyen en el transporte de iones, agua, combustible, dióxido de carbono y oxígeno a través de la membrana polimérica. Dichos factores están sujetos a las condiciones de operación de la celda, como son la temperatura, la concentración del combustible, la potencia generada y la presión. Particularmente, la corriente producida por la celda hace que sus electrodos se polaricen, generando un campo eléctrico entre ellos.

El campo eléctrico entre los electrodos provoca que especies cargadas, especialmente los protones (iones H^+), migren desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana. Este campo no actúa directamente en especies neutras como el agua y el etanol [29]. Durante el movimiento de los protones a través de la membrana, estos se asocian con moléculas de agua, que a su vez se asocian con moléculas de alcohol [12]. Este fenómeno se denomina arrastre

electroosmótico, el cual resulta ser un factor que cobra gran influencia en la permeación del alcohol y en la hidratación de la membrana [2, 26, 30, 31].

La hidratación afecta la conductividad iónica de la mayoría de los materiales poliméricos conductores. Sumado a esto, un contenido excesivo de agua puede inundar los electrodos y retardar el transporte de oxígeno en las capas de catalizador, disminuyendo significativamente el desempeño de la celda [2, 31, 32]

La electroósmosis resulta de la química del protón, ya que los protones aislados carecen sus electrones y no existen como especies libres en solución. En lugar de ello, los protones interactúan con los electrones de las moléculas de agua vecinas, formando especies dinámicas que consisten en agregados de varias moléculas de agua con un protón en exceso [31, 32].

El efecto del transporte debido al arrastre electroosmótico se explica mediante la ecuación de Nernst-Planck, así:

$$j = -D \frac{dc}{dx} - Dc \frac{zF}{RT} \frac{d\phi}{dx} + cv \quad (26)$$

donde z es la carga de la especie, $d\phi/dx$ es el gradiente de potencial eléctrico, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y v es la velocidad convectiva introducida por el paso de corriente y los efectos del arrastre electroosmótico. Dado que el etanol no es una especie cargada, el campo eléctrico generado no incide directamente en él. La ecuación de transporte solo contempla el aporte difusivo y el convectivo generado por la migración de los protones [12, 33, 34]. La ecuación resultante es

$$j = -D \frac{dc}{dx} + cv \quad (27)$$

La ecuación 27 se integra desde $x = 0$, $c = c_{10}$ hasta $x = L$, $c = c_2$ para dar

$$j = v \frac{e^{\frac{vL}{D}} c_{1_0} - c_2}{e^{\frac{vL}{D}} - 1} \quad (28)$$

La velocidad convectiva se define como

$$v = \frac{Eo i \hat{V}_{H_2O}}{F} \quad (29)$$

donde Eo es el coeficiente de arrastre electrosmótico, i es la densidad de corriente ($A\ cm^{-2}$), \hat{V}_{H_2O} es el volumen molar del agua ($cm^3\ mol^{-1}$), F es la constante de Faraday. La electroósmosis se cuantifica por los coeficientes de arrastre electrosmóticos Eo_{H_2O} y Eo_{EtOH} . El coeficiente resultante Eo que describe el número de moles de agua y etanol arrastrados por cada mol de iones H^+ que atraviesa la membrana, se define como

$$Eo = \frac{n_{H_2O} + n_{EtOH}}{n_{H^+}} \quad (30)$$

donde n es el número de moléculas transportadas de cada especie.

El coeficiente de arrastre electrosmótico es un parámetro clave en la operación de una celda de combustible con membrana de intercambio de protones. Un incremento en la densidad de corriente de la celda aumenta la velocidad a la cual el agua y el alcohol son llevados en la esfera de solvatación de los iones. Algunas investigaciones han mostrado que la electroósmosis es función de la temperatura y en particular de la concentración del alcohol [30].

Igualando las ecuaciones 18 y 28, y reorganizando los términos se tiene la siguiente ecuación

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{Av}{V_2} \frac{e^{\frac{vL}{D}} c_{1_0} - c_2}{e^{\frac{vL}{D}} - 1} \quad (31)$$

Se agrupan las constantes como

$$a = c_{1_0} e^{\frac{vL}{D}} \quad (32)$$

$$b = \frac{Av}{V_2(e^{\frac{vL}{D}} - 1)} \quad (33)$$

La remplazando las ecuaciones 32 y 33 en la ecuación 31 se transforma en

$$\frac{dc}{dt} = b(a - c_2) \quad (34)$$

Al resolver la ecuación diferencial considerando que para $t = 0$, $c_2 = 0$, se llega a

$$c_2 = a(1 - e^{-bt}) \quad (35)$$

3. METODOLOGÍA

3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA DE PERMEACIÓN

Las celdas de permeación son equipos relativamente sencillos diseñados especialmente para estudiar propiedades relacionadas con los fenómenos de transferencia de masa en membranas sintéticas o biológicas para una gran variedad de aplicaciones. Los diseños de éstas celdas varían según se quiera simular algunas condiciones de operación como la temperatura, la presión, el flujo de las sustancias, concentración, humedad y debe permitir ubicar instrumentos para la medición de esas variables.

El diseño de la celda de permeación se concibió considerando cinco criterios:

- a) Dentro del sistema hay dos volúmenes de líquido separados por la membrana, en uno de ellos tiene una solución de etanol y en el otro agua desionizada.
- b) La celda debe sostener la membrana firmemente de modo que no haya filtraciones.
- c) El material de la celda de permeación debe ser resistente y brindar precisión en sus dimensiones.
- d) La estructura de la celda de permeación debe diseñarse de modo tal que no se requiera un soporte externo adicional.
- e) La celda de permeación debe permitir recrear algunas de las condiciones a las que está sometida la membrana, con el fin de evaluar el efecto de diversas variables en el sistema.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD

3.2.1 Tratamiento de las membranas

Las membranas se tratan de acuerdo con un procedimiento ampliamente utilizado por diversos investigadores. Cada membrana se sumerge en soluciones diluidas en ebullición de peróxido de hidrógeno al 3%, agua desionizada, ácido sulfúrico 0.5 M, agua desionizada, durante una hora en cada una [4, 9, 35].

3.2.2 Montaje de la celda de permeación

En la celda de permeación se sujeta la membrana entre ambos cuerpos y se asegura con los tornillos y las tuercas. Se vierten 100 mL de agua desionizada en la cámara del permeado y se vierten 100 mL de la solución de etanol en la cámara del alimento. Las soluciones de cada cámara se agitan constantemente. Se toman muestras de 995 μL del líquido cada 30 min durante un período de 8 horas.

En la literatura se reporta que en aplicaciones de celdas de combustible no se utilizan concentraciones de alcohol superiores a 4 a 5 M ya que la velocidad de permeación no se compensa con la velocidad a la que se consume el combustible en el ánodo de la celda. También se encuentra que la concentración más común para las DAFCs está alrededor de 2 M, ya que para concentraciones cercanas a éste valor, las membranas muestran tener menor permeabilidad sin perjudicar el desempeño de la celda [2, 6, 28].

3.2.3 Determinación de la concentración mediante cromatografía de gases

La concentración de las muestras se determinó utilizando el cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B. Éste equipo utiliza un detector de llama de hidrógeno, una columna de marca Restek Stabilwax de 30 m de longitud, con un diámetro interno de 0.53 mm. El relleno de esta columna es Crossbond® Carbowax® polietilenglicol. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre a 30 kPa y una programación de temperatura configurada a 95 °C por 2.2 min, una rampa a 8 °C/min hasta llegar a 110 °C y permanecer a esa temperatura 1 min adicional.

Se utilizó el método del patrón interno como método de cuantificación. Se escogió 1-butanol 0.05 M como patrón interno. Para la determinación de la concentración de etanol en cada muestra de 995 μL se adicionaron 4.6 μL de 1-butanol de grado analítico, y se inyectó 1 μL de la solución en el cromatógrafo.

3.2.4 Medición de la permeabilidad con campo eléctrico

El potencial máximo para las mediciones de permeabilidad con campo eléctrico se determina haciendo una voltametría cíclica a una solución 2 M de etanol y 0.1 M de ácido sulfúrico como electrolito; el rango de potencial entre -0.1 V hasta 1.0 V, con un barrido de 50 mV/s. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo son de grafito, el electrodo de referencia es Ag/AgCl. El potencial mínimo se fija en 0.5 V según los resultados de trabajos previos realizados en el Grupo de Fisicoquímica de Bio y Nano materiales de la Escuela de Ingeniería Química [36].

En la celda de permeación se realiza el montaje descrito en la sección 3.2.2 y adicionalmente los electrodos se conectan a un potenciostato galvanostato Gamry Instruments PCI4G-750. Este equipo se programa para mantener un potencial determinado mientras registra la corriente durante un periodo de 3.5 horas.

3.2.5 Ajuste de parámetros y cálculo de la permeabilidad

Con los datos de concentración obtenidos se ajustan los parámetros de los modelos matemáticos que describen el fenómeno de la permeación por difusión, Ecuación 24, y arrastre electroosmótico, Ecuación 35.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CELDA DE PERMEACIÓN

El diseño general se planteó de acuerdo a las necesidades del proyecto para el estudio de algunas variables y propiedades de transporte en membranas poliméricas. La celda de permeación se diseñó mediante modelado asistido por computador con AutoCAD 2013. Con este software se plantearon varios prototipos digitales en tres dimensiones como el de la Figura 5. Estos diseños se fueron depurando hasta llegar a un diseño definitivo que cumpliera con los cinco criterios que se plantearon en la metodología.

Cada criterio se cumplió mediante una solución particular.

- a) La celda de permeación consta de dos cuerpos constituidos cada uno por una cámara que contiene la solución de etanol, y una cubierta para dar soporte y control de la temperatura. En la parte frontal de cada cuerpo hay una cavidad en la cual se ubica una placa de soporte para la membrana que a su vez actúa como empaque para evitar el derrame de la solución contenida en la cámara.
- b) Los cuerpos de la celda se sujetan entre sí mediante una brida que se ubica en la parte frontal de cada cuerpo. De éste modo, al enfrentar cada cuerpo las bridas se sujetan mediante tornillos y tuercas.
- c) El material de la celda es polímero de acrílico cristalino, el cual se puede cortar con láser logrando una gran precisión en las dimensiones. Esto es de gran importancia puesto que el equipo requiere un ensamblaje hermético para evitar fugas de su contenido.
- d) Los cuerpos tienen una lámina posterior del mismo material de la celda que junto con la brida hacen que la celda se soporte a sí misma.

- e) Cada cuerpo de la celda tiene tres contactos eléctricos que permiten el uso de electrodos para crear un campo eléctrico en la membrana. La cubierta mantiene sumergida la cámara en agua lo cual permite el control de la temperatura del sistema.

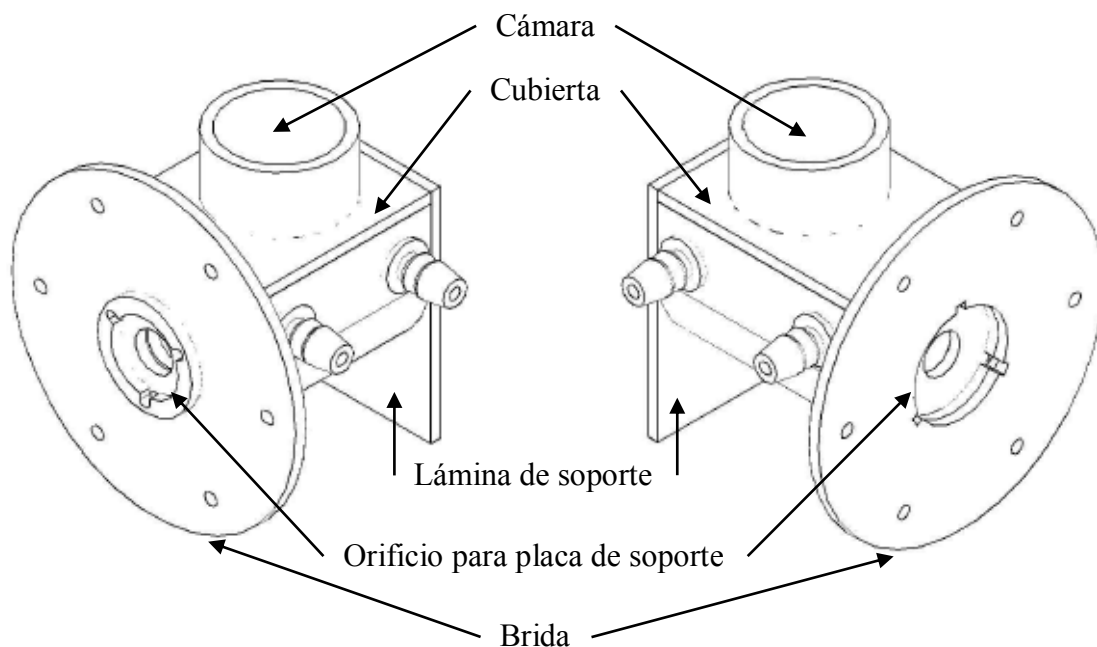


Figura 5. Diseño conceptual de la celda de permeación.

El material con que se construyó la celda de permeación fue acrílico cristalino ya que éste es resistente, se puede cortar con láser logrando una gran precisión en las dimensiones de la celda. Algunas dimensiones y la forma del equipo se fijaron según las sugerencias del fabricante, pues el cilindro más pequeño que se puede construir debe tener un diámetro mínimo de 20 mm. La forma de la cubierta exterior es una U lo que facilitó su ensamblaje. La Figura 6 muestra la celda de permeación terminada.

Los electrodos se hicieron de grafito pirolítico perforado. Cada electrodo se unió a los contactos eléctricos de la celda de permeación mediante tres alambres de cobre. En la Figura

7 se muestra uno de los electrodos. Cada uno se fijó a la placa de soporte, y los espacios entre el grafito y la placa se rellenaron con silicona para impermeabilizar el sistema.

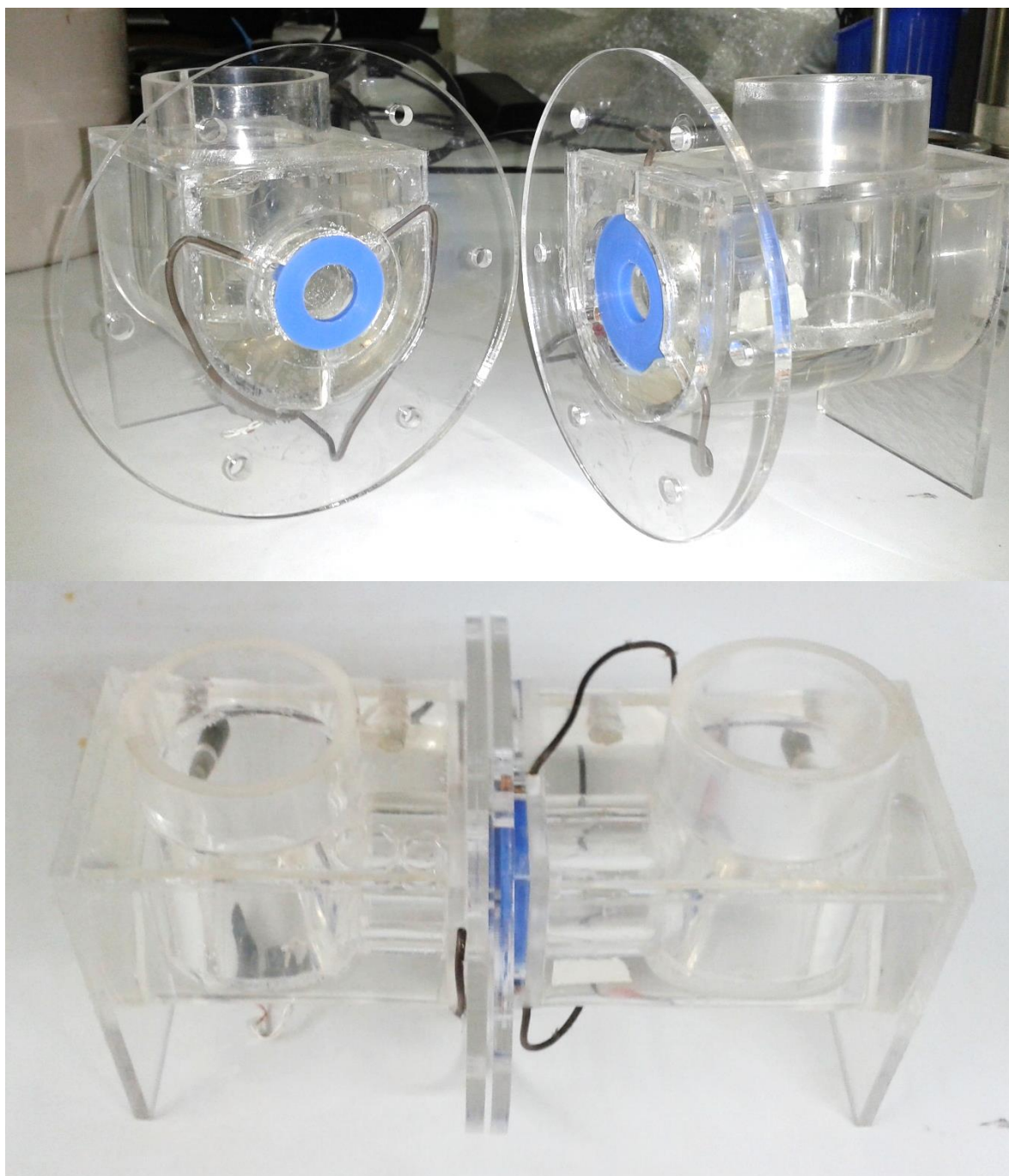


Figura 6. Celda de permeación terminada.



Figura 7. Electrodo de grafito.

Además del área de las celdas de combustible, la celda de permeación sirve como montaje base para el estudio de otras propiedades en otras áreas de investigación en donde se involucre la transferencia de masa en membranas sintéticas o biológicas.

4.2 PERMEACIÓN

Las pruebas experimentales se realizaron con tres variables: espesor de la membrana, concentración inicial de etanol en el alimento y diferencia de potencial en los electrodos. El cruce de etanol se midió con concentraciones 2 M y 4 M. Los espesores son los correspondientes a los de las membranas de Nafión 115 y Nafión 117 de agua, esto es, 165 μm y 231 μm respectivamente, completamente saturadas de agua. Los potenciales aplicados en los electrodos fueron 1.0 V, 0.5 V, diferencias de potencial típicas a las cuales trabaja la celda de combustible de etanol directo.

4.2.1 Permeación por difusión

Las pruebas de permeación por difusión se realizaron con membranas de Nafión 115 y Nafión 117, con soluciones de etanol 2 M y 4 M. En ésta parte, el sistema está en ausencia de campos eléctricos alrededor de la membrana. En las Figuras 8 y 9 se muestran las concentraciones

medidas en el lado del permeado para las membranas Nafión 115 y Nafión 117 respectivamente.

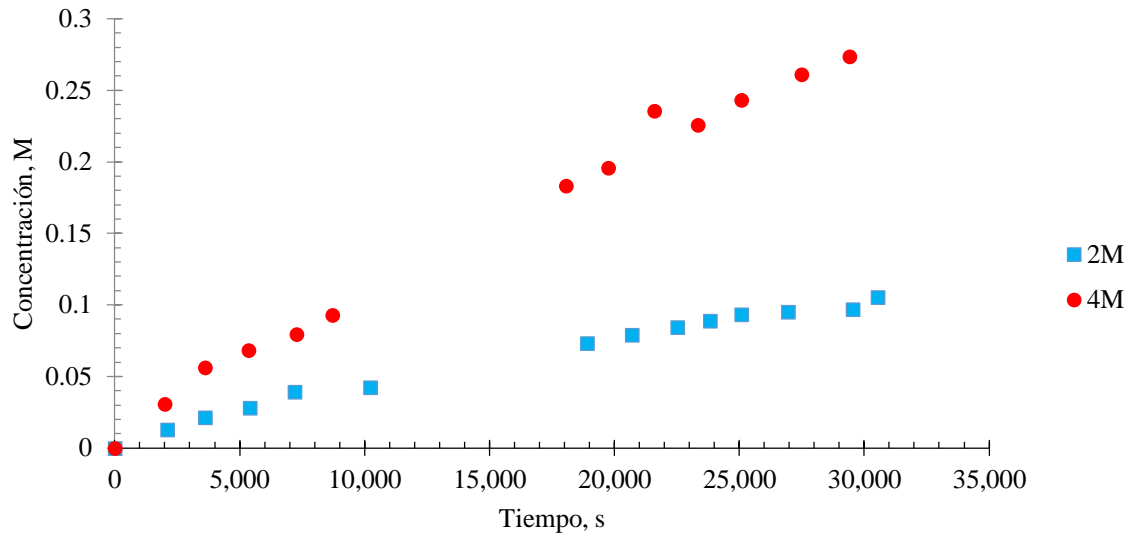


Figura 8. Concentración de etanol como función del tiempo en la cámara de permeado, utilizando concentración inicial 2 M (cuadrados azules) y 4 M (círculos rojos) con Nafión 115.

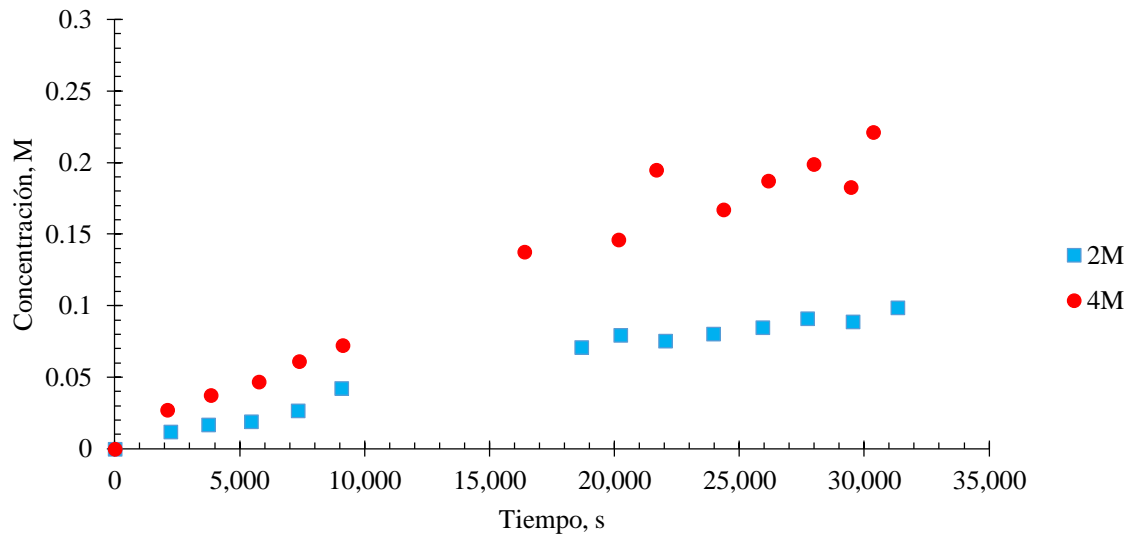


Figura 9. Concentración de etanol como función del tiempo en la cámara de permeado, utilizando concentración inicial 2 M (cuadrados azules) y 4 M (círculos rojos) con Nafión 117.

El cálculo del coeficiente de permeabilidad se hace utilizando la Ecuación 20, transformando cada conjunto de datos de concentración obtenidos (Figuras 8 y 9) se realiza una regresión lineal, obteniendo la ecuación de una línea recta que atraviesa el origen (Ecuación 23). La pendiente de tal recta contiene al término del coeficiente de permeabilidad. Los cálculos de las regresiones para cada medición se realizan en Excel con las herramientas de análisis de datos y regresión

La Tabla 1 muestra los valores del coeficiente de permeabilidad para cada prueba, junto con el coeficiente de correlación de la regresión lineal, R^2 . Estos resultados muestran que el modelo matemático predice con precisión el comportamiento de la concentración a lo largo del tiempo, ya que R^2 es superior a 0.99 en todos los casos y el error se estima entre el 5 al 8%. Esto quiere decir que el modelo explica más del 99% la variación de la concentración con el tiempo.

Tabla 1. Coeficientes de permeabilidad.

Membrana	Concentración, M	Coeficiente de permeabilidad, P, cm ² /s	R ²
Nafión 115	2	9.668×10^{-7}	0.996
	4	1.355×10^{-6}	0.999
Nafión 117	2	9.190×10^{-7}	0.992
	4	9.973×10^{-7}	0.995

La Figura 10 muestra la variación del coeficiente de permeabilidad con la concentración y para cada tipo de membrana. En ésta gráfica se aprecia cómo aumenta P con la concentración. Esto se atribuye al hecho que la velocidad de difusión del etanol aumenta con la diferencia de concentración entre las soluciones a los lados a la membrana. Este comportamiento se ha reportado ampliamente en la literatura para otros combustibles utilizados en celdas de combustible [4, 35].

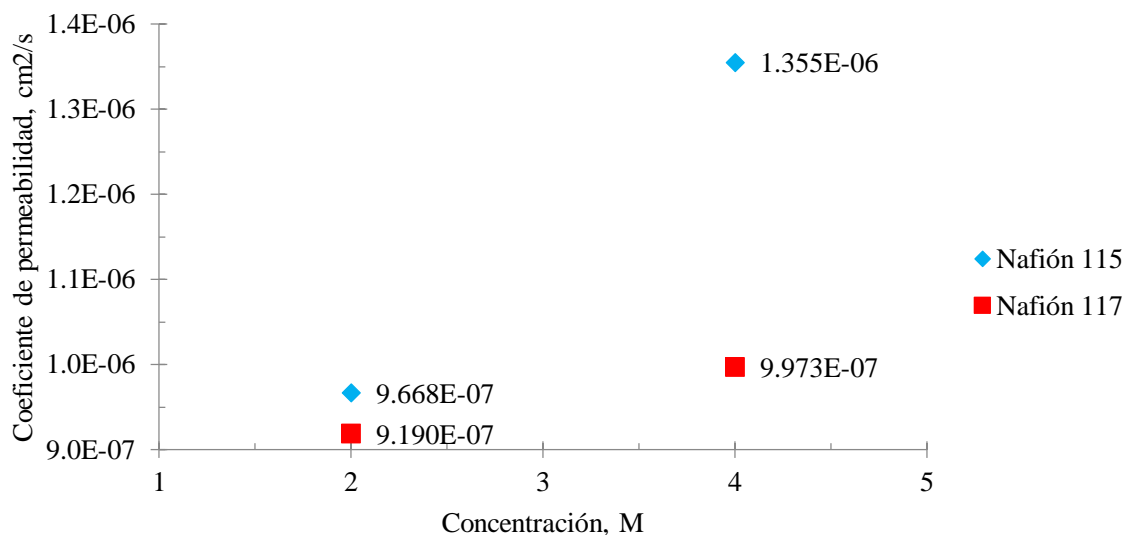


Figura 10. Coeficiente de permeabilidad para membranas de Nafión 115 y Nafión 117, con soluciones de etanol 2 M y 4 M.

En la Figura 10 también se observa que la membrana de Nafión 115 tiene coeficientes de permeación mayores que la de Nafión 117, para las concentraciones de etanol estudiadas. Lo anterior muestra que el espesor de la membrana y la concentración son variables clave en la permeación del etanol.

El valor del coeficiente de permeación a cada valor de concentración aumenta en forma inversa al espesor de la membrana. En la solución 2 M la permeabilidad aumentó 5% al pasar de Nafión 117 a Nafión 115. Mientras que en la solución 4 M la permeabilidad sufrió un incremento mayor a 35%. Por otro lado, el coeficiente de permeación muestra una variación proporcional a la concentración. El incremento de la permeabilidad al duplicar la concentración en Nafión 117 es sólo el 8.5% mientras que en el Nafión 115 la permeabilidad aumentó hasta el 40%.

Estos resultados se atribuyen a que el Nafión 115 tiene menor resistencia a la difusión de etanol, ya que al ser una membrana más delgada que el Nafión 117, hay una tendencia a

llegar más rápidamente al equilibrio con la concentración de las soluciones adyacentes a la membrana [2, 24].

De lo anterior se observa que la membrana de Nafión 117 es una mejor barrera a la permeación que el Nafión 115, en especial a concentraciones altas.

Comparando los resultados con los reportados en la literatura se tiene que los valores del coeficiente de permeabilidad del etanol en membranas de Nafión son menores entre 10 – 15% en comparación con los valores reportados para el metanol en Nafión 115 y hasta más de 20% para Nafión 117 [2, 4, 5]. Además, los valores de la permeabilidad calculados en éste trabajo son similares a aquellos que se encuentran en la literatura [5, 12, 36].

4.2.2 Permeación con campo eléctrico

La Figura 11 muestra el comportamiento del sistema agua, etanol y ácido sulfúrico en la voltametría cíclica que se realizó para determinar el máximo potencial al que se trabajó. Este potencial se midió utilizando un multímetro conectado a los electrodos de trabajo y contraelectrodo. Este potencial fue de 1.0 V.

Con ésta información se escogió el potencial de celda que genera la mayor corriente (1.0 V). Para aplicar el campo eléctrico a la membrana en el sistema se conectó el electrodo de trabajo en el lado del permeado. El electrodo de referencia y el contraelectrodo se conectaron al lado del alimento. Se aplicaron los potenciales establecidos y se midió la concentración de etanol en el lado del permeado a lo largo del tiempo.

Este montaje permitió conocer la cantidad de etanol que se electro-oxida en el electrodo de trabajo en el lado del permeado, además de la concentración que se midió utilizando cromatografía de gases. En este caso se utilizó como electrolito ácido sulfúrico 0.50 M en el lado del alimento y 0.25 M en el lado del permeado. Las concentraciones de etanol en el permeado para Nafión 115 con solución de etanol 2 M y 1.0 V se muestran en la Figura 13.

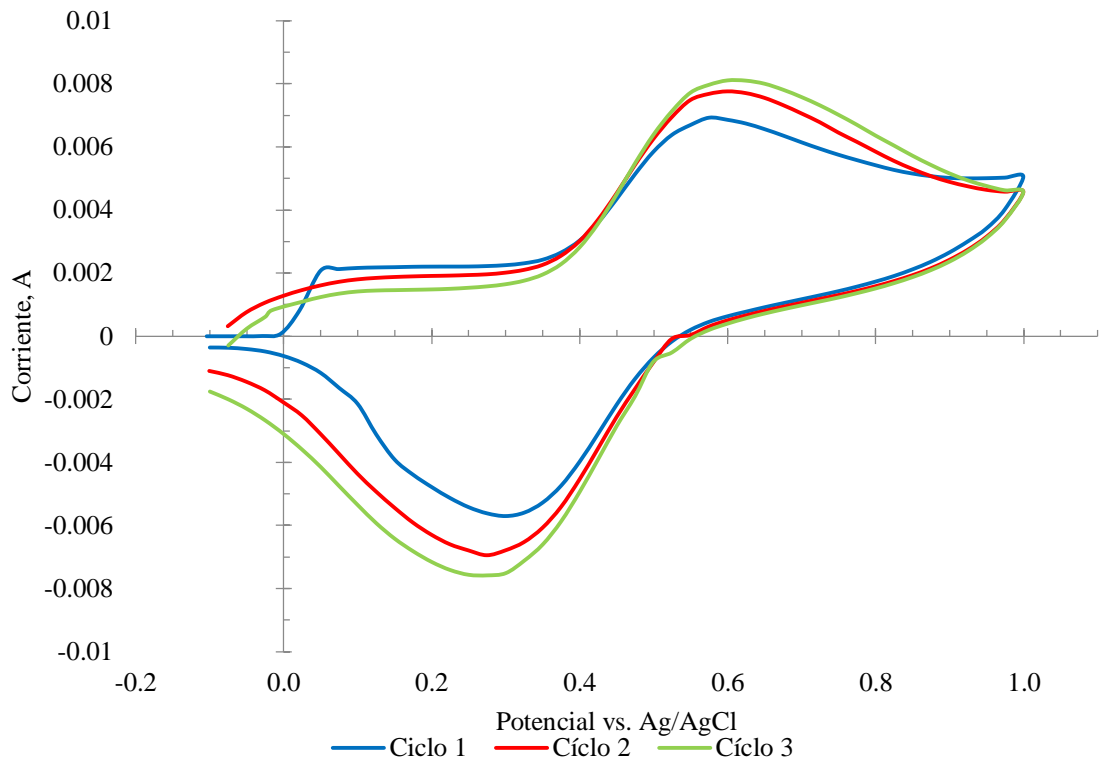


Figura 11. Voltametría cíclica para el sistema agua, etanol y ácido sulfúrico.

La Figura 12 muestra la concentración de etanol medida con el cromatógrafo de gases y la cantidad de etanol oxidado por el electrodo. Los resultados revelan que la cantidad de etanol oxidada por el electrodo de trabajo en el lado del permeado resulta ser mucho menor que la remanente en la solución.

En la Figura 12 se aprecia como la concentración de etanol en la solución del permeado muestra un incremento menor para los casos en que se aplicó el campo eléctrico. Esto se debe a que en este sistema se induce un movimiento de las sustancias iónicas presentes. Así, los iones H^+ y el etanol tienden a permanecer al lado del cátodo, es decir, el contraelectrodo, lo cual provoca que el transporte de etanol a través de la membrana disminuya comparándolo con la permeación sin campo eléctrico.

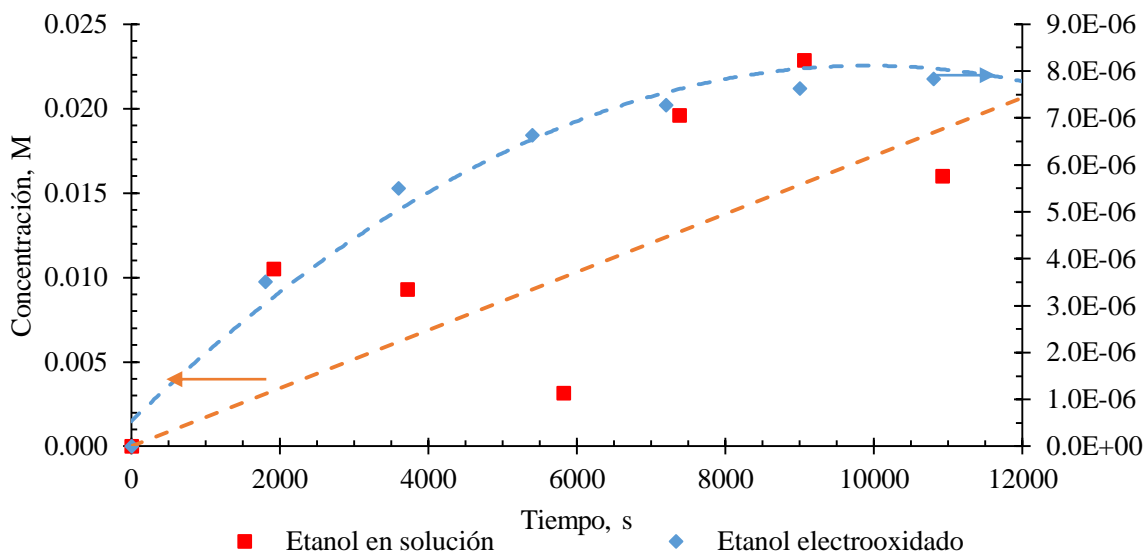


Figura 12. Variación de la concentración medida mediante cromatografía de gases (rojo, eje izquierdo) y la cantidad de etanol oxidado en el electrodo (azul, eje derecho) para Nafion 115 con solución de etanol 2 M y 1.0 V.

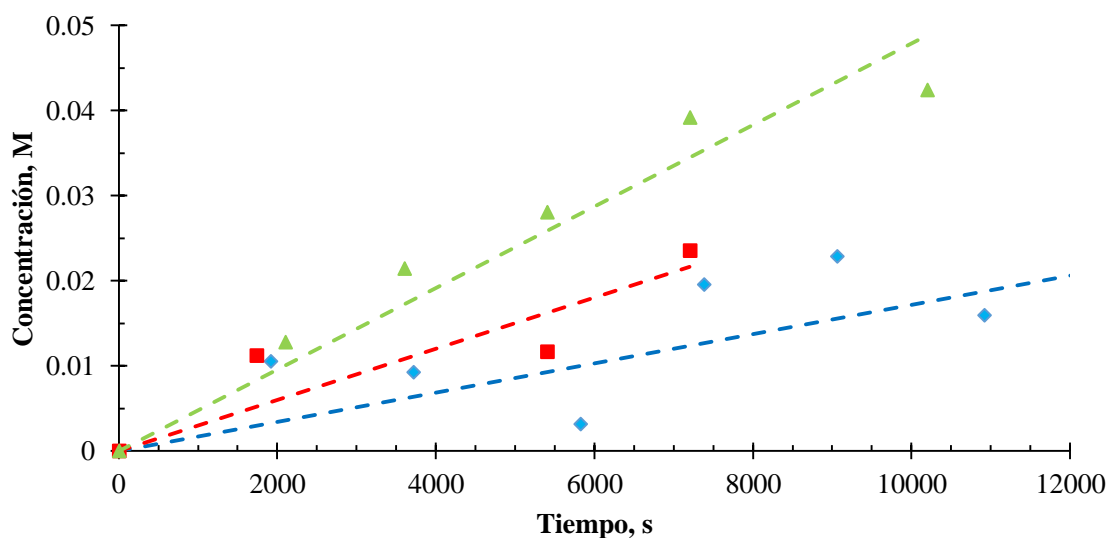


Figura 13. Variación de la concentración en el tiempo para etanol 2 M, Nafion 115 en triángulos verdes permeación sin campo eléctrico (0 V), en cuadrados rojos 0.5 V y en rombos azules 1.0 V. Las líneas a trazos representan la tendencia de los datos.

Los resultados que se muestran en la Figura 13 revelan que la velocidad de permeación del etanol 2 M en Nafión 115 aplicando un potencial de 0.5 V es mayor que aquella a la que se aplicó un potencial de 1.0 V. Las demás pruebas mostraron comportamientos similares. Se calculó la velocidad convectiva utilizando el método de mínimos cuadrados ajustando los datos a la ecuación 32. Los coeficientes de correlación R^2 en algunos casos no son lo suficientemente cercanos a la unidad. De esto se entiende que el modelo matemático no explica la variación de los datos. Sin embargo el comportamiento de los datos conserva una tendencia clara a pesar de su dispersión. Las gráficas de las pruebas se muestran en el Apéndice A.

Las velocidades debidas a la convección (Ecuación 32) se muestran en la Tabla 2. En esta tabla se aprecia que las velocidades convectivas para las membranas de Nafión 115 son mayores que aquellas de Nafión 117. Ese resultado se atribuye a que el Nafión 117 es una membrana de mayor espesor que el Nafión 115, lo cual le otorga mayor resistencia al transporte de etanol.

Tabla 2. Velocidades convectivas.

Membrana	Potencial, V	Concentración, M	Velocidad, cm s^{-1}	R^2
Nafión 115	0.50	2	4.493×10^{-5}	0.912
		4	1.287×10^{-4}	0.879
	1.00	2	2.747×10^{-5}	0.421
		4	4.012×10^{-5}	0.650
Nafión 117	0.50	2	2.947×10^{-5}	0.748
		4	4.778×10^{-5}	0.861
	1.00	2	1.740×10^{-5}	0.267
		4	3.483×10^{-5}	0.861

Al comparar las velocidades respecto a la concentración, en todos los casos se observa que la concentración de etanol 4 M muestra mayor velocidad convectiva. Esto lo provoca un mayor gradiente de concentración. Comparando las velocidades con respecto a los potenciales aplicados, en todos los casos el sistema muestra que las velocidades son mayores con el potencial más bajo, en concordancia con lo visto en la Figura 13.

Este comportamiento se debe a que a un potencial menor, el etanol acumulado en la solución es menos propenso a oxidarse en el electrodo de trabajo, lo que provoca que la concentración sea mayor. Por otro lado, el hecho que la velocidad de convección sea mayor con un potencial menor, se atribuye a que el campo eléctrico aplicado está en contra de la dirección de la difusión, logrando que ésta disminuya. Lo anterior se debe a que los iones H^+ están sujetos a una fuerza menor que los retiene del lado del cátodo.

Dado que las velocidades convectivas son positivas, los resultados muestran que también ocurre un transporte de ácido a través de la membrana debido a la diferencia de concentración y que ésta prevalece en el transporte de ácido y el de etanol, a pesar de la presencia de un campo eléctrico que se opone a él. Al igual que ocurre con el etanol, en estas condiciones el transporte de ácido es menor que si ocurriera en ausencia de campo eléctrico ya que el ácido está forzado a permanecer en el lado del alimento, disminuyendo la permeación por efecto difusivo.

También se debe tener en cuenta la adición de ácido sulfúrico al sistema agua y el etanol. En la literatura se reporta que la presencia de ácidos modifica el comportamiento y el transporte de especies en el sistema [31]. Según lo anterior la presencia del ácido sulfúrico altera la velocidad de permeación del etanol pues éste último permea la membrana junto con el ácido, con el que interactúa. Sin embargo la presencia del ácido como electrolito es necesaria para realizar el estudio, razón por la cual es un componente imprescindible.

Lo anterior indica que el efecto de la diferencia de concentración tanto de etanol como de ácido prevalece sobre el efecto del campo eléctrico, y que éste último incide de forma apreciable en el transporte de materia sin llegar a anular el efecto de la permeación por difusión.

El efecto del espesor de la membrana aún conserva el comportamiento visto en las pruebas hechas sin aplicar campo eléctrico. Una vez más, la membrana de Nafion 117 muestra ser

una mejor barrera a la permeación, pues las velocidades convectivas encontradas para ella son menores que aquellas del Nafión 115.

5. CONCLUSIONES

El diseño de la celda de permeación permitió estudiar satisfactoriamente el comportamiento de la permeación de etanol en membranas de Nafión. Los resultados obtenidos muestran el comportamiento esperado según la teoría de la permeación, la difusión y el arrastre electrosmótico.

El potencial aplicado en la membrana tiene una marcada influencia en la permeación del etanol a través de la membrana. Se encontró que la dirección del campo eléctrico generado sobre la membrana afecta el transporte de etanol a través de ella, debido a la presencia de iones en la solución que tienden a retener el etanol del lado del cátodo.

Los coeficientes de permeación aumentan conforme aumenta la concentración. La permeación está fuertemente influenciada por la concentración de etanol en el alimento.

La membrana de Nafión 115 posee la mayor permeabilidad comparada con aquella de Nafión 117. Esto muestra que el Nafión 117 por ser una membrana más gruesa, funciona mejor como barrera a la permeación de etanol que el Nafión 115 especialmente a concentraciones relativamente altas.

APÉNDICE

A. Gráficas de datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión - etanol

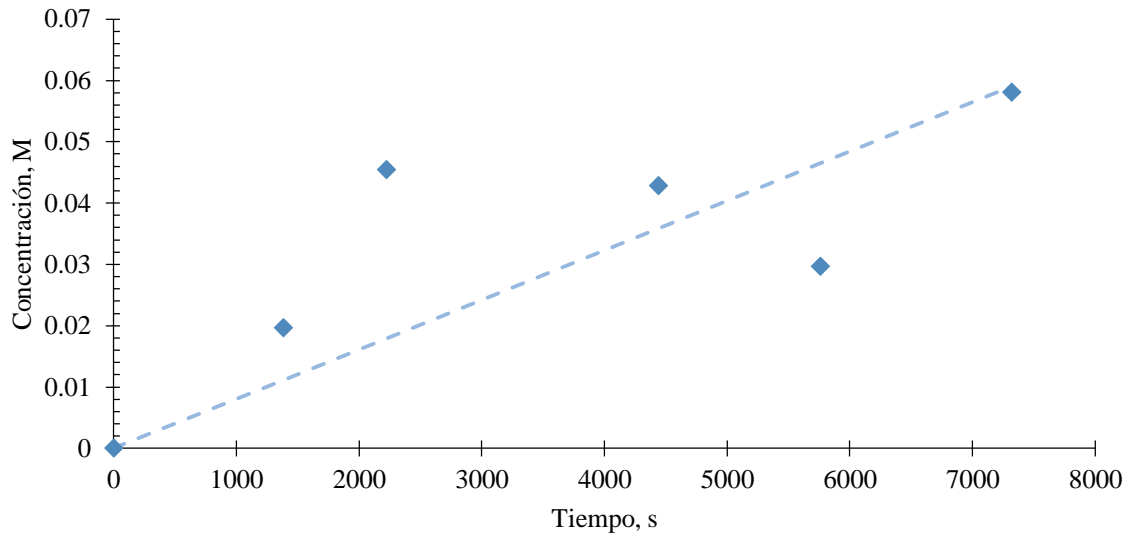


Figura 14. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 115, etanol 4 M y 0.5 V.

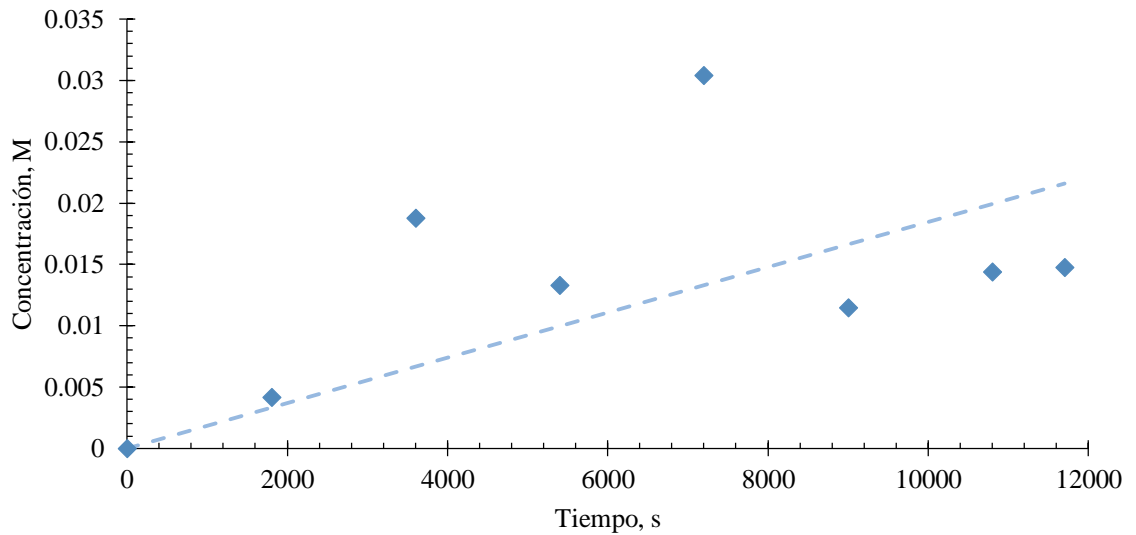


Figura 15. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 117, etanol 2 M y 0.5 V.

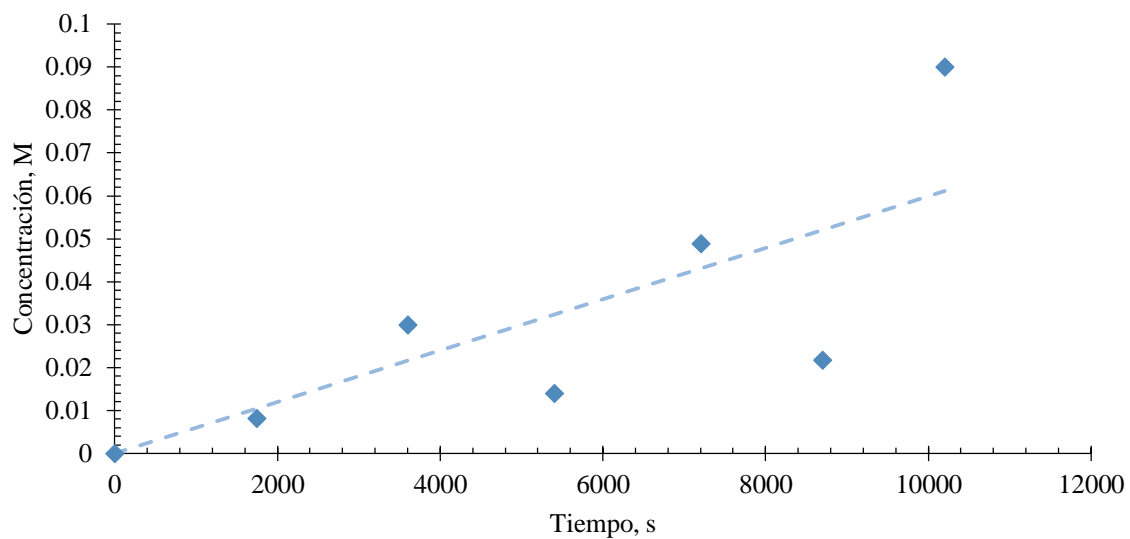


Figura 16. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 117, etanol 4 M y 0.5 V.

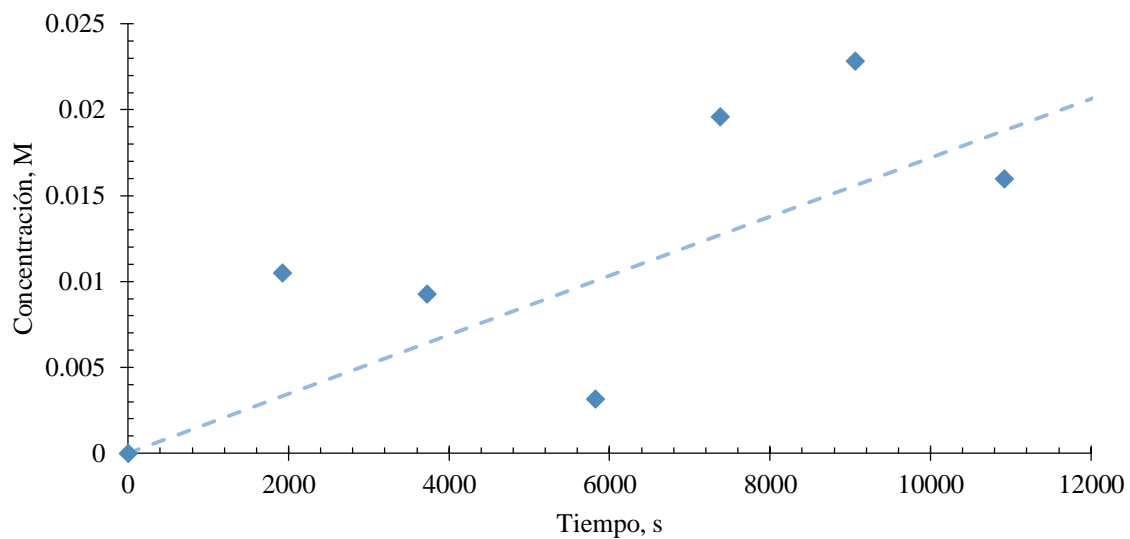


Figura 17. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 115, etanol 2 M y 1.0 V.

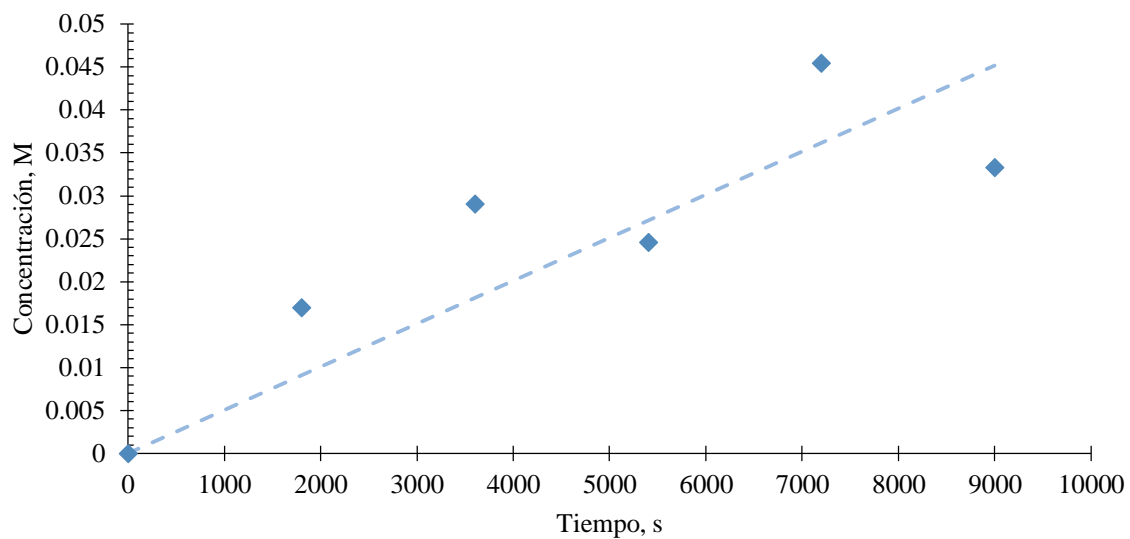


Figura 18. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 115, etanol 4 M y 1.0 V.

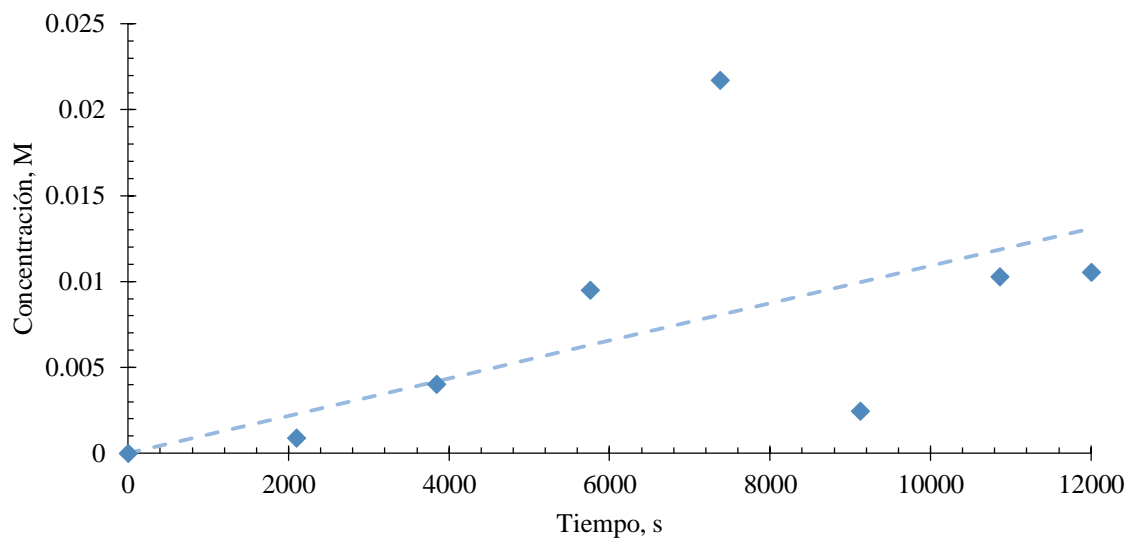


Figura 19. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 117, etanol 2 M y 1.0 V.

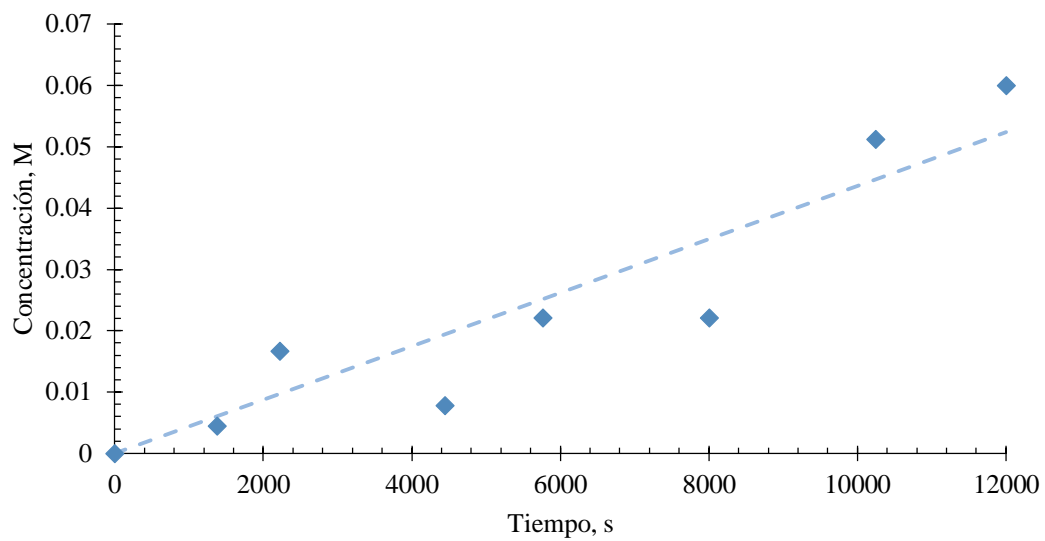


Figura 20. Datos de concentración en el tiempo para el sistema Nafión 117, etanol 4 M y 1.0 V.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Minteer, *Alcoholic Fuels*. CRC Press, 2006, p. 296.
- [2] S. M. Javaod Zaidi and T. Matsuura, *Polymer Membranes for Fuel Cells*. New York: Springer, 2008.
- [3] T. S. Zhao, *Micro Fuel Cells: Principles and Applications*. Elsevier Inc., 2009.
- [4] K. Ramya and K. S. Dhathathreyan, “Direct methanol fuel cells: determination of fuel crossover in a polymer electrolyte membrane,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 542, pp. 109–115, Jan. 2003.
- [5] S. Xue, G. Yin, K. Cai, and Y. Shao, “Permeabilities of methanol, ethanol and dimethyl ether in new composite membranes: A comparison with Nafion membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 289, no. 1–2, pp. 51–57, Feb. 2007.
- [6] S. Kakaç, A. Pramuanjarokij, and L. Vasiliev, *Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. Springer, 2008, p. 422.
- [7] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and W. R. W. Daud, “Review: Direct ethanol fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–16, Sep. 2012.
- [8] E. Antolini and E. R. Gonzalez, “Alkaline direct alcohol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3431–3450, 2010.
- [9] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, and P. Tsiakaras, “The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 55, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2005.
- [10] Asocaña, “Balance azucarero colombiano Asocaña,” 2012.
- [11] B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, “Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 154, no. 2, pp. 155–162, Mar. 1999.
- [12] N. S. Suresh and S. Jayanti, “Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14648–14658, Nov. 2011.
- [13] V. M. Barragán, C. Ruíz-Bauzá, J. P. G. Villaluenga, and B. Seoane, “On the methanol–water electroosmotic transport in a Nafion membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 109–120, Jun. 2004.
- [14] DuPont, “DuPont™ Nafion®.” [Online]. Available: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/nafion.html. [Accessed: 08-Jul-2012].
- [15] A. Y. Leykin, O. a. Shkrebko, and M. R. Tarasevich, “Ethanol crossover through alkali-doped polybenzimidazole membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 86–89, Feb. 2009.

- [16] C. Li, G. Sun, S. Ren, J. Liu, Q. Wang, Z. Wu, H. Sun, and W. Jin, "Casting Nafion-sulfonated organosilica nano-composite membranes used in direct methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 50–57, Mar. 2006.
- [17] N. Deluca and Y. Elabd, "Nafion®/poly(vinyl alcohol) blends: Effect of composition and annealing temperature on transport properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 217–224, Oct. 2006.
- [18] Y. a. Elabd, E. Napadensky, J. M. Sloan, D. M. Crawford, and C. W. Walker, "Triblock copolymer ionomer membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 217, no. 1–2, pp. 227–242, Jun. 2003.
- [19] N. W. Deluca and Y. A. Elabd, "Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review," *J. Polym. Sci.*, vol. 44, no. December 2005, pp. 2201–2225, 2006.
- [20] V. Di Noto, M. Bettiol, F. Bassetto, N. Boaretto, E. Negro, S. Lavina, and F. Bertasi, "Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO₂ for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–13, Aug. 2011.
- [21] M. B. Satterfield, P. W. Majsztrik, H. Ota, J. A. Y. B. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Mechanical Properties of Nafion and Titania / Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 16, pp. 2327–2345, 2006.
- [22] R. Silva, S. Passerini, and a Pozio, "Solution-cast Nafion/montmorillonite composite membrane with low methanol permeability," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 13, pp. 2639–2645, Apr. 2005.
- [23] M. Sairam, M. Patil, R. Veerapur, S. Patil, and T. Aminabhavi, "Novel dense poly(vinyl alcohol)–TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures at 30°C☆," *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 95–102, Sep. 2006.
- [24] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications," in *Membrane Technology*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 2004.
- [25] R. E. Treybal and A. G. Rodríguez, *Operaciones de transferencia de masa*, 2nd ed. México: McGraw-Hill, 1988.
- [26] D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, and X. Li, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. Boca Raton, FL: Taylor and Francis Group, 2009, p. 446.
- [27] A. Moghieb, M. C. Correia, and L. McElwee-White, "Electrochemical oxidation of ethanol using Nafion electrodes modified with heterobimetallic catalysts," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 369, no. 1, pp. 159–164, Apr. 2011.
- [28] T. S. Zhao, C. Xu, R. Chen, and W. W. Yang, "Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 275–292, 2009.

- [29] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde, "Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell : measurements of the effective drag coefficient," vol. 101, pp. 117–125, 2001.
- [30] T. Tschinder, T. Schaffer, S. D. Fraser, and V. Hacker, "Electro-osmotic drag of methanol in proton exchange membranes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 6, pp. 711–716, Mar. 2007.
- [31] B. S. Pivovar, W. H. Smyrl, and E. L. Cussler, "Electro-osmosis in Nafion 117, Polystyrene Sulfonic Acid, and Polybenzimidazole," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 1, p. A53, 2005.
- [32] B. S. Pivovar, "An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes," *Polymer (Guildf)*., vol. 47, no. 11, pp. 4194–4202, May 2006.
- [33] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 22, pp. 7497–7508, Nov. 2006.
- [34] Y. S. Kim and B. S. Pivovar, "Chapter Four Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," in in *Advances in Fuel Cells*, vol. 1, K.-D. K. T.S. Zhao and T. Van Nguyen, Eds. Elsevier Science, 2007, pp. 187–234.
- [35] P. Mukoma, B. R. Jooste, and H. C. M. Vosloo, "A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations," *J. Memb. Sci.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 293–299, Nov. 2004.
- [36] D. F. Tiviño Bolaños, "Preparación y optimización del método de ensamble en caliente membrana - electrodos para miniceldas de etanol directo", Trabajo de grado, Ingeniería de Materiales, Universidad Del Valle, 2009.