



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Membranas de intercambio protónico a partir de polímeros derivados de furfural

POR

Pedro Nicolás Nicovani Hernández

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía

Teresita Graciela Marzioletti

Profesor de Comisión

Luis Felipe Montoya

Enero 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Pedro Nicolás Nicovani Hernández

© 2025 Pedro Nicolás Nicovani Hernández

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y a mi hermana por haberme apoyado incondicionalmente durante todo este proceso. Su motivación fue mi mayor impulso para seguir adelante.

También quiero agradecer profundamente a Pablo Cuello por haberme acompañado y ayudado a lo largo de la realización de este trabajo, a José Campos y a Gary Carillo por haberme prestado auxilio con el manejo del potenciómetro, y a Catalina Monardes por todo su apoyo y valiosos consejos brindados para el trabajo en el laboratorio.

Finalmente, extendiendo un cálido agradecimiento a mis profesores, ya que su guía y dedicación han sido fundamentales para mi desarrollo académico y formación profesional.

Resumen

Ante la necesidad de satisfacer la creciente demanda energética, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) se presentan como una alternativa interesante para la generación eficiente y limpia de energía en un amplio abanico de aplicaciones. Un componente esencial para el correcto funcionamiento de este tipo de equipos son las membranas de intercambio protónico (PEM), ya que permiten la migración de los protones requeridos para la transformación energética que tiene lugar en el sistema electroquímico de la celda.

Actualmente, las PEMFC emplean membranas basadas en politetrafluoroetileno sulfonado, como las fabricadas por Nafion™ o sus múltiples variantes. Sin embargo, estas membranas están asociadas a altos costos de fabricación y contaminación ambiental, lo que ha impulsado intentos de sustituirlas por alternativas renovables y menos costosas.

El furfural, una molécula obtenida de la biomasa lignocelulósica, se considera un material prometedor para la síntesis de nuevos polímeros biobasados que podrían reemplazar a las PEM actuales.

Este trabajo busca ahondar en la aplicación del furfural en este campo, razón por la que tiene como principal objetivo el desarrollo y caracterización de membranas de intercambio protónico elaboradas a partir de polímeros derivados de furfural. Esto se hizo por medio de la síntesis de PEM a partir de alcohol polivinílico (PVA), ácido sulfosuccínico (SSA) y furfural en composiciones variadas. La absorción de agua y la conductividad protónica de dichas membranas fueron medidas para determinar la contribución de cada componente sobre estas propiedades clave. Además, se analizaron las propiedades estructurales de las membranas mediante espectros FTIR e imágenes FESEM, mientras que su comportamiento térmico se estudió a través de análisis termogravimétrico.

Los resultados de este trabajo mostraron que las membranas de PVA/SSA/Furfural reticuladas presentaron absorciones de agua en un rango entre el 78 % y el 6 %, y conductividades protónicas que iban desde 0,72 mS/cm hasta los 3,08 mS/cm. Se observó que el furfural redujo significativamente la absorción de agua, aunque perjudicó ligeramente la conductividad protónica. Por su parte, un mayor contenido de SSA y altos porcentajes de absorción de agua mejoraron la conductividad protónica, pero se vio que un entrecruzamiento excesivo provocó una alta rigidez y rupturas en algunas membranas durante la humectación. Por su parte, el análisis FTIR confirmó la estructura propuesta para el polímero, las imágenes FESEM mostraron uniformidad superficial, y el análisis TGA situó las membranas de PVA/SSA/Furfural en un rango operacional de hasta aproximadamente 174 °C.

Abstract

Faced with the ever-growing demand for energy supply, proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) present themselves as an interesting alternative for efficient and clean energy generation in a wide range of fields. An essential component required for the proper functioning of this kind of equipment are the proton exchange membranes (PEM) as they allow the migration of the protons required for the energetic transformation that takes place in the cell's electrochemical system.

PEMFC technology currently employs membranes based on sulfonated polytetrafluoroethylene like those made by Nafion™ or its many offshoots. However, these kinds of membranes are linked to high production costs and environmental pollution, both issues that have kickstarted attempts to replace them with cheaper and more renewable alternatives.

Furfural, a molecule obtained from lignocellulosic biomass, is seen as a promising material for the synthesis of new biobased polymers that could replace the PEMs that are currently in use.

This work seeks to gain further insight into the application of furfural in this field by having as its main objective the development and characterization of proton exchange membranes made from polymers derived from furfural. This was achieved through the synthesis of proton exchange membranes made from polyvinyl alcohol (PVA), sulfosuccinic acid (SSA) and furfural in varied compositions. The water absorption and proton conductivity of said membranes were measured to determine the contributing factor of each component in these key properties. The structural properties of the membranes were also analyzed through FTIR spectra and FESEM images. Meanwhile, their thermic behavior was studied through thermogravimetric analysis.

The results of this work showed that thermally crosslinked PVA/SSA/Furfural membranes presented water absorptions between ranges of 78 % and 6 % and proton conductivities that went from 0,72 mS/cm to 3,08 mS/cm. Furfural was noted to significantly reduced water absorption in the membranes to the point of negatively impacting the proton conductivity to a lesser degree. Higher SSA content and high-water absorption percentages improved conductivity, but excessive crosslinking caused high rigidity and the rupture of membranes during humectation. Meanwhile FTIR analysis confirmed the proposed polymer structure and FESEM images showed surface uniformity. Finally, TGA analysis puts PVA/SSA/Furfural membranes in an operational range that goes up to around 174 °C.

Índice

Resumen	IV
Abstract.....	V
1.- Introducción.....	1
2.- Objetivos.....	5
3.- Materiales y métodos.....	6
3.1.- Materiales	6
3.2.- Procedimiento experimental	6
3.2.1.- Síntesis de las membranas	6
3.3.- Diseño experimental.....	8
3.4.- Caracterización de las membranas	10
3.4.1.- Absorción de Agua.....	10
3.4.2.- Conductividad protónica	11
3.4.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	13
3.4.4.- Análisis termogravimétrico (TGA)	14
3.4.5.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	14
4.- Resultados y discusión.....	16
4.1.- Síntesis de las membranas	16
4.2.- Absorción de agua	18
4.2.1.- Membranas no reticuladas	19
4.2.2.- Membranas reticuladas	20
4.3.- Conductividad protónica	23
4.3.1.- Espesores y humectación	23
4.3.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica	24
4.3.3.- Conductividades protónicas obtenidas.....	27
4.4.- Análisis estadístico	29
4.5.- Espectros FTIR	31
4.6.- Curvas de TGA.....	33
4.7.- Imágenes de FESEM.....	35
5.- Conclusiones.....	36
6.- Referencias.....	37
Anexos.....	40
Anexo 1: Procedimiento general para la síntesis de membranas	40

Anexo 2: Materiales y montaje empleados.....	41
Anexo 3: Ensayos preliminares	43
Anexo 4: Masa a verter y espesor de las membranas	45
Anexo 5: Protocolo para pruebas de conductividad protónica.....	46
Anexo 6: Resúmenes estadísticos para factores experimentales y variables de respuesta.	48
Anexo 7: Resultados de pruebas de absorción de agua	50
Anexo 8: Tratamiento estadístico para absorción de agua	53
Anexo 9: Membranas después de humectación previa a EIS.	59
Anexo 10: Resultados de las pruebas de conductividad protónica	60
Anexo 11: Tratamiento estadístico para conductividad protónica	70
Anexo 12: Espectros FTIR	76
Anexo 13: Gráficos de TGA	89

1.- Introducción

Actualmente, la humanidad enfrenta dos desafíos profundamente interrelacionados: satisfacer la creciente demanda energética y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) asociadas a la generación de energía. Tanto el consumo energético como las emisiones de GEI han aumentado de manera constante en los últimos años. Concretamente, el consumo energético incrementó de 12,62 gigatoneladas de petróleo equivalente en 2012 a 14,21 en 2021 (Yolcan, 2023). Asimismo, se reportó que las emisiones de dióxido de carbono del año 2023 superaron los valores registrados en años anteriores con un total de 37,4 gigatoneladas emitidas (IEA, 2024).

La búsqueda de alternativas renovables a los combustibles fósiles es considerada como la clave para lograr una generación de energía limpia y libre de contaminación (Ang *et al.*, 2022). De entre las alternativas existentes, el uso de celdas de combustible se presenta como una propuesta interesante debido a la gran eficiencia energética de estos aparatos (cercana al 60%) y a la reducida cantidad de residuos que generan (Fan *et al.*, 2021). A lo anterior se agrega el hecho de que estos equipos emplean combustibles que pueden obtenerse por medio de fuentes renovables como pueden serlo el hidrógeno verde o el metanol y etanol elaborados a partir de biomasa (Nanadegani y Sunden, 2023).

De entre los diferentes tipos de celdas de combustibles, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) sobresalen por ser compactas, modulares, operar a temperaturas relativamente bajas (alrededor de los 80 °C), y contar con el potencial de hallar múltiples usos en la industria, el transporte y en los domicilios (Shanbhag y Joshi, 2020).

El principio de operación de una PEMFC se basa en la oxidación del hidrógeno y la reducción oxígeno para generar electricidad, agua y calor. El hidrógeno gaseoso es alimentado al ánodo de la celda donde se disocia en protones (H^+) y electrones (e^-) mediante la acción de un catalizador, generalmente de platino. Los electrones liberados durante la oxidación del hidrógeno viajan a través de un circuito externo, generando una corriente eléctrica que puede ser aprovechada. Por su parte, los protones H^+ liberados durante la oxidación atraviesan una membrana de intercambio protónico (PEM), que actúa como un electrolito sólido para luego llegar al cátodo. En el cátodo, el oxígeno gaseoso obtenido del aire es reducido gracias los protones que migraron por la membrana y a los electrones provenientes del circuito externo para finalmente formar agua y liberar energía en forma de calor. Un diagrama general de una PEMFC puede verse en la **Figura 1-1**.

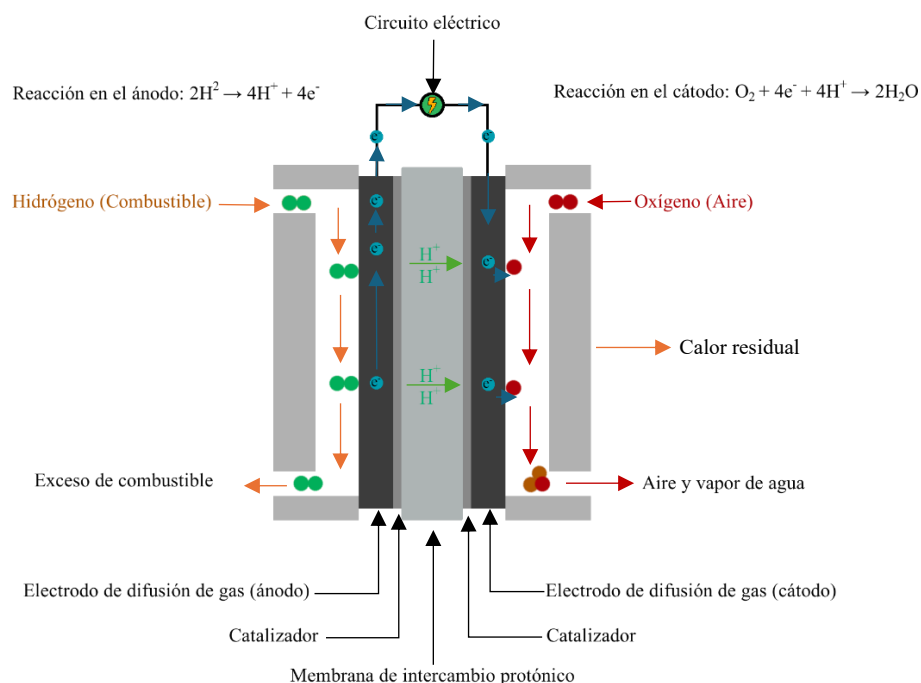


Figura 1-1: Esquema general de una PEMFC. Elaborado a partir del esquema presentado por Choe *et al.* (2007).

Las PEM empleadas actualmente en las PEMFC son mayoritariamente aquellas basadas en politetrafluoroetileno sulfonado como las Nafion™ y sus derivados. Estas proveen una alta conductividad protónica debido a la presencia de sus grupos sulfónicos, y una buena resistencia química y térmica por las propiedades de su esqueleto polimérico (Sazali *et al.*, 2020). Sin embargo, las membranas de este tipo no están exentas de complicaciones. Entre ellas se encuentran altos costos de fabricación (alrededor de 200 \$/cm²), problemas de permeabilidad frente a ciertos combustibles, y bajas significativas de la conductividad protónica tras alcanzarse temperaturas elevadas (más de 90°C) (Sedesheva *et al.*, 2016). Asimismo, se han registrado problemas medioambientales y de salud ligados a estos polímeros. Por ejemplo, se ha detectado la presencia de Nafion BP2 (un subproducto ligado a su fabricación) en cuerpos de agua, animales e incluso personas (Kotlarz *et al.*, 2020). Aunque de momento no hay estudios sobre sus efectos en la salud humana, se ha reportado que dicha sustancia provoca daños en los órganos de ciertos animales (Gui *et al.*, 2023).

Nuevos polímeros se han elaborado en las últimas décadas con el fin de reemplazar a las membranas basadas en politetrafluoroetileno sulfonado. Las polietercetonas (PEK), polietereercetona (PEEK), polisulfonas (PS), polieter sulfonas (PES), poliarileter sulfonas (PAES), polifenilquinoxalinas (PPQ) y poliamidas (PI), son algunos ejemplos de polímeros con los que se ha buscado elaborar membranas

con mejor conductividad y mejores propiedades químicas, térmicas y mecánicas (Sedesheva et al., 2016).

De forma paralela, se ha buscado elaborar membranas que no solo emulen o superen a las de politetrafluoroetileno sulfonado en sus propiedades, sino que también sean biodegradables. Lo anterior se ha intentado por medio de polímeros elaborados a partir de celulosa, quitosano, carragenano, alcohol polivinílico (PVA) o combinaciones de estos (Rosli *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2023). De entre estos compuestos, el PVA es de los más usados debido a su alta biodegradabilidad, ser eficiente en termino de costos, poseer buenas propiedades mecánicas y térmicas, una buena resistencia química, y una buena capacidad tanto para la formación de películas como para el entrecruzamiento químico (Madhuranthakam *et al.*, 2024).

Por medio del entrecruzamiento, copolimerización y mezcla del PVA con otras especies, se ha buscado obtener membranas que puedan compararse a las de tipo Nafion™ (Wong *et al.*, 2019). En particular, se busca que las membranas elaboradas posean conductividades protónicas altas para no afectar la eficiencia de la celda, y una absorción de agua adecuada para no comprometer su funcionamiento y estabilidad estructural, o acelerar su deterioro (Sedesheva *et al.*, 2016).

Por ejemplo, Maarouf *et al.* (2020) fabricaron membranas a partir de PVA, ácido sulfosuccínico (SSA), ácido silicotungstico y óxido de sílice. Dichas membranas presentaron una conductividad protónica de $6,72 \times 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente, un valor mucho más alto que los $5,9 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ del Nafion™ 112. Sin embargo, la absorción de agua por parte de estas membranas se hallaba próxima al 90 % a esas condiciones, un valor mucho más elevado que el 30% presentado por ese mismo modelo de Nafion™.

Otro caso interesante es el de Sánchez-Ballester *et al.* (2020) quienes elaboraron membranas de PVA sulfonadas con propano sulfona y entrecruzadas con óxido de grafeno y SSA. Aunque las membranas obtenidas no lograron igualar la conductividad protónica del Nafion™ 117 ($1,95 \times 10^{-3}$ S/cm a 30 °C contra 62×10^{-3} S/cm a 30 °C), sí presentaron una absorción de agua que se encontraba en un rango que iba desde el 32 % hasta el 44 %.

También se tiene el trabajo de Lyozova *et al.* (2021), quienes entrecruzaron secuencialmente PVA con furfural, ácido aminosulfónico y tetraethoxysilano. La membrana conformada por los cuatro compuestos superó al Nafion™ 115 en términos de conductividad protónica ($2,35 \times 10^{-2}$ S/cm a 90 °C contra $1,41 \times 10^{-2}$ S/cm a 60°C), aunque presentó una absorción de agua elevada (128,6 %). Por otro

lado, la membrana que ellos sintetizaron únicamente a través del entrecruzamiento de PVA y furfural no logró acercarse a la conductividad protónica del Nafion™ 115, pero si presentó una absorción de agua similar a temperatura ambiente (15 %).

Al considerar las propiedades clave para una PEM, la mejora reportada en la absorción de agua que aportó el furfural en el trabajo previamente mencionado hace que su uso en la elaboración de membranas de intercambio protónico sea particularmente interesante.

El furfural es un compuesto obtenido a partir de la hemicelulosa que ha demostrado un gran potencial en la elaboración de polímeros, tanto en su forma pura como a través de sus derivados (Lee *et al.*, 2019). No obstante, su aplicación en la síntesis de PEM ha sido poco explorada hasta el momento de la redacción de este informe.

Como molécula obtenida de la biomasa, el uso de furfural aumentaría el carácter renovable de las PEMFC. Por otro lado, el furfural puede ser utilizado para sintetizar compuestos comúnmente utilizados en el entrecruzamiento y sulfonación de las membranas, como es el caso del ácido sulfosuccínico (SSA), el cual se puede obtenerse a partir del ácido maleico derivado del furfural (Holub *et al.*, 2018). Además, la incorporación del furfural en la fabricación de PEMFC ofrecería una vía para revalorizar los residuos lignocelulósicos que son utilizados como materia prima para la extracción de este compuesto (Zhang *et al.*, 2017).

En la presente investigación se pretende ahondar en el posible uso del furfural en la elaboración de PEM para PEMFC. Para ello se planteó como objetivo general el desarrollar y caracterizar membranas de intercambio protónicos elaboradas a partir de polímeros derivados del furfural. De aquel objetivo principal se desprenden tres objetivos específicos que son sintetizar membranas a partir de PVA, SSA y furfural, estudiar los efectos de la composición de las membranas sobre la absorción de agua y la conductividad protónica, y estudiar las propiedades estructurales y térmicas de las membranas sintetizadas.

Se espera que este trabajo sirva para abrir el camino a futuras investigaciones que consigan el desarrollo de PEM sintetizadas partir de furfural que sean competitivas y comparables a las basadas en politetrafluoroetileno sulfonado como las Nafion™ y sus derivados.

2.- Objetivos

2.1.- Objetivo General: Desarrollar y caracterizar membranas de intercambio protónico elaboradas a partir de polímeros derivados de furfural.

2.2.- Objetivos Específicos

- Sintetizar a partir de PVA, SSA y furfural membranas de intercambio protónico y estudiar el efecto de su composición sobre la absorción de agua y la conductividad protónica.
- Estudiar las propiedades estructurales y térmicas de las membranas sintetizadas.

3.- Materiales y métodos

3.1.- Materiales

Las membranas se prepararon utilizando PVA, SSA (solución 70 wt %, Sigma-Aldrich), furfural (para síntesis, Merck) y ácido p-toluenosulfónico monohidratado (98,5 %, ACS, reagent, Sigma-Aldrich) como catalizador.

Para las pruebas de conductividad protónica se ocupó ácido sulfúrico para análisis (solución 95-98 wt %, Merck).

3.2.- Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se dividió en tres grandes etapas. Estas fueron la preparación de las membranas, la caracterización de las membranas previo al reticulado, y la caracterización de las membranas posterior al reticulado. El procedimiento es expuesto en forma gráfica en la **Figura 3-1**.

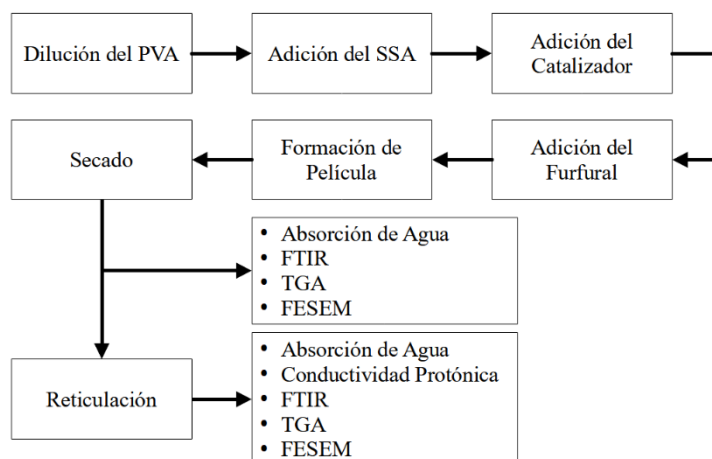


Figura 3-1: Esquema general del procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de las membranas de PVA/SSA/Furfural. Elaboración propia.

3.2.1.- Síntesis de las membranas

La preparación de las membranas se efectuó usando un montaje igual al descrito en la **Figura 3-2**. Este está conformado por un vaso de precipitado al cual se le introdujo un agitador de aspas de tipo cowles de 5 cm de diámetro de aspa a aspa, y que se hallaba parcialmente sumergido en un baño termostático de glicerina que operó a una temperatura constante de 80 °C. En el vaso se efectuó tanto la dilución del PVA como el entrecruzamiento de este último con el SSA y el furfural.

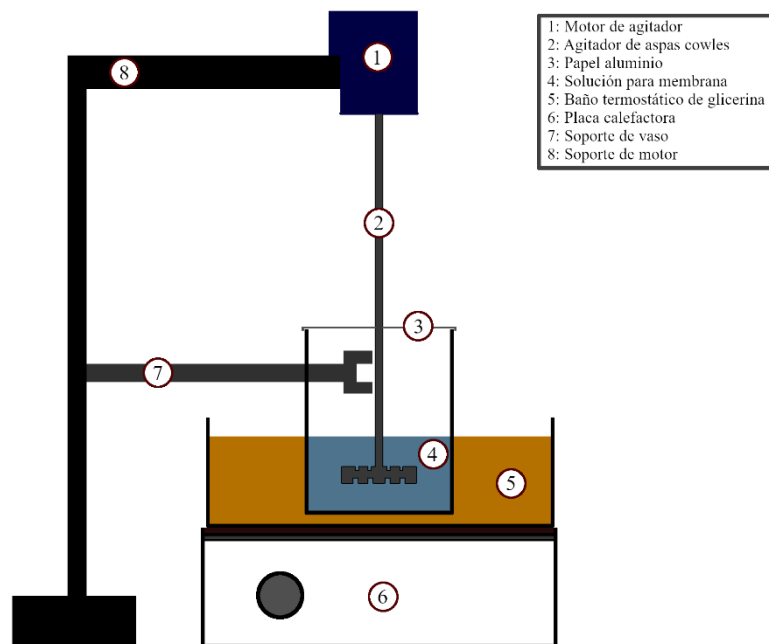


Figura 3-2: Esquema del sistema para la dilución del PVA y adición de los agentes entrecruzantes. Cada parte está identificada en la figura. Elaboración propia.

Se prepararon quince lotes de membranas de diferente composición. Las cantidades de los diferentes compuestos agregados para la síntesis se establecieron por medio del diseño experimental elegido. La información relativa al diseño experimental puede encontrarse en la **Sección 3.3**.

Pese a las diferencias en su composición, todas las membranas se sintetizaron bajo las mismas condiciones y siguiendo las mismas etapas. Dichas etapas incluyeron la dilución del PVA, la adición del SSA, la adición del furfural, la formación de la película y el secado y, para ciertos casos, el reticulado.

Para la dilución del PVA, se introdujeron 100 g de agua destilada en el vaso de precipitado antes de colocarlo dentro del baño termostático y luego se agregó una cantidad previamente masada de dicho material mientras el motor del agitador proveía una agitación mínima. Posteriormente, se cubrió la parte superior del vaso con papel aluminio para minimizar la pérdida de agua por evaporación, aunque dejando un espacio para la vara del agitador. La velocidad de agitación se elevó a 190 RPM luego de que todo el PVA fuese añadido con el fin de lograr una mezcla homogénea.

Después de transcurridas tres horas de agitación, se incorporó el SSA a la solución. La mezcla se mantuvo bajo las mismas condiciones otras tres horas para lograr el entrecruzamiento químico de ambas especies.

Transcurrido este tiempo, el vaso con la mezcla fue retirado del baño termostático y se dejó reposar unas 16 horas. Lo anterior se debió a que la dilución del PVA y la adición del SSA tomaban toda una jornada de trabajo y se optó por dejar la adición del furfural para la mañana del día siguiente.

Posteriormente, se agregó una cantidad previamente definida de catalizador a la mezcla y el vaso fue nuevamente colocado en el baño termostático. Se retomó la velocidad de agitación de 190 RPM y se añadió una el furfural. Luego, la mezcla se dejó bajo agitación durante unas ocho horas.

Terminado este periodo, se vertió el contenido del vaso en placas de Petri o de teflón. El acto de verter la solución se realizó en caliente para evitar que la mezcla se tornara demasiado viscosa e imposible de manipular. Durante el vertido, se utilizó una balanza para controlar la cantidad de mezcla depositada y lograr así un espesor dentro del rango deseado.

Las placas con solución fueron colocadas en un horno de secado GESTER (GT-D10, China) a 30°C por 16 horas y luego a 45°C por otras ocho horas para garantizar un secado óptimo.

Las películas obtenidas fueron removidas de las placas y se almacenaron entre dos laminas para termolaminar previamente desinfectadas con etanol. Para asegurar que las membranas tuvieran una superficie lisa, se optó por pasar las membranas intercaladas en las láminas por los rodillos de una máquina termolaminadora.

Tras esto se dividieron las membranas en dos grupos; aquellas que pasaron al proceso de reticulado, y aquellas que se mantuvieron sin reticular para la caracterización

Por su parte, el reticulado de las membranas se efectuó en el horno de secado durante 1 hora y a 110°C.

Un protocolo detallado del procedimiento seguido puede encontrarse en el **Anexo 1**. Imágenes del montaje y de los elementos utilizados para el montaje son presentados en el **Anexo 2**. La masa de mezcla que se aconseja verter en las placas dependiendo de la cantidad de PVA se señala en el **Anexo 3**.

3.3.- Diseño experimental

Con el objetivo de estudiar el impacto de cada componente sobre la conductividad protónica y la absorción de agua, se estableció el diseño experimental descrito en la **Tabla 3-1** por medio del software Statgraphics Centurion 19.

Tabla 3-1: Valores designados a los factores experimentales en cada ejecución del diseño experimental generado.

Ejecución	g PVA/ g Solución [%]	SSA:PVA	Masa de furfural [g]
1	7,5	0,3	5,26
2	5	0,2	5,26
3	10	0,2	5,26
4	5	0,4	5,26
5	10	0,4	5,26
6	5	0,3	4,26
7	10	0,3	4,26
8	7,5	0,3	5,26
9	5	0,3	6,26
10	10	0,3	6,26
11	7,5	0,2	4,26
12	7,5	0,4	4,26
13	7,5	0,2	6,26
14	7,5	0,4	6,26
15	7,5	0,3	5,26

Se generó una superficie de respuesta con dos variables de respuesta: la absorción de agua de las membranas reticuladas después de 24 horas y la conductividad protónica presentada por las membranas reticuladas. Asimismo, la superficie de respuesta consideró tres factores experimentales: El porcentaje másico de PVA en la solución diluida, la razón másica entre el PVA y el SSA, y la masa de furfural agregada.

El diseño generado sigue un modelo Box-Becken, ya que se priorizó un modelo que fuera poco costoso en términos de cantidad de ejecuciones y que no considerara valores extremos. Esta decisión se tomó en base a la reducida cantidad disponible de catalizador y a la sospecha de que concentraciones muy bajas o altas de los diferentes compuestos pudieran provocar la solubilización de las membranas o una viscosidad que imposibilitara la formación de películas, respectivamente.

El rango del porcentaje en peso de PVA en la solución inicial se definió a partir de los porcentajes usualmente empleados en la elaboración de este tipo de membranas. Valores más elevados que estos hacen imposible el trabajar con el material debido a la alta viscosidad.

El rango de las razones de PVA y SSA se definieron siguiendo las cantidades comúnmente empleadas en la literatura (Gomaa *et al.*, 2018; Tasarin *et al.*, 2021). Se priorizó un rango que incluyera las proporciones más altas para proveer la mayor cantidad de grupos conductores de protones.

Por su parte, el rango de la cantidad de furfural se definió a partir de los resultados de Lyozova *et al.* (2021) y los de los ensayos preliminares que se pueden encontrar en el **Anexo 3**. Se estableció que el valor central del rango de masa de furfural coincidiera con la cantidad de masa de PVA agregada para el valor mínimo del porcentaje de PVA en la solución inicial. No se trabajó de acuerdo con proporciones como se hizo con el SSA ya que la mezcla resultante se volvía demasiado viscosa. Lo anterior se pudo constatar durante las pruebas preliminares presentadas en el **Anexo 3**.

Por temas de disponibilidad de material, la cantidad de catalizador no se contempló como factor experimental. La cantidad empleada en cada caso siguió una razón de 1:5 con respecto a la masa de furfural, la misma usada por Lyozova *et al.* (2021).

3.4.- Caracterización de las membranas

En la siguiente sección se describen los métodos empleados para caracterizar las diferentes propiedades de interés de las membranas de PVA/SSA/Furfural.

3.4.1.- Absorción de Agua

La absorción de agua corresponde a una medición de la cantidad de agua que se aloja entre los espacios vacíos de la membrana. Esta se midió tanto para las membranas reticuladas como para las no reticuladas con el objetivo de evaluar su cambio entre ambos estados del polímero.

Se procedió cortando pedazos de membrana de un 2 cm de largo y 2 cm ancho por triplicado. Las muestras se secaron en un horno de secado GESTER (GT-D10, China) a 30 °C por 24 horas antes de efectuar las mediciones.

Las muestras secas fueron pesadas en una balanza analítica Shimadzu (AUX120, Japón) y se registró su peso seco inicial (m_1). Posteriormente, las muestras fueron sumergidas en agua destilada. Transcurrida una hora, las muestras fueron removidas del agua, se le removió la humedad superficial con papel absorbente y se volvió a registrar su peso (m_2). Tras esto, el trozo fue sumergido nuevamente y se repitió la misma medición después 24 horas.

Para cada caso, la absorción de agua se determinó mediante de la siguiente formula:

$$\Delta S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde m_1 es la masa inicial del trozo de membrana seca en gramos y m_2 es la masa del trozo de membrana humectada, también en gramos.

3.4.2.- Conductividad protónica

La medición de la conductividad protónica de las membranas reticuladas se llevó a cabo montando las membranas en una celda H de pruebas electroquímicas y mediante el uso de un potenciostato de Gamry Instruments (Interface 1010e, Estados Unidos).

Se siguió un procedimiento similar al empleado por Su *et al.* (2015), el cual consistió en calcular la conductividad protónica de cada membrana a partir de resistencias eléctricas medidas por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Previo a empezar, se midió el espesor de las membranas usando un medidor de micras Daroplo (HW300-MAX, China). Se reportó el promedio de las mediciones efectuadas a diez puntos de la superficie de cada membrana.

Tras esto, las membranas fueron humectadas por 24 horas en el electrolito de trabajo, el cual fue una solución de ácido sulfúrico al 0,5 M con el fin de replicar las condiciones ácidas de una celda de combustible (Xuan *et al.*, 2022).

Las membranas humectadas fueron montadas en la celda H y las dos cámaras de la celda fueron inundadas con el electrolito de trabajo hasta el mismo nivel. Hecho esto, se procedió a conectar la celda al potenciostato por medio de una configuración de tres electrodos como se describe en la **Figura 3-4**. Se emplearon electrodos de grafito para el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y un electrodo de plata/cloruro de plata para el electrodo de referencia.

Ya con el montaje armado, se fijó que el equipo registrara el espectro de impedancia en un rango de frecuencia de 1 MHz a 10 mHz, comenzando por la frecuencia más alta y tomando 10 puntos de muestreo por década de frecuencia. La amplitud de la señal aplicada en cada caso fue de 10 mV.

Acabada la medición, se extrajeron las resistencias requeridas para el cálculo de los gráficos Nyquist generados en el software Gamry Echem Analyst™. En este software también se empleó la relación de de Kramers-Kroning para verificar la confiabilidad de los datos obtenidos. Paralelamente, el espesor de las membranas se midió nuevamente siguiendo la misma metodología usada previo a la humectación, aunque no sin antes secar las películas con papel absorbente.

Finalmente, la conductividad protónica de las membranas se calculó por medio de la siguiente fórmula:

$$\sigma_m = \frac{L}{(R_m)A} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

- σ_m es la conductividad protónica de la membrana en S/cm
- R_m es la resistencia medida en Ω .
- L es el espesor de la membrana después de la prueba en cm.
- A es el área efectiva de la membrana en cm^2 (igual a $9,08 \text{ cm}^2$ en este caso)

Detalles del montaje realizado y un protocolo para el uso del potenciostato pueden encontrarse en el **Anexo 5**.

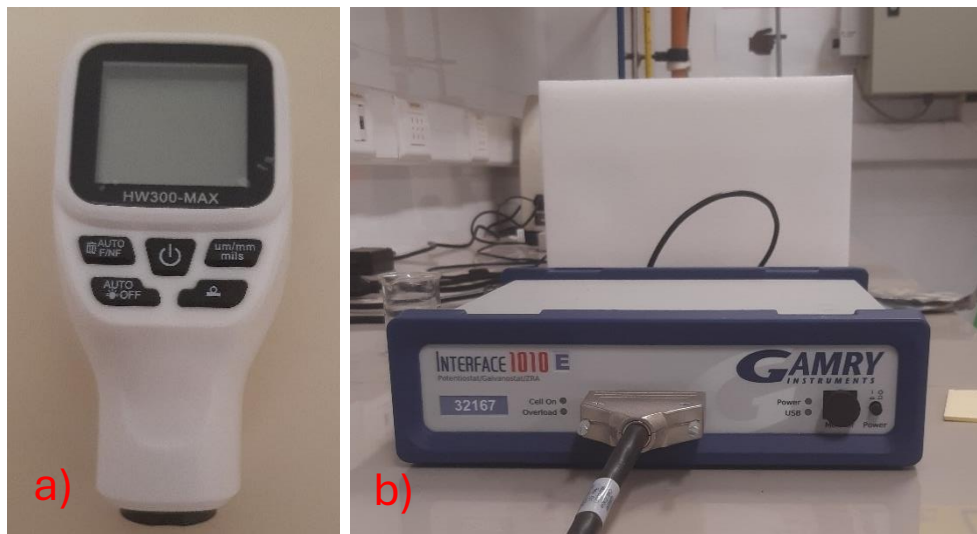


Figura 3-3: a) Medidor de micras Daroplo (HW300-MAX, China). b) Potenciostato de Gamry Instruments (Interface 1010e, Estados Unidos).

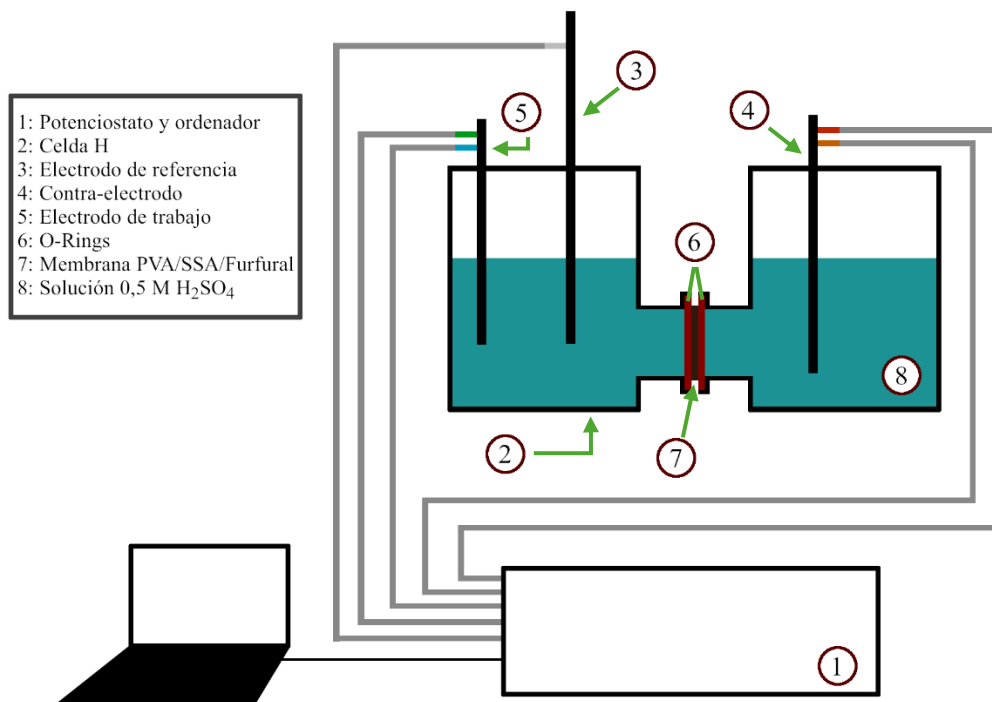


Figura 3-4: Esquema de montaje para espectroscopia de impedancia electroquímica. Elaboración propia.

3.4.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La estructura química y grupos funcionales de las membranas de PVA/SSA/Furfural antes y después del reticulado fueron analizados por medio de sus espectros FTIR. La obtención de los espectros se efectuó con un espectrómetro de Thermo Fisher Scientific (Nicolet iS5, Estados Unidos) el cual contaba con un accesorio de Specac (Ge ATR Quest, Reino Unido). Los espectros fueron barridos 64 veces entre los 4000 y 400 cm⁻¹, y con una resolución de 0,9 cm⁻¹. Las mediciones se efectuaron en una sala climatizada que era mantenida a una temperatura de 25 °C y que presentaba un 50% de humedad relativa.

Por su parte, la lectura y el análisis de los resultados obtenidos se efectuó con el software OMNIC de Thermo Fisher Scientific.



Figura 3-5: Espectrómetro de Thermo Fisher Scientific (Nicolet iS5, Estados Unidos).

3.4.4.- Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de un grupo selecto membranas de PVA/SSA/Furfural se estudió por medio de un análisis termogravimétrico. Las membranas seleccionadas fueron aquellas de las ejecuciones 1, 2, 7, 11 y 14. Se analizaron muestras tanto reticuladas, como no reticuladas.

El análisis se realizó usando un equipo NETZSCH (STA 409 PC/PG, Alemania). Se trabajó con muestras de no más de 5 mg, las cuales fueron sometidas a un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta los 700 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

3.4.5.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se estudió la morfología de una membrana reticulada y de una membrana no reticulada de una misma ejecución (la ejecución 14) por medio del empleo de un microscopio electrónico de barrido Zeiss (GeminiSEM 360, Alemania). Concretamente, se aplicó la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo a muestras de no más de 1 cm de largo por 1 cm de ancho. Esta técnica permite generar imágenes detalladas de la topografía de las muestras por medio de la reflexión de electrones dirigidos en un haz por lentes electromagnéticos.

Previo al análisis, las muestras fueron secadas por 24 horas a 35°C para eliminar cualquier traza de humedad que pudiera interferir con el análisis. También se les aplicó un recubrimiento de oro antes de efectuar el análisis para asegurar la conductividad eléctrica y minimizar los efectos de carga que podrían afectar la resolución de las imágenes.

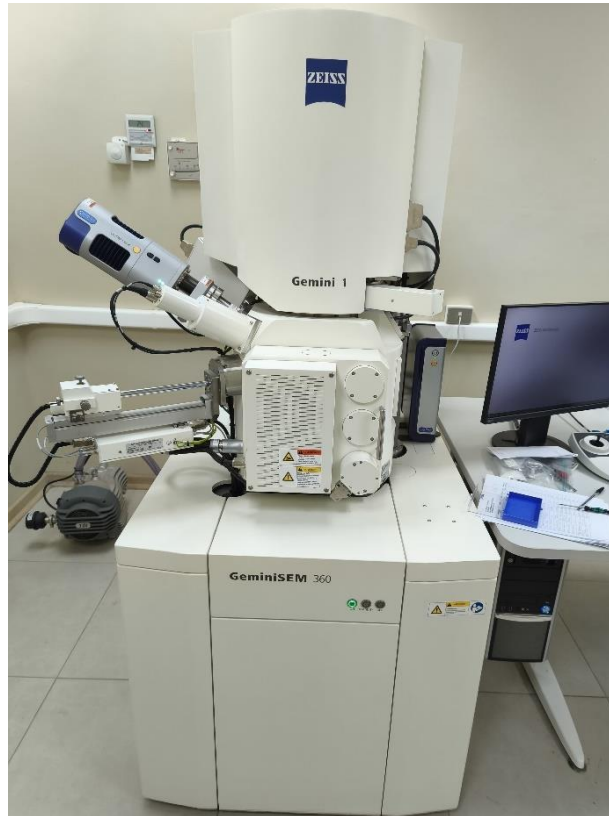


Figura 3-6: Microscopio electrónico de barrido Zeiss (GeminiSEM 360, Alemania).

4.- Resultados y discusión

En la siguiente sección se exponen y analizan los resultados relativos a las membranas, su elaboración, y las caracterizaciones efectuadas a cada una de ellas.

4.1.- Síntesis de las membranas

La síntesis de las membranas corresponde al proceso que va desde la dilución del PVA, hasta el secado y reticulado de las películas de PVA/SSA/Furfural.

Fue posible observar diferencias entre los diferentes lotes de membranas a partir del momento en el que se diluyó el PVA. En efecto, una primera observación fue que las mezclas con más PVA eran más espesas. Esto era esperable considerando la naturaleza de dicho material.

Más adelante, tras añadir el furfural a las mezclas, se constató un cambio en su tonalidad que fue mutando a lo largo del tiempo. Para todos los lotes, se observó que la mezcla mostró, en mayor o menor medida, un precipitado blanco se fue homogeneizando. Tras el homogenizado, la solución fue adoptando tonos amarillentos o parduzcos. Se destaca que las mezclas con más furfural se tornaban más opacas. Ya para el final del periodo de la reacción, las mezclas presentaban tonalidades opacas que iban desde un pardo claro a uno más oscuro. Imágenes de estos cambios pueden verse en la **Figura 4-1**.

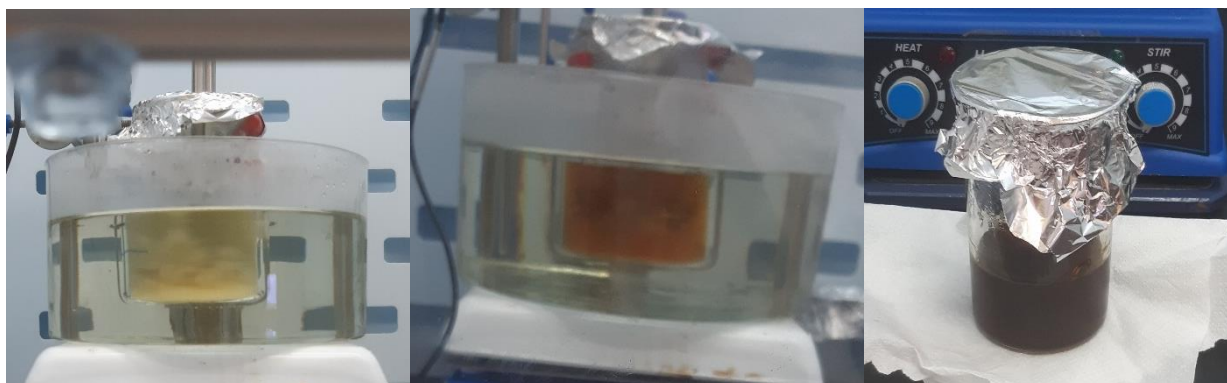


Figura 4-1: Cambios en la tonalidad de las mezclas a lo largo del periodo de reacción tras la adición del furfural.

Adicional al cambio de tonalidad, se constató que las mezclas presentaron un aumento en su viscosidad que hacía necesario verterlas rápidamente en las placas de Petri. También se apreció que la viscosidad iba aumentando a medida que la mezcla se enfriaba. Dicho aumento era más notorio en las mezclas con más PVA, y era aún más perceptible en aquellas que además tenían cantidades

importantes de furfural. Lo anterior era esperable al considerar que se produce una mayor interacción entre los compuestos y debido a la compactación de la estructura polimérica.

Se obtuvieron quince lotes de membranas, cada uno correspondiente a cada ejecución del diseño experimental. Cada lote contaba en promedio con cuatro membranas de 9 cm de diámetro sin considerar los bordes que se formaron por el contacto de la mezcla con las paredes de las placas.

Al igual que la mezcla con las que se formaron, las membranas obtenidas presentaron una coloración parduzca que iba desde un castaño claro y translúcido para las membranas con un menor contenido de furfural, hasta un marrón oscuro para aquellas con un mayor contenido de furfural.

Tras el proceso de reticulación, las membranas adoptaron una coloración oscura y opaca como se puede ver en la **Figura 4-2**. También se volvieron más rígidas y duras, hecho que coincide con lo observado para trabajos previos con PVA y SSA (Sánchez-Ballester *et al.*, 2020).

Al igual que previo al reticulado, las tonalidades de las membranas reticuladas variaron en función de su composición. No obstante, dicha variación fue menos significativa que en el caso anterior, y solo aquellas con una baja cantidad de elementos entrecruzantes presentaron una diferencia significativa en su aspecto, siendo estas más claras y translucidas que las demás. Este es particularmente el caso de las membranas de la ejecución 11.

Los cambios en la tonalidad observados son acordes a los reportados en la literatura para membranas de PVA/SSA y están asociados a la formación de nuevos enlaces por el entrecruzamiento térmico (Gomaa *et al.*, 2018). En efecto, esto se debe a que los nuevos enlaces modifican la estructura de las membranas y alteran como esta última interactúa con las ondas del espectro visible.

Además de lo ya mencionado, se constató un comportamiento singular en las membranas de la ejecución 9. Después del secado a 30°C durante 16 horas, estas membranas adoptaron una textura similar a la de un caucho como se puede apreciar en la **Figura 4-3 (a)** y parecían haber expulsado parte del agua hacia el exterior. Lo anterior recuerda lo visto en los ensayos preliminares expuestos en el **Anexo 3**. Luego, tras el secado a 45°C, estas membranas adoptaron un aspecto más parecido al presentado por las de los demás lotes, aunque conservaron una textura estriada. Lo anterior puede apreciarse en la **Figura 4-3 (b)**. Esta particularidad se asoció al hecho de que estas membranas pertenecen al único lote en el que la cantidad de furfural en la mezcla preparada superaba a la cantidad de PVA agregada en la solución inicial. Se teorizó que este hecho pudo haber dejado un exceso de

furfural que no reaccionó y que alteró la formación de la película, aunque no se tienen pruebas sólidas de esto.

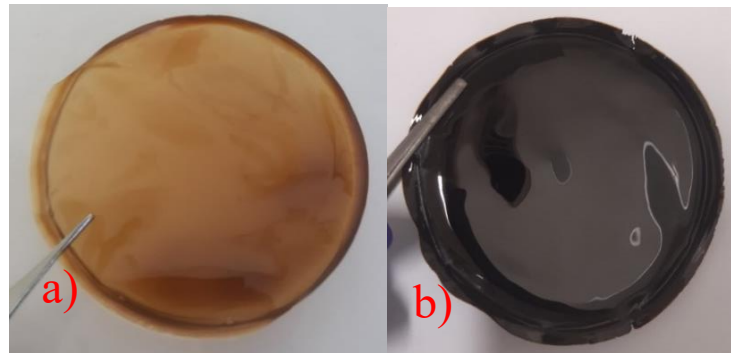


Figura 4-2: a) Membrana de la ejecución 14 no reticulada. b) Membrana de la ejecución 14 reticulada.



Figura 4-3: a) Membranas no reticuladas de la ejecución 9 luego del secado a 30°C por 16 horas. b) Comparación entre membrana no reticulada y membranas reticulada de la ejecución 9.

4.2.- Absorción de agua

La absorción de agua por parte de las membranas sintetizadas presentó variaciones significativas dependiendo de su estado y composición. Representaciones gráficas de estas mediciones pueden apreciarse en la **Figura 4-4** y **Figura 4-5** para las membranas no reticuladas y las membranas reticuladas, respectivamente. La totalidad de los resultados obtenidos puede encontrarse en el **Anexo 7**.

Al comparar las membranas reticuladas con las no reticuladas, se constató que las no reticuladas alojaban dentro de sus estructuras una mayor cantidad de agua que sus contrapartes reticuladas. En efecto, se puede observar que mientras los valores de absorción de agua de las membranas no reticuladas se encontraban entre los 168 % y 332 %, aquellos presentados por las membranas reticuladas iban desde el 6 % hasta el 78 %.

Lo anterior se explica por la alta disponibilidad de grupos hidroxilos ($-OH$) previo al entrecruzamiento térmico que se produce con el reticulado (Gomaa *et al.*, 2018). Al tratarse de grupos hidrofílicos, la presencia de los grupos hidroxilos incentiva el ingreso y la retención de agua dentro de la estructura del polímero.

Asimismo, la dramática disminución de la absorción de agua observada representa un resultado positivo para la aplicación final de estas membranas ya que las aproxima a los valores presentados por las membranas comerciales.

4.2.1.- Membranas no reticuladas

Dentro del grupo de las membranas no reticuladas, se observó que las membranas con un mayor contenido de PVA eran aquellas que absorbían más agua. Este es particularmente el caso de las ejecuciones 5 y 7. Ambas ejecuciones contaban con 10 % wt de PVA en la solución inicial, y sobresalen por presentar los valores más altos, siendo estos de 332 % para la ejecución 7, y de 302 % para la ejecución 5. Del otro lado del espectro, se tiene que las membranas con menor cantidad PVA son las que absorbieron menos agua. Esto puede verse en las membranas de las ejecuciones 9 y 2, las cuales presentaban la menor absorción de agua con valores del 168 % y del 169 %, respectivamente.

El que las membranas con alto contenido de PVA absorban más agua también se explica por la disponibilidad de grupos hidroxilos ya que, con una mayor cantidad de PVA, mayor será la cantidad de cadenas con grupos hidroxilos disponibles. No obstante, además del impacto de los grupos hidroxilos, no se puede despreciar el efecto que tienen los agentes entrecruzantes sobre la absorción de agua en estas membranas.

En efecto, se sabe que el SSA tiende a reducir la absorción de agua en bajas cantidades ya que sus grupos carboxílicos ($-COOH$) reaccionan con los grupos hidroxilos del PVA para formar enlaces en la forma de grupos éter ($C-O-C$) (Gomaa *et al.*, 2018). Sin embargo, en mayores cantidades (más del 15 % wt de la membrana), el SSA hace que la absorción de agua incremente. Lo anterior se debe a la naturaleza hidrofílica de los grupos sulfónicos del SSA ($-SO_3H$) (Rynkowska *et al.*, 2019). Por otra parte, la acetilación que se produce entre el furfural y el PVA ayuda a ocupar grupos hidroxilos, lo que a su vez ayuda a reducir la afinidad del polímero con el agua (Lyzova *et al.*, 2021).

Pruebas de los efectos del SSA pueden verse entre las membranas de las ejecuciones 11 y 12. Las membranas de estos dos lotes se asemejaban en términos de sus cantidades de PVA y furfural, pero

distaban en sus cantidades de SSA. Se distingue que la membrana de la ejecución 12, la cual contaba con una razón SSA:PVA igual a 2:5, presentó una absorción de agua del 251 %. Mientras tanto, aquella de la ejecución 11 presentó una absorción de agua del 194 % al mismo tiempo que poseía SSA en una razón de 1:5 con respecto al PVA.

Por su parte, el impacto del furfural pudo verse al comparar los valores de absorción de agua presentados por las ejecuciones 11 y 13. Las membranas de ambas ejecuciones contaban con la misma cantidad de PVA y la misma razón PVA:SSA, pero se diferenciaban por sus cantidades de furfural. La membrana de la ejecución 11 se sintetizó con la cantidad mínima de furfural y, como ya se mencionó, presentó una absorción de agua del 194 %. Mientras tanto, la membrana de la ejecución 13, la cual se sintetizó con la cantidad máxima de furfural, presentó un valor menor de 173 %.

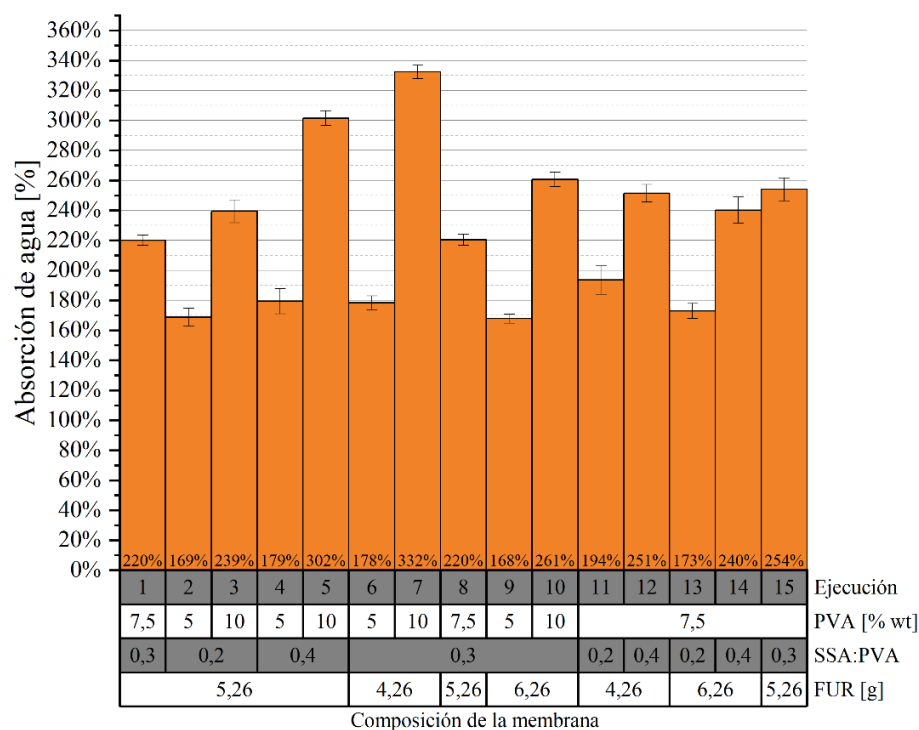


Figura 4-4: Absorción de agua de membranas no reticuladas después de 24 horas de inmersión en agua destilada.

4.2.2.- Membranas reticuladas

Para el caso de las membranas reticuladas, se vuelve a resaltar el hecho de que sus valores de absorción de agua eran inferiores comparados a los presentado por las no reticuladas. Asimismo, se destaca el hecho de que esta reducción varió considerablemente entre los diferentes lotes.

Esto último se atribuyó a un impacto más notorio por parte de los elementos entrecruzantes, el cual a su vez se debió a la reducción de los grupos hidroxilos presentes en la estructura de las membranas por efecto del entrecruzamiento térmico.

Se observó que las membranas que presentaban los valores más elevados de absorción de agua eran aquellas de las ejecuciones 10 y 11 con valores del 78 % y del 76 %, respectivamente.

La ejecución 10 se caracteriza por contar con un alto contenido de PVA (10 % wt en la solución inicial), una razón intermedia de SSA con respecto al PVA (3:10) y la cantidad máxima de furfural. De este caso se desprende que furfural no fue capaz de ocupar los suficientes grupos hidroxilos para reducir la absorción de agua. Lo anterior puede deberse al bajo rendimiento reportado para la acetilación del PVA con furfural usando ácido p-toluenosulfónico como catalizador, el cual es de un 50 % cuando se usa agua como solvente (Smirnov *et al.*, 2018). Tampoco se descarta la posibilidad de que la rigidez y el tamaño de la molécula de furfural hayan jugado un rol en esto, aunque no se cuenta con suficiente información al respecto.

La situación de la ejecución 11 es un caso exacerbado de lo visto en la ejecución 10 debido a la baja cantidad de SSA y furfural. Las membranas de este lote no absorbían tanta agua como las del lote 10 tan solo por el hecho de no tener tanto PVA (un 7,5 % wt en la solución inicial en lugar de un 10%) y, por ende, menos grupos hidroxilos.

Otro caso interesante para analizar es el de la ejecución 12, en especial si se le compara con el de la ejecución 11. Para las membranas no reticuladas, se observó que aquellas de la ejecución 12 absorbían menos agua que las de la ejecución 11, pero para las reticuladas se observa lo contrario. Aquí las membranas del lote 12 presentaban una absorción de agua del 54% pese a que tenían más SSA que las de la ejecución 11 y poseían cantidades iguales de PVA y furfural. Esta particularidad tiene su explicación en la cantidad de SSA, la cual es de alrededor del 15 % wt con respecto a la masa total de membrana, lo que coincide con el porcentaje limite reportado en el cual el SSA no contribuye a aumentar la afinidad con el agua si no que la reduce (Gomaa *et al.*, 2018). Pese a esto, la absorción de agua presentada por las membranas de la ejecución 12 sigue siendo elevada si se le compara con el promedio de los lotes.

Otro caso inusual es el de la ejecución 15. Una de las tres ejecuciones que se hicieron por triplicado, esta ejecución debió presentar una absorción de agua similar a la de las ejecuciones 1 y 8. No obstante, esta presentó un valor del 65 %, el cual es mucho más elevado que los valores intermedios de 29 % y

26 % presentados por las ejecuciones 1 y 8, respectivamente. Esta discrepancia se asoció al hecho de que el de procedimiento de preparación de las membranas pudo haber dado a lugar anomalías que, de momento, no han podido ser identificadas.

Como último caso a destacar se tiene lo visto en la ejecución 2. Las membranas de esta ejecución presentaron la menor absorción de agua con un valor del 6 %. Dicho fenómeno se atribuyó a la baja cantidad de PVA que presentaban estas membranas (5 % wt en la solución inicial), su bajo contenido de SSA y su alto contenido en furfural, el cual estaba en una proporción de 1:1 con respecto al PVA.

A modo de resumen, quedó en evidencia que el entrecruzamiento redujo sustancialmente la absorción de agua por parte de las películas de PVA/SSA/Furfural, lo que lo vuelve indispensable para el uso de estas membranas en celdas de combustible. Igualmente, se observó que la cantidad y el tipo de elementos entrecruzantes juega un rol importante en determinar el nivel de absorción de agua, tanto por su acción de ocupar los grupos hidroxilos presentes en el PVA, como por las propiedades hidrofílicas que pueden presentar como es el caso para el SSA.

Por último, también se constató que irregularidades en la estructura de las membranas podrían tener un impacto en la absorción de agua como se vio a través de la discrepancia entre los resultados de las ejecuciones 1,5 y 8.

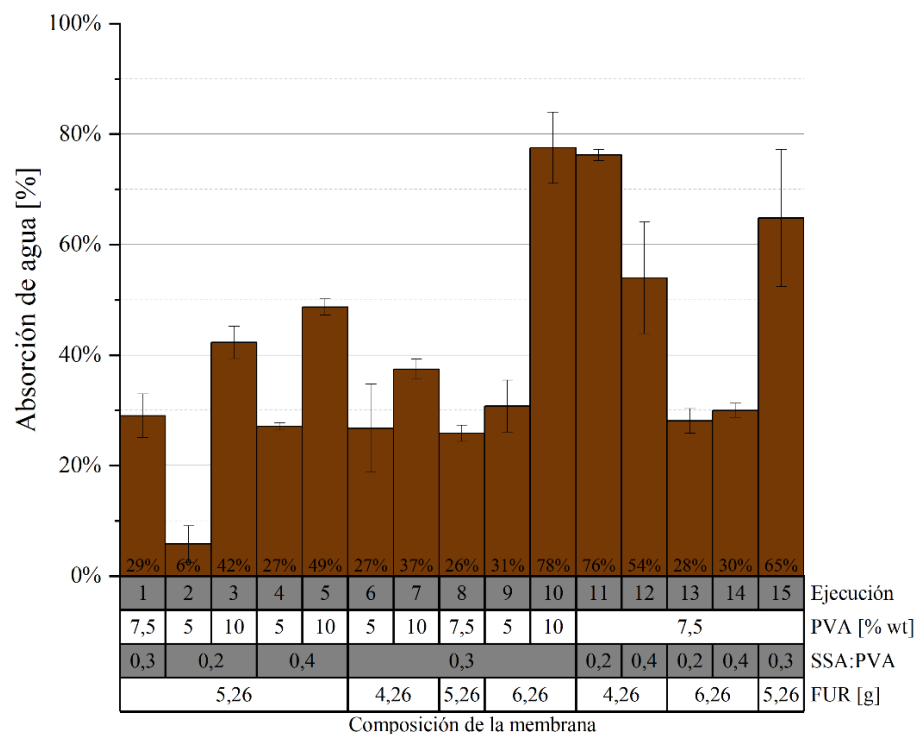


Figura 4-5: Absorción de agua de membranas reticuladas después de 24 horas de inmersión en agua destilada.

4.3.- Conductividad protónica

4.3.1.- Espesores y humectación

El espesor de las membranas sintetizadas fue medido antes de la humectación necesaria para la realización de las EIS y después de la realización de cada prueba. Los resultados de ambas mediciones pueden verse en la **Tabla 4-1**.

Tabla 4-1: Espesores presentados por las membranas reticuladas antes y después de la EIS. Las casillas marcadas con un “-” indican que el espesor no se volvió a medir ya que la membrana no resistió la humectación.

N° de Ejecución	Previo a la prueba		Después de la prueba		
	Espesor [μm]	Error asociado [μm]	Espesor [μm]	Error asociado [μm]	Hinchamiento [%]
1	199	7	205	7	3
2	162	6	168	6	4
3	262	9	266	9	2
4	162	6	-	-	-
5	260	9	-	-	-
6	197	7	-	-	-
7	195	7	224	8	15
8	232	8	265	9	14
9	209	7	225	8	8
10	298	10	-	-	-
11	227	8	257	9	13
12	199	7	240	8	21
13	170	6	194	7	14
14	288	10	-	-	-
15	207	7	254	9	23

Con respecto a la humectación de las membranas, esta se destacó por el hecho de que algunas membranas no la resistieron y, por ende, no pudieron ser sometidas a la EIS.

Las membranas que no resistieron la humectación fueron, en la mayoría de los casos, membranas con la máxima proporción de SSA. Este es el caso de las membranas de las ejecuciones 4, 5 y 14. Excepciones a esta regla son las membranas de las ejecuciones 6 y 10, las cuales fueron sintetizadas con la proporción intermedia de SSA. No obstante, la membrana de la ejecución 6 poseía la cantidad mínima de PVA, y la membrana de la ejecución 10 tenía la cantidad máxima de furfural. Las demás membranas solo presentaron un deterioro leve de sus bordes.

El deterioro observado se atribuyó principalmente a la elevada rigidez de la estructura de las membranas por efecto de los elementos entrecruzantes y a los cambios bruscos inducidos por la humectación.

Los argumentos que respaldan este razonamiento son los siguientes:

En primer lugar, las membranas hechas a partir de PVA se destacan por su buena resistencia química (Madhuranthakam *et al.*, 2024), lo que descartaría el efecto químico de la solución de trabajo.

En segundo lugar, las membranas no se solubilizaron en la solución, solo presentaron roturas, se arrugaron y/o se quebraron en pequeños pedazos a los pocos minutos de humectarse. Igualmente se destaca que el desprendimiento de pequeños trozos de membranas también se observó durante las pruebas de absorción de agua para las membranas de los lotes afectados.

Por último, se sabe de trabajos anteriores que el SSA empeora las propiedades mecánicas de las membranas si se agrega en grandes proporciones, esto debido a la mayor rigidez que acompaña la formación de los nuevos enlaces con el entrecruzamiento (Sánchez-Ballester *et al.*, 2020).

No hay literatura al respecto del impacto del furfural en las propiedades mecánicas, pero se puede inferir del caso de la ejecución 2 que su impacto no es tan significativo como el del SSA.

Dicho esto, las membranas que no resistieron la humectación fueron catalogadas como no aptas para ser empleadas en una PEMFC debido a que sus estructuras no resistirían las condiciones de trabajo de una celda de combustible de este tipo (Madhuranthakam *et al.*, 2024).

4.3.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica

La prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica permitió determinar la resistencia del sistema a partir de los gráficos de Nyquist generados al final de cada medición. Las resistencias

obtenidas se utilizaron más adelante para calcular la conductividad protónica asociada a cada membrana. Los valores de las resistencias medidos fueron reportados en la **Tabla 4-2**.

Junto a las resistencias, también se reportaron los valores asociados a la calidad del ajuste de Kramers-Kronig efectuado con el software Gamry Echem Analyst™ para cada gráfico generado. Estos valores corresponden a un indicador de la confiabilidad de los resultados obtenidos, donde los valores más cercanos a cero señalan resultados más próximos a la idealidad.

Tabla 4-2: Resistencias obtenidas en pruebas de EIS y valores asociados a la calidad del ajuste de Kramers-Kronig para cada ejecución.

N° de Ejecución	Composición de la membrana	Resistencia del sistema [ohm]	Calidad del ajuste de Kramers - Kronig
1	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 5,26 g	2,155	7,40E-04
2	PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 5,26 g	2,582	7,03E-02
3	PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 5,26 g	1,797	5,96E-04
7	PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 4,26 g	2,381	4,63E-03
8	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 5,26 g	2,755	2,87E-03
9	PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 6,26 g	1,711	8,75E-04
11	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 4,26 g	1,608	9,41E-04
12	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,4; FUR = 4,26 g	1,749	5,25E-04
13	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 6,26 g	1,732	6,10E-04
15	PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 5,26 g	1,706	5,64E-04

De los gráficos de Nyquist también se extrajo información sobre el comportamiento eléctrico del sistema. Precisamente, estos describieron la impedancia del sistema en su componente real y su componente imaginario para las diferentes frecuencias del espectro analizado. En la **Figura 4-6** se presentan los gráficos de Nyquist más representativos que se obtuvieron. La totalidad de los gráficos Nyquist obtenidos y sus gráficos de Bode asociados pueden encontrarse en el **Anexo 10**.

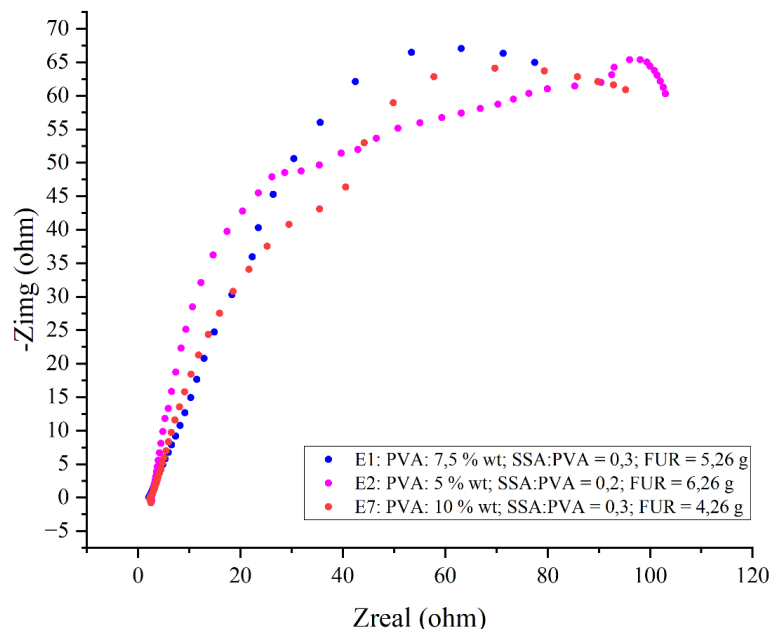


Figura 4-6: Comparación de gráficos de Nyquist de las ejecuciones 1, 2 y 7. Estos fueron considerados como los más representativos.

Los gráficos de Nyquist obtenidos para las ejecuciones 1, 3, 9, 11, 12, 13 y 15 presentaron comportamientos similares entre ellos. Su comportamiento es acorde al previamente reportado en membranas hechas a partir de PVA y SSA (Tomas *et al.*, 2019). Las curvas presentadas por cada uno de estos casos describen un comportamiento capacitivo por parte del sistema, el cual es típico para altas frecuencias.

Por su parte, los gráficos de Nyquist de las ejecuciones 7 y 8 también presentaron un comportamiento capacitivo. Sin embargo, en estos dos casos se observó un salto desde el máximo inicial el cual fue seguido por la aparición de un nuevo arco o semicírculo. Este cambio de pendiente se presentó para una resistencia real de alrededor de 40 ohm para la ejecución 7 y para una resistencia real de 35 ohm para la ejecución 8. El comportamiento observado en estos casos suele atribuirse a la heterogeneidad del material y al hecho de que regiones con propiedades o procesos eléctricos distintos contribuyan de forma independiente a la impedancia total del sistema (Laschuk *et al.*, 2021).

Mientras tanto, el gráfico de Nyquist de la ejecución 2 mostró un comportamiento marcado por un declive de la impedancia imaginaria y por la aparición de un semicírculo al final de la curva, región que a su vez coincide con la región de bajas frecuencias. Nuevamente, el nuevo semicírculo observado puede atribuirse a diferencias en la composición del material, aunque otro factor que debe ser considerado para justificar el comportamiento anormal de la curva es la absorción de agua de la

membrana. En efecto, se recuerda que las membranas de la ejecución 2 presentaron la menor absorción de agua de entre todos los lotes con un valor del 6 %. Por otro lado, se ha reportado que una baja absorción de agua en polímeros puede traducirse en una reducción de su capacitancia (Policastro *et al.*, 2023), lo que finalmente explicaría la particularidad observada en la curva.

El comportamiento anormal por parte de las ejecuciones 2, 7 y 8 también se ve reflejado en el hecho de que estas ejecuciones presentaron los peores ajustes por medio del arreglo de Kramers-Kroning como se puede apreciar en la **Tabla 4-2**. Lo anterior delata tanto la falta de idealidad en las membranas de estas ejecuciones, como las posibles irregularidades que pudiesen presentar sus estructuras.

4.3.3.- Conductividades protónicas obtenidas

Las conductividades protónicas calculadas para las ejecuciones que resistieron la humectación se reportaron en la **Figura 4-7**.

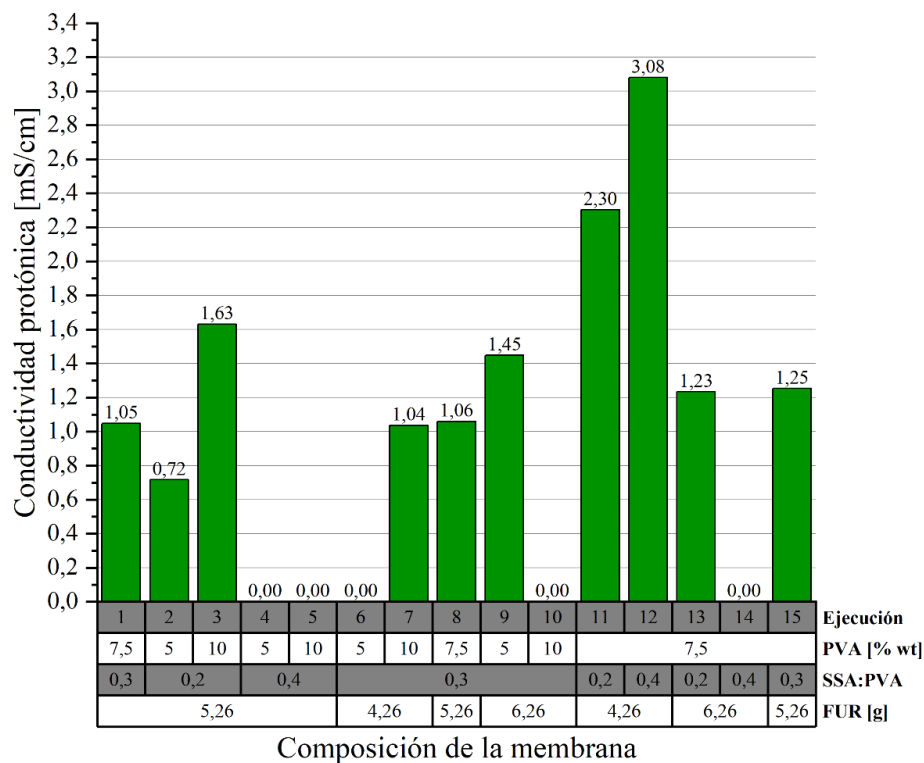


Figura 4-7: Conductividad protónica de las membranas calculadas tras la EIS. Las ejecuciones que no presentan barras con valores corresponden a aquellas donde la membrana no resistió la humectación con la solución de trabajo.

Se observó que la conductividad protónica más alta fue presentada por la membrana de la ejecución 12 con 3,08 mS/cm. A esta le siguieron las membranas de las ejecuciones 11, 3 y 9, las cuales presentaron valores de 2,30 mS/cm, 1,63 mS/cm y 1,45 mS/cm, respectivamente. Asimismo, se obtuvo una serie de valores intermedios que iban desde los 1,04 mS/cm hasta los 1,25 mS/cm para las ejecuciones 1, 7, 8, 13 y 15. Finalmente, la conductividad protónica más baja fue aquella asociada a la ejecución 2, la cual fue de 0,72 mS/cm.

Los valores obtenidos están lejos de los presentados por las membranas comerciales como la NafiónTM 117, los cuales rondan los 62 mS/cm a 30 °C, pero si se encuentran próximos a los observados en membranas sintetizadas con PVA y SSA a esta misma temperatura (Sánchez-Ballester *et al.*, 2020)

Otra observación que se desprende de los valores obtenidos es que la conductividad protónica guarda una relación con la composición de las membranas y con la absorción de agua previamente medida.

Se observa que la membrana con el mayor valor de conductividad protónica corresponde a aquella sintetizada con la mayor cantidad de SSA y que, además, presentó una elevada absorción de agua post-reticulado (54 %).

Esto es coherente con el hecho de que el SSA incrementa la conductividad protónica en este tipo de membranas, gracias a la presencia de sus grupos sulfónicos (Sánchez-Ballester *et al.*, 2020). Además, está bien documentado que una mayor absorción de agua favorece la conductividad protónica (Gomaa *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023)

No obstante, se destaca que la cantidad de SSA incorporada en las membranas es más determinante que la absorción de agua en lo que se refiere a definir la conductividad protónica. Esto puede observarse al comparar las membranas de las ejecuciones 12 y 11. En efecto, ambas contienen cantidades similares de PVA, pero difieren en sus proporciones de SSA y en sus valores de conductividad protónica. La ejecución 11, que presenta la proporción más baja de SSA, también exhibe una conductividad significativamente inferior, esto pese a contar con la absorción de agua más alta de entre todas las muestras reticuladas (78 %). Por el contrario, la ejecución 12, que se sintetizó con la proporción más alta de SSA, alcanza la mayor conductividad protónica.

Con respecto al efecto del furfural sobre la conductividad protónica, se observa a primera vista que este la perjudica. En efecto, al comparar las ejecuciones 13 y 11, las cuales son idénticas en lo que a cantidades de PVA y proporción de SSA se refiere, se constata que la ejecución que posee más furfural

presenta una menor conductividad protónica. Si se examina la absorción de agua por parte de la membrana de la ejecución 13, se puede ver que esta también es inferior a la presentada por la membrana de la ejecución 11 (28 % contra 78 %). Por ende, se puede inferir que el furfural reduce la conductividad protónica al disminuir la absorción de agua presentada por las membranas.

Considerando lo anterior, era de esperarse que la membrana de la ejecución 2, aquella que presentó la absorción de agua más baja después del reticulado (6 %), sea también la membrana con la conductividad protónica más baja.

A modo de resumen, se observó que la conductividad protónica de las membranas se vio beneficiada por a una proporción elevada de SSA y una alta absorción de agua, ambos aspectos ya de por sí profundamente ligados por efecto de la alta afinidad de los grupos sulfónicos con el agua.

Asimismo, se pudo constatar que el furfural tiene un impacto negativo en la conductividad protónica debido a su capacidad de reducir la absorción de agua de las membranas.

No obstante, se recuerda que una PEM no solo requiere de una conductividad protónica alta, sino que también requiere de una absorción de agua apropiada y que no comprometa el funcionamiento de la PEMFC por efecto de propiedades mecánicas desfavorables (Sedesheva *et al.*, 2016).

Para lograr una membrana competitiva y eficiente, se deberá llegar a un compromiso entre ambas propiedades por medio una composición óptima de la membrana o incluso por medio de la adición de nuevos elementos que puedan ayudar a mejorar alguna de las propiedades sin comprometer demasiado a la otra, o a otras no consideradas en este trabajo como pueden serlo las propiedades mecánicas.

4.4.- Análisis estadístico

Se empleó el software Statgraphics Centurion 19 para realizar un tratamiento estadístico de los datos asociados a la absorción de agua después de 24 horas de inmersión y a la conductividad protónica presentadas por las membranas reticuladas.

Como tratamiento inicial, se verificó que tanto datos asociados a los factores experimentales, como a las variables de respuesta estuvieran en una distribución normal y no se invalidaran los procedimientos estadísticos aplicados más adelante. Este análisis puede encontrarse en el **Anexo 6**.

El tratamiento efectuado también consideró a un análisis de varianza (ANOVA), el cual entregó información sobre la relación existente entre las variables dependientes (la absorción de agua o la

conductividad protónica) y las variables independientes (el porcentaje inicial de PVA, la razón PVA/SSA y la cantidad de furfural).

La totalidad del análisis junto con las tablas de múltiples rangos y gráficos de medias y medianas para cada variable independiente pueden encontrarse en el **Anexo 8** para la absorción de agua y en el **Anexo 11** para la conductividad protónica.

Los resultados del ANOVA señalaron que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de absorción de agua entre un nivel de PVA y otro, entre un nivel de SSA y otro, y entre un nivel de furfural y otro, esto con un nivel del 5% de significación en cada caso.

La misma situación se presentó para la conductividad protónica de las membranas reticuladas.

Lo anterior no invalida completamente los resultados y observaciones previamente hechas. En efecto, la relativa robustez del diseño experimental queda en evidencia por la reproducibilidad entre dos de las tres ejecuciones hechas por triplicado. Sin embargo, este contexto complica el establecer conclusiones sólidas sobre la influencia de las variables independientes en la absorción de agua y la conductividad protónica de las membranas.

La falta de significancia estadística puede deberse a diversos factores, entre los que se incluyen un tamaño de muestras insuficiente o rangos de los factores experimentales demasiado pequeños y que no muestran diferencias lo suficientemente significativas. A lo anterior se suma el ruido que pudo haber en las mediciones debido a defectos intrínsecos a las membranas como pueden ser irregularidades físicas dentro de su estructura que produzcan desviaciones con respecto a su composición teórica.

Por ende, se recomienda que, para futuros trabajos, se opte por efectuar un diseño experimental que considere un mayor número de ejecuciones y cuyos factores experimentales cuenten con rangos más amplios. Para lo relativo a la estructura de las membranas, se sugiere buscar métodos para perfeccionar el método de síntesis y así lograr una buena homogeneidad en el polímero.

4.5.- Espectros FTIR

Los espectros FTIR de las membranas sintetizadas fueron estudiado para confirmar la estructura propuesta para el polímero. Dicha estructura es presentada en la **Figura 4-8**.

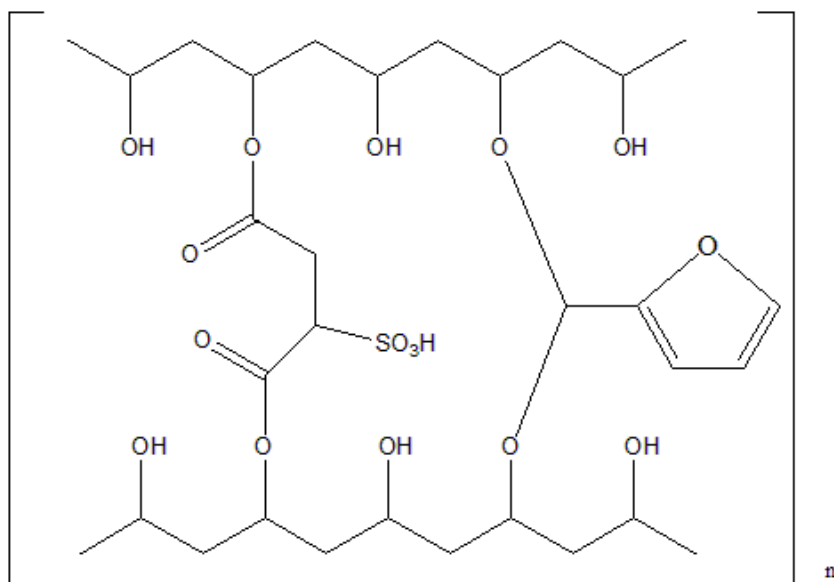


Figura 4-8: Posible estructura molecular de las membranas de PVA/SSA/Furfural. La cantidad de grupos hidroxilos disponibles y de elementos entrecruzantes en la estructura puede variar dependiendo de la composición. Elaboración propia.

Se escogió la membrana de la ejecución 1, la cual corresponde al punto medio del diseño experimental, para caracterizar la estructura general de las membranas. Los espectros de las membranas tanto reticuladas como no reticuladas de esta ejecución pueden verse en la **Figura 4-9**. Por su parte, los espectros de las demás ejecuciones se pueden encontrar en el **Anexo 12**.

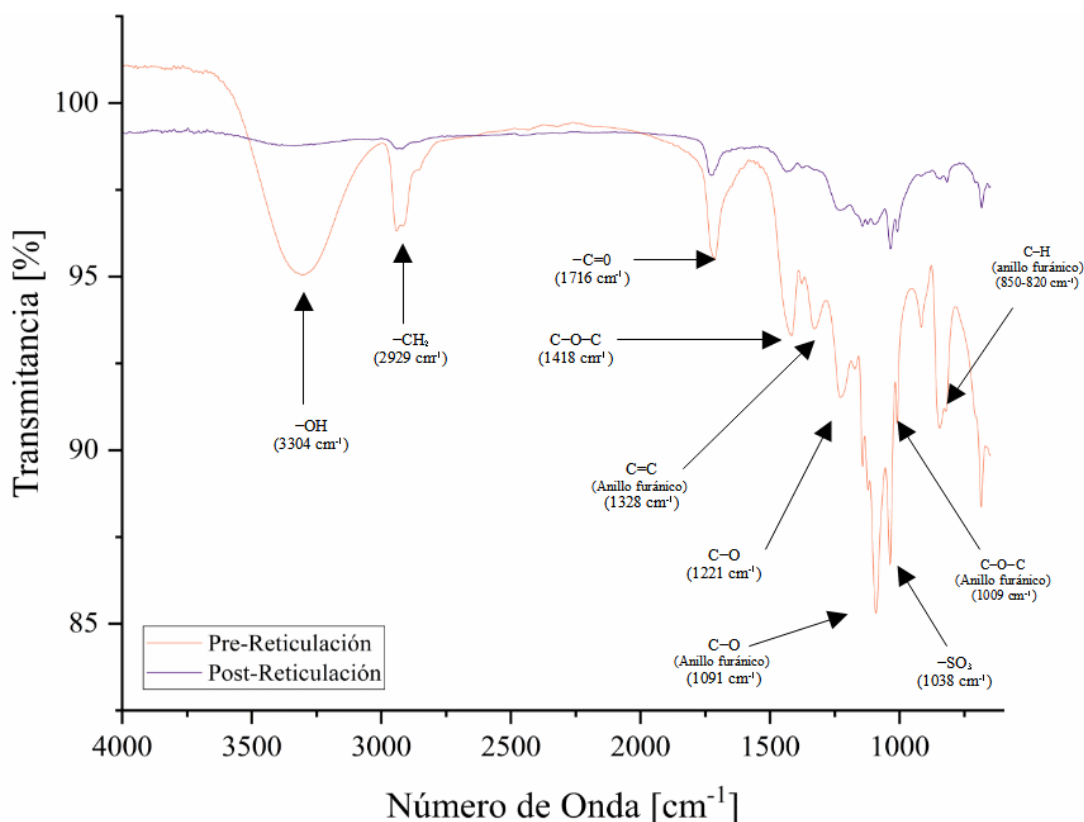


Figura 4-9: Espectros FTIR de membrana reticulada y de membrana no reticulada de la ejecución 1 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 5,26 g).

En los espectros presentados, es posible identificar una serie de picos y bandas característicos. Estos están relacionados a las vibraciones moleculares de los diferentes enlaces del polímero y entregan información sobre la estructura de este último.

La banda amplia que observa a los 3304 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los grupos hidroxilos. Mientras tanto, el pico que se encuentra a los 2929 cm^{-1} se asocia al estiramiento de los enlaces carbono-hidrógeno. Ambos picos son característicos del PVA (Gomaa *et al.*, 2018).

El pico observado a los 1716 cm^{-1} se atribuye a los dobles enlace carbono-oxígeno aportados por el SSA (Rynkowska *et al.*, 2019). Por su parte, el pico visto a los 1038 cm^{-1} se asocia a los grupos sulfónicos que también son contribución del SSA.

Con respecto al furfural, se distingue un desplazamiento a números de onda más bajos por parte de sus picos característicos comparado a los reportados por Lyozova *et al.*, (2021) para membranas sintetizadas únicamente con PVA y furfural. Lo anterior se atribuye a los enlaces generados por el SSA. Por ejemplo, el pico que se tiene a los 1328 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de los enlaces doble

carbono-carbono del anillo furánico. Sin embargo, las vibraciones por parte de este enlace se reportan a los 3100 cm^{-1} y entre $1510\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ en el trabajo previamente mencionado. También se tienen los casos del pico observado a los 1091 cm^{-1} y de aquel observado a los 1009 cm^{-1} . Los dos igualmente se atribuyen al enlace simple carbono-oxígeno y al enlace carbono-oxígeno-carbono del anillo furánico, respectivamente. En el trabajo ya mencionado, estos se reportan para los 1350 cm^{-1} y a los 1000 cm^{-1} , respectivamente. Por último, otra banda asociada al furfural es el que se observa a los $840\text{--}820\text{ cm}^{-1}$, y que se atribuye a vibraciones por deformaciones fuera de plano de los enlaces carbono hidrógeno en el anillo furánico (Asad *et al.*, 2020).

De los espectros FTIR también queda en evidencia la formación de nuevos enlaces por obra del entrecruzamiento térmico. En efecto, los grupos éter asociados al entrecruzamiento pueden observarse a través del pico situado a los 1418 cm^{-1} . Adicionalmente, al comparar el espectro de la membrana no reticulada con el de la reticulada, se puede apreciar una reducción en la intensidad de todos los picos post-reticulado. Esta reducción se explica por el aumento en la cantidad de enlaces en la estructura, el cual hace que esta sea más compacta y reduce la capacidad de vibrar por parte de los enlaces. Otra prueba del reticulado puede hallarse en la disminución en la cantidad de grupos hidroxilos. Dicha reducción se ve reflejada en el espectro a través de la reducción en la intensidad de la banda presente a los 3304 cm^{-1} .

Dicho todo esto, la estructura propuesta para el polímero queda validada al quedar en evidencia la existencia de los enlaces y grupos funcionales esperados.

Vale decir que las observaciones aquí hechas también aplican a las demás ejecuciones expuestas en el **Anexo 12**. No obstante, se tiene la salvedad de que la intensidad de los picos y su reducción post-reticulado varío dependiendo de la ejecución. Estas variaciones están relacionadas a la cantidad de elementos entrecruzantes presentes en las muestras y a la disponibilidad de espacio para que los enlaces puedan vibrar.

Por medio de este análisis, no fue posible determinar si quedaban o no trazas del catalizador.

4.6.- Curvas de TGA

El análisis termogravimétrico de las membranas permitió caracterizar su comportamiento térmico. Los resultados de este análisis para las membranas reticuladas de las ejecuciones 1, 2, 7, 11 y 14 pueden encontrarse en la **Figura 4-10**.

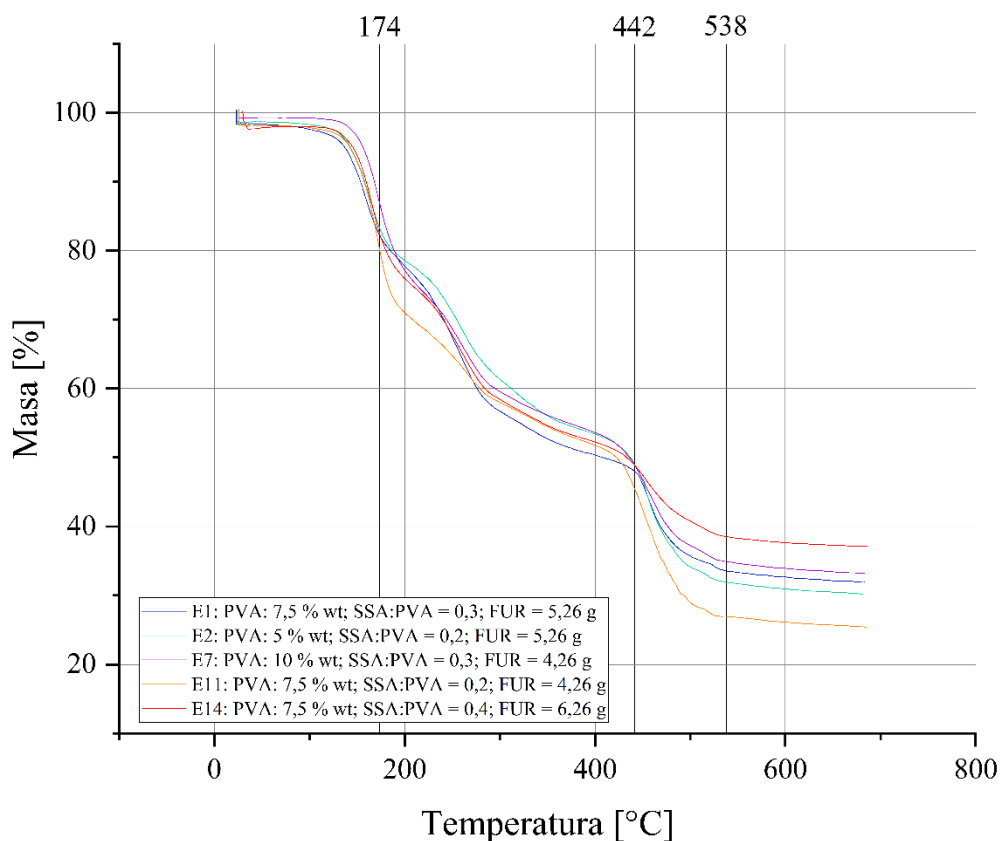


Figura 4-10: Curvas de TGA de membranas reticuladas de las ejecuciones 1, 2, 7, 11 y 14

Se identificaron tres regiones de pérdida de peso en las curvas obtenidas.

La primera región se encuentra entre la temperatura ambiente y los 174 °C, y está asociada a la pérdida del agua alojada en la molécula. La segunda región, la cual va desde los 174 °C hasta los 442 °C, está ligada principalmente con la ruptura de los grupos éter y los de los grupos sulfónicos. Por último, se tiene una región que va desde los 442 °C hasta los 538 °C que se asocia a la escisión de las cadenas principales del polímero. El comportamiento observado coincide con el visto en membranas de PVA y SSA (Gomaa *et al.*, 2018; Sánchez-Ballester *et al.*, 2020).

También se constata una similitud con los resultados presentados por Lyozova *et al.*, (2021) en lo referente a la temperatura a partir de la cual comienza el deterioro de las membranas ya que tanto las membranas sintetizadas en este estudio, como las membranas de PVA/Furfural elaboradas en el trabajo mencionado presentan un punto de deterioro en torno a los 180 °C. Estos comportamientos y similitudes se explican por la existencia de los enlaces creados por el entrecruzamiento.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico también reveló una discrepancia entre la cantidad de material inorgánico presente en las muestras y sus composiciones teóricas. Por ejemplo, al comparar

las curvas de las ejecuciones 11 y 7, se observa que la muestra de la ejecución 11 conserva más masa tras la descomposición final pese a tener menos SSA y, por ende, menor cantidad de material inorgánico que la muestra de la ejecución 7. Esta discrepancia también se observa entre muestras de una misma ejecución, como se aprecia en las curvas expuestas en el **Anexo 13**. A su vez, esta observación refuerza la posibilidad de que falte homogeneidad en la estructura de las membranas, tal como se ha sugerido para las otras pruebas realizadas.

Dicho todo esto, lo más importante que se puede extraer de este análisis es que las membranas muestran un rango de operación que se extiende hasta aproximadamente los 174 °C, temperatura a partir de la cual empieza la descomposición de los grupos éter y los grupos sulfónicos. Este hallazgo confirma la factibilidad de su uso en PEMFC en lo que a temperaturas de operación se refiere (Madhuranthakam *et al.*, 2024).

4.7.- Imágenes de FESEM

La morfología de las membranas de la ejecución 14 fue analizada mediante la técnica FESEM. En las imágenes presentadas en la **Figura 4-11**, se observa que las membranas presentaron una superficie homogénea y continua tanto pre como post-reticulado. Las imágenes no aportan información relevante con respecto a la estructura interna y tampoco son representativas de la totalidad de las ejecuciones.

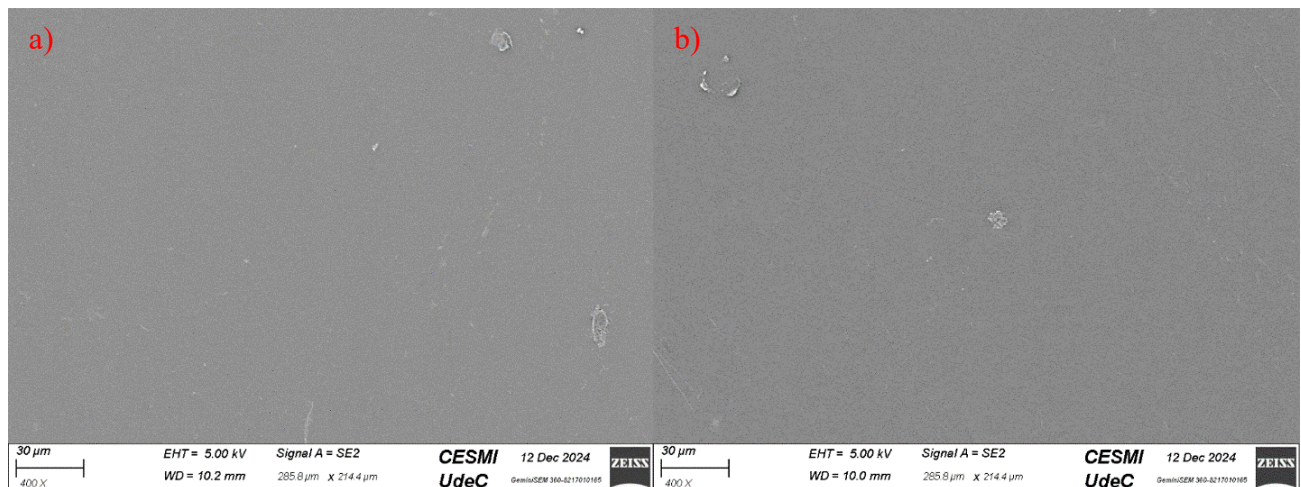


Figura 4-11: a) Imagen FESEM de membrana no reticulada de la ejecución 14. b) Imagen FESEM de membrana reticulada de la ejecución 14.

Las imágenes obtenidas también presentan un parentesco con la presentada por Lyozova *et al.*, (2021) para su membrana sintetizada a partir de PVA y furfural.

5.- Conclusiones

Se estableció un procedimiento para sintetizar membranas a partir de PVA, SSA y furfural por medio del cual se pudieron preparar 15 lotes de membranas de diferentes composiciones. La síntesis de las membranas se vio marcada por cambios en la coloración de la mezcla tras la adición del furfural, los cuales fueron más notorios con la adición de cantidades importantes de este compuesto. El reticulado produjo membranas con aspectos más uniformes, siendo todas éstas más opacas y rígidas.

La caracterización de las propiedades más relevantes de las membranas puso en evidencia el efecto que el PVA, el SSA y el furfural tienen sobre ellas. La absorción de agua disminuyó drásticamente tras el reticulado, pasando de un rango de 168-332 % a uno de 6-78 %. Las membranas con más PVA y SSA mostraron mayor absorción de agua, mientras que el furfural la redujo.

En cuanto a la conductividad protónica, algunas membranas reticuladas no resistieron la humectación necesaria para la medición por ser mecánicamente frágiles debido a un alto grado de entrecruzamiento. Las membranas que resistieron la humectación registraron conductividades entre los 0,72 mS/cm y los 3,08 mS/cm, valores bajos en comparación a los de las PEM comerciales. La conductividad fue mayor en las membranas con alta absorción de agua y más SSA, y se vio que el furfural tuvo un efecto negativo en esta.

El método ANOVA no logró identificar diferencias estadísticamente significativas con respecto a la influencia de los compuestos sobre la absorción de agua y la conductividad protónica. Esta falta de significancia estadística se atribuyó a un tamaño de muestra insuficiente, rangos limitados de los factores experimentales y/o defectos estructurales en las membranas que afectaron las mediciones. Por lo tanto, para futuros estudios, se recomienda emplear un diseño experimental más robusto, con más ejecuciones y rangos más amplios. También se insta a perfeccionar el método de síntesis para asegurar la obtención de membranas homogéneas.

Por último, en lo que concierne al estudio de las propiedades estructurales y térmicas de las membranas sintetizadas, se confirmó la estructura propuesta para el polímero a través de la identificación de los grupos funcionales y enlaces esperados en el espectro FTIR. Asimismo, se verificó la uniformidad superficial de las películas por medio de imágenes FESEM, y se determinó que las membranas de PVA/SSA/Furfural muestran un rango de operación que se extiende hasta aproximadamente los 174 °C por medio de la lectura de las curvas de TGA.

6.- Referencias

- Ang, T.-Z., Salem, M., Kamarol, M., Das, H. S., Nazari, M. A., & Prabakaran, N. (2022). A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. *Energy Strategy Reviews*, 43, 100939. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.100939>
- Asad, M. Z., Mahmood, A., & Shah, S. T. H. (2020). Phenol-Furfural Resin/Montmorillonite Based High-Pressure Green Composite from Renewable Feedstock (*Saccharum munja*) with Improved Thermo-Mechanical Properties. *Polymers*, 12(7), 1562. <https://doi.org/10.3390/polym12071562>
- Choe, G.-Y., Kim, J.-S., Kang, H.-S., Lee, B.-K., & Lee, W.-Y. (2007). Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) modeling for high efficiency fuel cell balance of plant (BOP). 2007 International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS), 271–276. <https://doi.org/10.1109/ICEMS12746.2007.4412239>
- Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, 7, 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.003>
- Gomaa, M. M., Hugenschmidt, C., Dickmann, M., Abdel-Hady, E. E., Mohamed, H. F. M., & Abdel-Hamed, M. O. (2018). Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(44), 28287–28299. <https://doi.org/10.1039/c8cp05301d>
- Gui, W., Guo, H., Chen, X., Wang, J., Guo, Y., Zhang, H., Zhou, X., Zhao, Y., & Dai, J. (2023). Emerging polyfluorinated compound Nafion by-product 2 disturbs intestinal homeostasis in zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 249, 114368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114368>
- Holub, B., Häubl, M., Schuecker, R., Hinterwirth, H., Domke, L., Kogler, M., König, M., Kassler, A., & Stöglehner, A. (2018). *Method for producing sulfosuccinic acid and use of sulfosuccinic acid* (WO Patent no. 2018158334A1). World Intellectual Property Organization. <https://www.patentguru.com/search?q=WO2018158334A1>
- IEA (2024), CO2 Emissions in 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>, Licence: CC BY 4.0
- Kotlarz, N., McCord, J., Collier, D., Lea, C. S., Strynar, M., Lindstrom, A. B., Wilkie, A. A., Islam, J. Y., Matney, K., Tarte, P., Polera, M., Burdette, K., DeWitt, J., May, K., Smart, R. C., Knappe, D. R., & Hoppin, J. A. (2020). Measurement of Novel, Drinking Water-Associated PFAS in Blood from Adults and Children in Wilmington, North Carolina. *Environmental Health Perspectives*, 128(7). <https://doi.org/10.1289/ehp6837>
- Laschuk, N. O., Easton, E. B., & Zenkina, O. V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC Advances*, 11(45), 27925–27936. <https://doi.org/10.1039/d1ra03785d>

- Lee, Y., Kwon, E. E., & Lee, J. (2019). Polymers derived from hemicellulosic parts of lignocellulosic biomass. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 18(2), 317–334. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09495-z>
- Lyozova, O. S., Zagrebelny, O. A., Krasnopeeve, E. L., Baranchikov, A. S., Shilova, O. A., & Ivanova, A. G. (2021). Development and research on Ion-Conducting membranes based on Cross-Linked Polyvinyl Alcohol. *Glass Physics and Chemistry*, 47(2), 173–180. <https://doi.org/10.1134/s1087659621020061>
- Maarouf, S., Alouane, Z., Tazi, B., Guenoun, F., & Fouad, K. (2020). Fabrication and Properties of Hybrid Membranes Based on Poly (Vinyl Alcohol), Sulfosuccinic Acid and Salts of Heteropolyacid with or without Silica for Fuel Cells Applications. *Advances in Science Technology and Engineering Systems Journal*, 5(5), 1013–1019. <https://doi.org/10.25046/aj0505124>
- Madhuranthakam, C. M. R., Abudaqqa, W. S. K., & Fowler, M. (2024). Advances in Polyvinyl Alcohol-Based Membranes for Fuel Cells: A Comprehensive review on types, synthesis, modifications, and performance optimization. *Polymers*, 16(13), 1775. <https://doi.org/10.3390/polym16131775>
- Nanadegani, F. S., & Sunden, B. (2023). Review of exergy and energy analysis of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(84), 32875–32942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.052>
- Policastro, S. A., Anderson, R. M., Hangarter, C. M., Arcari, A., & Iezzi, E. B. (2023). Experimental and Numerical Investigation into the Effect of Water Uptake on the Capacitance of an Organic Coating. *Materials*, 16(10), 3623. <https://doi.org/10.3390/ma16103623>
- Rosli, N. a. H., Loh, K. S., Wong, W. Y., Lee, T. K., & Ahmad, A. (2021). Hybrid composite membrane of phosphorylated Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Silica as a proton exchange membrane. *Membranes*, 11(9), 675. <https://doi.org/10.3390/membranes11090675>
- Rynkowska, E., Fatyeyeva, K., Marais, S., Kujawa, J., & Kujawski, W. (2019). Chemically and thermally crosslinked PVA-Based Membranes: Effect on swelling and transport behavior. *Polymers*, 11(11), 1799. <https://doi.org/10.3390/polym11111799>
- Sánchez-Ballester, S., Soria, V., Rydzek, G., Ariga, K., & Ribes-Greus, A. (2020). Synthesis and characterization of bisulfonated poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite membranes with improved proton exchange capabilities. *Polymer Testing*, 91, 106752. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106752>
- Sazali, N., Salleh, W. N. W., Jamaludin, A. S., & Razali, M. N. M. (2020). New Perspectives on Fuel cell Technology: A Brief review. *Membranes*, 10(5), 99. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>
- Sedesheva, Y., Ivanov, V., Wozniak, A., & Yegorov, A. (2016). Proton-Exchange membranes based on sulfonated polymers. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(5), 2283–2296. <https://doi.org/10.13005/ojc/320501>

- Shanbhag, S., & Joshi, G. (2020). Parametric review on Fuel Cells and their Applications. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 810(1), 012065. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/810/1/012065>
- Smirnov, A. A., Selishcheva, S. A., & Yakovlev, V. A. (2018). Acetalization Catalysts for Synthesis of Valuable Oxygenated Fuel Additives from Glycerol. Catalysts, 8(12), 595. <https://doi.org/10.3390/catal8120595>
- Su, L., Darling, R. M., Gallagher, K. G., Xie, W., Thelen, J. L., Badel, A. F., Barton, J. L., Cheng, K. J., Balsara, N. P., Moore, J. S., & Brushett, F. R. (2015). An investigation of the ionic conductivity and species crossover of lithiated nafion 117 in nonaqueous electrolytes. Journal of the Electrochemical Society, 163(1), A5253–A5262. <https://doi.org/10.1149/2.03211601jes>
- Tasarin, S., Panawong, C., Sumranjit, J., & Budsombat, S. (2021). Enhancement of proton conductivity of crosslinked poly(vinyl alcohol) through introduction of zeolitic imidazolate framework-8 and imidazole. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(74), 36969–36981. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.199>
- Tomas, M., Remis, T., & Gholami, F. (2019). The determination of effective diffusion coefficient from the electrochemical impedance spectra of composite poly (vinyl alcohol) membranes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(5). <https://doi.org/10.1002/ep.13195>
- Wang, Y., Li, Q., Hong, H., Yang, S., Zhang, R., Wang, X., Jin, X., Xiong, B., Bai, S., & Zhi, C. (2023). Lean-water hydrogel electrolyte for zinc ion batteries. *Nature Communications*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39634-8>
- Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Khalid, M., & Walvekar, R. (2019). Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Based polymers as proton exchange membranes and Challenges in fuel cell Application: A review. *Polymer Reviews*, 60(1), 171–202. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>
- Wu, H., Zhou, T., Wang, B., & Qiao, J. (2023). Enhanced proton conductivity of viscose-based membranes via ionic modification and dyeing processes for fuel cell applications. *Journal of Materiomics*, 9(3), 587–600. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.11.004>
- Xuan, J., Liu, Y., Xu, L., Bai, S., Xin, Y., Wang, L., Zhang, G., Su, Y., Xue, L., & Li, L. (2022). Investigation of acidity on corrosion behavior and surface properties of SS304 in simulated PEMFC cathode environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(54), 22938–22951. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.077>
- Yolcan, O. O. (2023). World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation. *Innovation and Green Development*, 2(4), 100070. <https://doi.org/10.1016/j.igd.2023.100070>
- Zhang, L., Xi, G., Yu, K., Yu, H., & Wang, X. (2017). Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, 98, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.014>

Anexos

Anexo 1: Procedimiento general para la síntesis de membranas

- Agregar 100 g de agua destilada en un vaso de precipitado.
- Colocar el vaso de precipitado en un baño termostático de glicerina que se mantenga a 80°C.
- Introducir el agitador de aspas cowles y encender el motor con agitación mínima (100 RPM).
- Agregar cuidadosamente la cantidad previamente definida de PVA.
- Cubrir el vaso en torno a la vara del agitador para reducir la pérdida de agua.
- Subir la velocidad de agitación a (190 RPM).
- Transcurridas 3 horas, agregar la cantidad previamente determinada de SSA.
- Aguardar otras tres horas manteniendo siempre la misma temperatura y agitación.
- Retirar el vaso y dejar en reposo*.
- Agregar cantidad previamente determinada de catalizador en el vaso con la mezcla preparada.
- Introducir nuevamente al vaso con la mezcla preparada en el baño termostático.
- Asegurarse de que el baño se encuentre en la temperatura adecuada (80°C).
- Retomar la velocidad agitación de trabajo (190 RPM).
- Agregar la cantidad de furfural previamente calculada.
- Mantener la mezcla bajo agitación por 8 horas.
- Desmontar el vaso del sistema y verter su contenido en las placas de Petri/de teflón.
- La acción de verter debe hacerse rápidamente y en caliente para evitar que la mezclas se vuelva muy viscosa.
- La placa debe estar sobre una balanza para verter la masa que logre el espesor deseado.
- Secar el contenido de las placas a 30°C por 16 horas y luego a 45°C por otras ocho horas.
- Remover las membranas de las placas cuidadosamente.
- Intercalar las membranas en dos láminas de termolaminado previamente desinfectadas.
- Asegurarse de no colocar las membranas en la parte con adhesivo de la lámina.
- Aplanar las membranas en máquina de termolaminado y luego reticular a 110°C por una hora.

*: El reposo de 16 horas se hizo ya que la dilución del PVA y la adición del SSA tomaban toda una jornada de trabajo y se optó por dejar la adición del furfural para la mañana del día siguiente.

Anexo 2: Materiales y montaje empleados



Figura A2-1: Agitador de aspas cowles empleado para la agitación.



Figura A2-2: Montaje usado para la síntesis de las membranas.



Figura A2-3: Termolaminadora usada para aplanar las membranas tras su remoción de las placas de Petri.



Figura A2-4: Secado de membranas intercaladas en láminas de termolaminado en horno de secado.

Anexo 3: Ensayos preliminares

Previo a la realización del diseño experimental, se hicieron una serie de ensayos en los que se sintetizaron membranas de PVA/SSA, PVA/Furfural y PVA/SSA/Furfural.

Las membranas sintetizadas contaban con un 5 % en masa de PVA en la solución inicial. La adición de SSA para las membranas de PVA/SSA y PVA/SSA/Furfural se hizo según una razón de 3:10 con respecto a la masa de PVA. Para las membranas de PVA/Furfural y PVA/SSA/Furfural, se agregó furfural en una razón de 1:1 con respecto a la masa de PVA.

Imágenes de las membranas PVA/SSA y PVA/Furfural pueden verse en la Figuras A3-1 y A3-2, respectivamente.



Figura A3-1: a) Membrana de PVA/SSA sin reticular. b) Membrana de PVA/SSA reticulada.

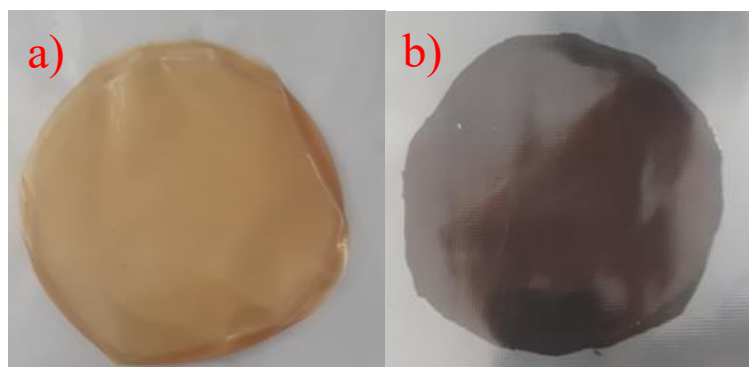


Figura A3-2: a) Membrana de PVA/Furfural sin reticular. b) Membrana de PVA/Furfural reticulada.

La absorción de agua de las membranas sintetizadas en estos ensayos se midió usando una metodología similar a la usada más adelante. Como única variante, se efectuó un pesaje a los cinco minutos de la primera inmersión. Los resultados de dichas mediciones pueden encontrarse en las Tabla A3-1.

Tabla A3-1: Absorción de agua de membranas preliminares. PVA 5% wt; PVA:SSA = 0,3; PVA:FUR = 1. Las casillas marcadas con un “-” indican que la membrana se solubilizó tras la inmersión.

Tipo de membrana	Absorción de agua		
	5 min	1 h	1 día
PVA	-	-	-
PVA/SSA sin curar	-	-	-
PVA/SSA curada	73%	68%	65%
PVA/FUR sin curar	203%	229%	227%
PVA/FUR curada	34%	24%	20%
PVA/SSA/FUR sin curar	109%	120%	143%
PVA/SSA/FUR curada	53%	45%	40%

Otro ensayo efectuado fue el preparar membranas de PVA/SSA/Furfural con un 10% en masa de PVA en la solución inicial. Para estas membranas, el SSA se agregó según una razón de 3:10 con respecto a la masa de PVA. Por su parte, el furfural se añadió según una razón de 1:1 con respecto a la masa de PVA.

La síntesis de estas membranas no consiguió el objetivo de formar películas ya que el material se volvió demasiado viscoso luego de acabado el periodo de reacción. El material se pegó al agitador y no fue posible esparcirlo en las placas de Petri como se puede ver en la Figura A3-3 (a) y A3-3 (b).

La mezcla formada se dejó reposar por 16 horas en el vaso donde se preparó. Transcurrido este periodo de tiempo, se constató que el polímero adoptó un aspecto que recordaba el de un caucho mojado o el de un flan como se puede ver en la A3-3 (c).

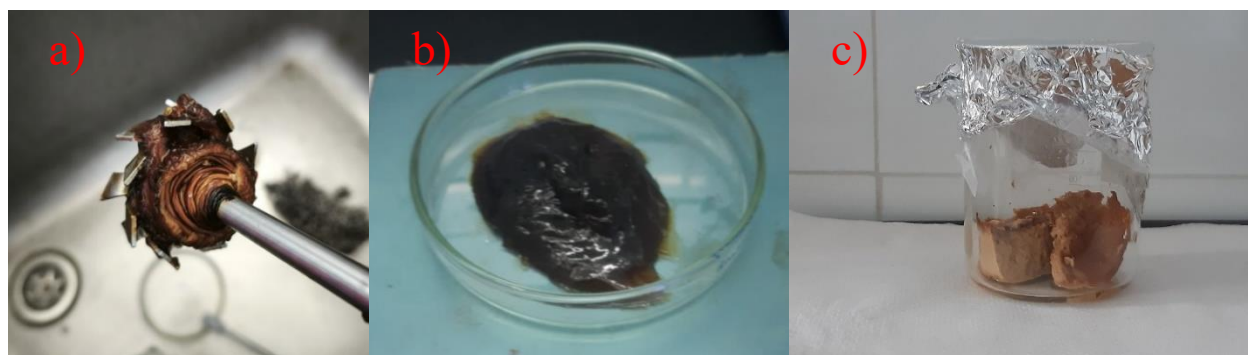


Figura A3-3: a) Material pegado al agitador luego de acabo el tiempo de reacción. b) Mezcla viscosa formada tras ensayo. c) Polímero formado tras 16 horas de reposo a temperatura ambiente.

A partir de los resultados de este ensayo, se estableció que los rangos de furfural en el diseño experimental se trabajarían según masas fijas y no de acuerdo a razones. Esta decisión se tomó para evitar la pérdida de material, en particular de catalizador.

Anexo 4: Masa a verter y espesor de las membranas

Se buscó que las membranas sintetizadas tuvieran un espesor similar a los presentados por las membranas comerciales como el Nafion 115 (127 μm) y el Nafion 117 (183 μm).

En la **Tabla A4-1** se presentan reportan las masas que se recomienda verter para lograr espesores similares dependiendo del porcentaje de PVA presente en la solución inicial antes de la adición de los elementos entrecruzantes.

Se recalca el hecho de que el acto de verter la solución en las placas debe ser efectuado de forma rápida para evitar que la solución se enfría y se vuelva demasiado viscosa.

A medida que la solución se enfría, verter una cantidad de dentro del rango deseado se vuelve cada vez más complicado. La complicación aumenta si la mezcla tiene un contenido elevado de PVA o un contenido elevado de PVA y furfural, ya que es más viscosa y es más difícil que fluya.

Tabla A4-1: Gramajes recomendados para lograr espesores en función del porcentaje de PVA presente en la solución inicial antes de la adición de elementos entrecruzantes.

Porcentaje de PVA en masa en la solución inicial [%]	Cantidad de masa vertida [g]	Espesor de membrana reticulada [μm]
5%	19	207 $\pm$ 7
7,5%	17	199 $\pm$ 7
10%	15,5	195 $\pm$ 7

Anexo 5: Protocolo para pruebas de conductividad protónica

Para el montaje de la celda-H:

- Preparar suficiente electrolito de trabajo (se recomienda usar matraz de 500 ml ya que rinden para dos pruebas si se usa una celda H pequeña).
- Antes de efectuar la prueba, humectar la membrana que se va a probar por 24 horas.
- Definir las áreas de sumergidas del electrodo de trabajo y del contraelectrodo.
- Marcar en la celda el nivel de líquido que se agregará a modo de ayuda para sumergir los electrodos hasta la medida deseada.
- Para el electrodo de referencia, verificar que tenga líquido y quitar su tapa inferior antes de sumergirlo.
- Luego de montar la membrana entre ambas cámaras la celda, apretar la pinza para evitar fugas.
- Al introducir la solución de trabajo en las cámaras, eliminar las burbujas que se puedan formar en la membrana levantando y ladeando la celda cuidadosamente. La presencia de burbujas en la membrana afecta el área efectiva y los cálculos.



Figura A5-1: Montaje para de pruebas de conductividad protónica

Con respecto al empleo del potencióstato:

- Colocar el equipo en el área de trabajo y conectarlo a la corriente y al ordenador.
- Encender el equipo y esperar 10 minutos.
- Conectar el equipo a la placa de calibración y a la conexión a tierra siguiendo el código de colores de los cables y conexiones.
- Asegurarse de que la placa de calibración se encuentre dentro de una jaula de Faraday.
- Abrir el software Gamry Echem Framework™
- Ir a la sección de *Utilities* de la pestaña *Experiment* y realizar la calibración del equipo.
- Acabada la calibración, conectar el equipo al montaje de prueba según la configuración de electrodos escogida y siguiendo el código de colores.
- En la pestaña *Experiment*, ir la sección *Electrochemical Impedance* y elegir la opción de *Galvanostatic EIS*.
- Establecer el rango de frecuencia del espectro, el número de puntos de muestreo por década de frecuencia, la amplitud de la señal aplicada, el área de trabajo y la corriente AC.
- Iniciar la medición.

DC Current (A)	0
AC Current (A rms)	0,01
Test Identifier	
Date	
Time	
Initial Freq. (Hz)	1E+006
Final Freq. (Hz)	0,01
Points/decade	10
Area (cm ²)	0,98
Conditioning	☐ Off 15 Time(s) 0 E(V)
Init. Delay	☒ On 300 Time(s) 10 Stab.(mV/s)
Open Circuit (V)	0,184035
Optimize for:	Normal
THD	Off
Drift Correction	Off
Estimated Z (ohms)	100

Figura A5-2: Configuración Experimental empleada para prueba de EIS.

Anexo 6: Resúmenes estadísticos para factores experimentales y variables de respuesta.

Resumen estadístico de los factores experimentales

Tabla A6-3: Resumen Estadístico de los factores experimentales.

	PVA	SSA	FUR
Recuento	45	45	45
Promedio	7,5	0,3	5,26
Desviación Estándar	1,84637	0,0738549	0,738549
Coefficiente de Variación	24,6183%	24,6183%	14,0409%
Mínimo	5,0	0,2	4,26
Máximo	10,0	0,4	6,26
Rango	5,0	0,2	2,0
Sesgo Estandarizado	0	0	0
Curtosis Estandarizada	-1,52625	-1,52625	-1,52625

Esta tabla muestra el resumen estadístico para cada una de las variables seleccionadas. Incluye medidas de tendencia central, de variabilidad, y de forma. De particular interés aquí es el sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada, los cuales pueden usarse para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, las cuales tenderían a invalidar muchos de los procedimientos estadísticos que se aplican habitualmente a estos datos.

Aquí los valores están dentro del rango por lo que los datos siguen una distribución normal y no se invalidan los procedimientos estadísticos.

Resumen estadístico de las variables de respuesta

Tabla A6-2: Resumen estadístico de las variables de respuesta.

	Absorción de Agua	Conductividad Protónica
Recuento	45	15
Promedio	27,6149	0,987333
Desviación Estándar	23,571	0,918652
Coefficiente de Variación	85,3562%	93,0437%
Mínimo	0,68	0
Máximo	85,19	3,08
Rango	84,51	3,08
Sesgo Estandarizado	1,96938	1,17533
Curtosis Estandarizada	-0,317901	0,329302

Esta tabla muestra el resumen estadístico para cada una de las variables seleccionadas. Incluye medidas de tendencia central, de variabilidad, y de forma. De particular interés aquí es el sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada, las cuales pueden usarse para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, las cuales tenderían a invalidar muchos de los procedimientos estadísticos que se aplican habitualmente a estos datos.

Aquí los valores están dentro del rango por lo que los datos siguen una distribución normal y no se invalidan los procedimientos estadísticos.

Anexo 7: Resultados de pruebas de absorción de agua

Tabla A7-1: Absorción de agua para membranas no reticuladas después de 1 hora de inmersión.

Ejecución	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio	Desviación estándar
1	200,51%	202,06%	206,87%	203,15%	2,71%
2	157,76%	156,73%	163,84%	159,44%	3,14%
3	189,16%	193,95%	205,34%	196,15%	6,79%
4	150,90%	165,43%	171,27%	162,53%	8,56%
5	213,36%	213,13%	204,98%	210,49%	3,90%
6	165,63%	177,05%	139,77%	160,82%	15,60%
7	283,22%	295,29%	271,05%	283,19%	9,90%
8	185,05%	195,42%	197,44%	192,64%	5,43%
9	150,81%	152,33%	156,53%	153,22%	2,42%
10	214,86%	227,42%	231,47%	224,58%	7,07%
11	163,47%	172,04%	184,05%	173,19%	8,44%
12	222,33%	234,78%	234,29%	230,46%	5,76%
13	147,82%	167,03%	160,29%	158,38%	7,96%
14	193,71%	207,32%	217,42%	206,15%	9,71%
15	221,20%	226,20%	222,37%	223,26%	2,14%

Tabla A7-2: Absorción de agua para membranas no reticuladas después de 24 horas de inmersión.

Ejecución	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio	Desviación estándar
1	219,10%	216,51%	224,63%	220,08%	3,39%
2	160,04%	172,88%	173,12%	168,68%	6,11%
3	229,92%	239,81%	248,59%	239,44%	7,63%
4	168,19%	181,65%	188,24%	179,36%	8,35%
5	296,86%	299,35%	308,32%	301,51%	4,92%
6	183,71%	179,04%	172,38%	178,38%	4,65%
7	326,16%	337,12%	333,65%	332,31%	4,57%
8	215,15%	222,01%	224,16%	220,44%	3,85%
9	165,18%	166,29%	172,12%	167,86%	3,04%
10	254,15%	261,93%	265,73%	260,60%	4,82%
11	180,04%	199,01%	201,65%	193,57%	9,62%
12	243,08%	255,34%	255,60%	251,34%	5,84%
13	165,82%	176,05%	176,86%	172,91%	5,02%
14	228,55%	241,62%	249,86%	240,01%	8,77%
15	243,40%	257,66%	261,06%	254,04%	7,65%

Tabla A7-3: Absorción de agua para membranas reticuladas después de 1 hora de inmersión.

Ejecución	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio	Desviación estándar
1	47,79%	44,18%	35,28%	42,42%	5,25%
2	13,89%	21,74%	15,73%	17,12%	3,35%
3	52,21%	47,68%	46,40%	48,76%	2,50%
4	31,83%	31,84%	29,07%	30,91%	1,30%
5	52,06%	53,17%	51,44%	52,22%	0,71%
6	47,17%	33,87%	21,95%	34,33%	10,30%
7	48,30%	40,90%	45,53%	44,91%	3,05%
8	35,58%	34,86%	39,46%	36,63%	2,02%
9	34,02%	31,99%	26,19%	30,73%	3,32%
10	68,00%	76,36%	77,75%	74,04%	4,31%
11	71,79%	72,30%	69,22%	71,10%	1,35%
12	41,83%	59,53%	61,69%	54,35%	8,90%
13	31,03%	35,09%	32,31%	32,81%	1,70%
14	30,71%	34,35%	29,15%	31,40%	2,18%
15	50,19%	77,06%	60,39%	62,55%	11,08%

Tabla A7-4: Absorción de agua para membranas reticuladas después de 24 horas de inmersión.

Ejecución	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio	Desviación estándar
1	33,53%	29,63%	23,92%	29,02%	3,95%
2	1,39%	9,32%	6,67%	5,79%	3,30%
3	39,69%	40,82%	46,40%	42,30%	2,93%
4	27,18%	27,87%	26,21%	27,08%	0,68%
5	47,51%	50,72%	47,83%	48,69%	1,44%
6	37,85%	23,17%	19,27%	26,76%	8,00%
7	36,16%	36,18%	40,02%	37,45%	1,82%
8	24,45%	25,22%	27,86%	25,84%	1,46%
9	32,88%	35,13%	24,26%	30,76%	4,68%
10	69,41%	77,93%	85,19%	77,51%	6,45%
11	75,59%	75,45%	77,64%	76,23%	1,00%
12	39,73%	60,19%	61,99%	53,97%	10,09%
13	30,69%	28,32%	25,21%	28,07%	2,24%
14	29,64%	31,67%	28,64%	29,98%	1,26%
15	49,88%	80,35%	64,24%	64,82%	12,44%

Observaciones:

Al comparar la absorción de agua presentada por las membranas reticuladas después de 1 hora y después de 24 horas de la inmersión, se constató que, en promedio, las membranas albergaron más agua después de tan solo 1 hora que después de todo un día.

Esta particularidad no se observó para el caso de las membranas no reticuladas, y se atribuyó a un reacomodamiento de la estructura de las membranas que se produjo a medida que estas se humectaban.

Anexo 8: Tratamiento estadístico para absorción de agua

Tabla A8-1: Tabla ANOVA para absorción de agua por PVA.

Fuente	Suma de cuadrados	Gol	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2437,1	2	1218,55	2,33	0,1102
Intra grupos	22009,0	42	524,024		
Total (Corr.)	24446,1	44			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de absorción de Agua entre un nivel de PVA y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A8-2: Prueba de múltiples rangos para absorción de agua por PVA. El “*” indica una diferencia significativa.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
5-7,5		-13,7525	16,7175
5-10	*	-19,3733	18,8599
7,5-10		-5,62083	16,7175

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. Se ha colocado un asterisco junto a 1 par, indicando que este par muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

Este resultado era de esperarse considerando que una mayor o menor cantidad de PVA condiciona significativamente la absorción de agua por efecto de la cantidad de grupos hidroxilos hidrofílicos disponibles en las membranas.

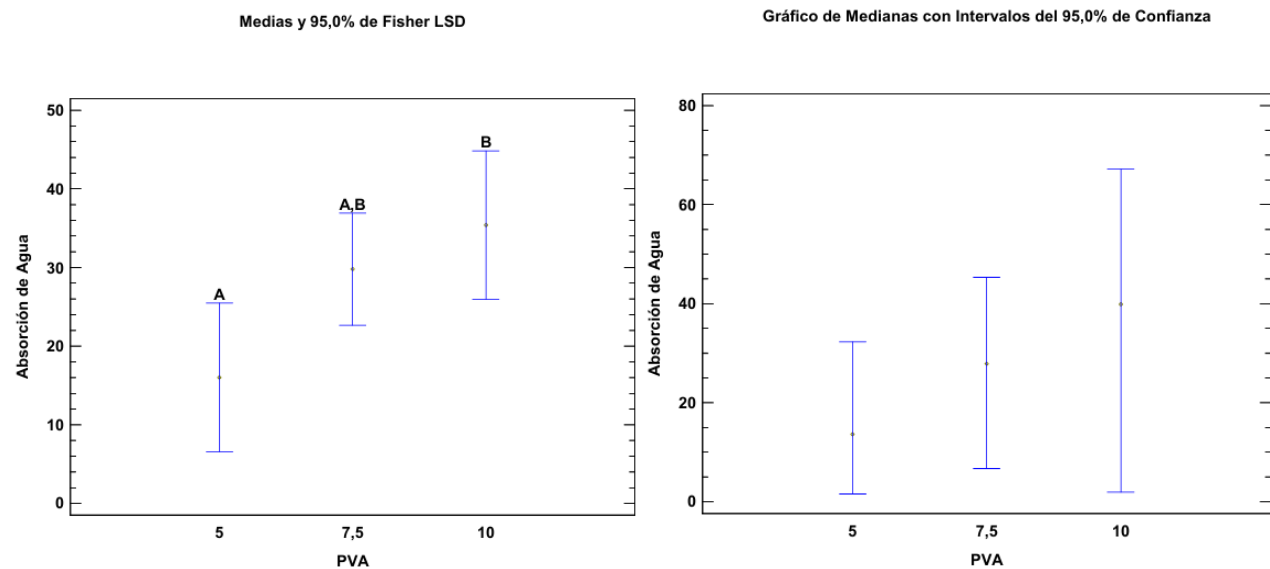


Figura A8-1: Gráfico de medias y gráfico de medianas para la absorción de agua por PVA.

Tabla A8-3: Tabla ANOVA para absorción de agua por SSA.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	72,7609	2	36,3805	0,06	0,9393
Intra grupos	24373,4	42	580,318		
Total (Corr.)	24446,1	44			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de absorción de Agua entre un nivel de SSA y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A8-4: Prueba de múltiples rangos para absorción de agua por SSA. El “*” indica una diferencia significativa.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0,2-0,3		-2,87655	17,5926
0,2-0,4		-0,7875	19,8471
0,3-0,4		2,08905	17,5926

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza.

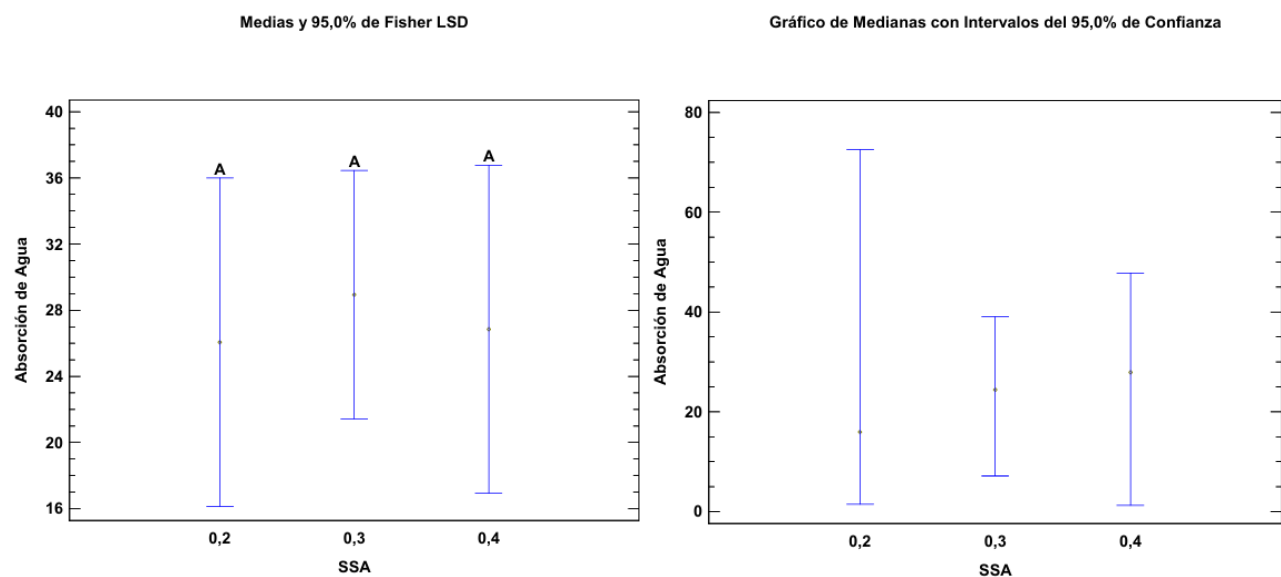


Figura A8-2: Gráfico de medias y gráfico de medianas para la absorción de agua por SSA.

Tabla A8-5: Tabla ANOVA para absorción de agua por furfural.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	871,207	2	435,604	0,78	0,4667
Intra grupos	23574,9	42	561,307		
Total (Corr.)	24446,1	44			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de absorción de Agua entre un nivel de furfural y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A8-6: Prueba de múltiples rangos para absorción de agua por furfural.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
4,26-5,26		10,6224	17,302
4,26-6,26		5,7175	19,5193
5,26-6,26		-4,90488	17,302

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza.

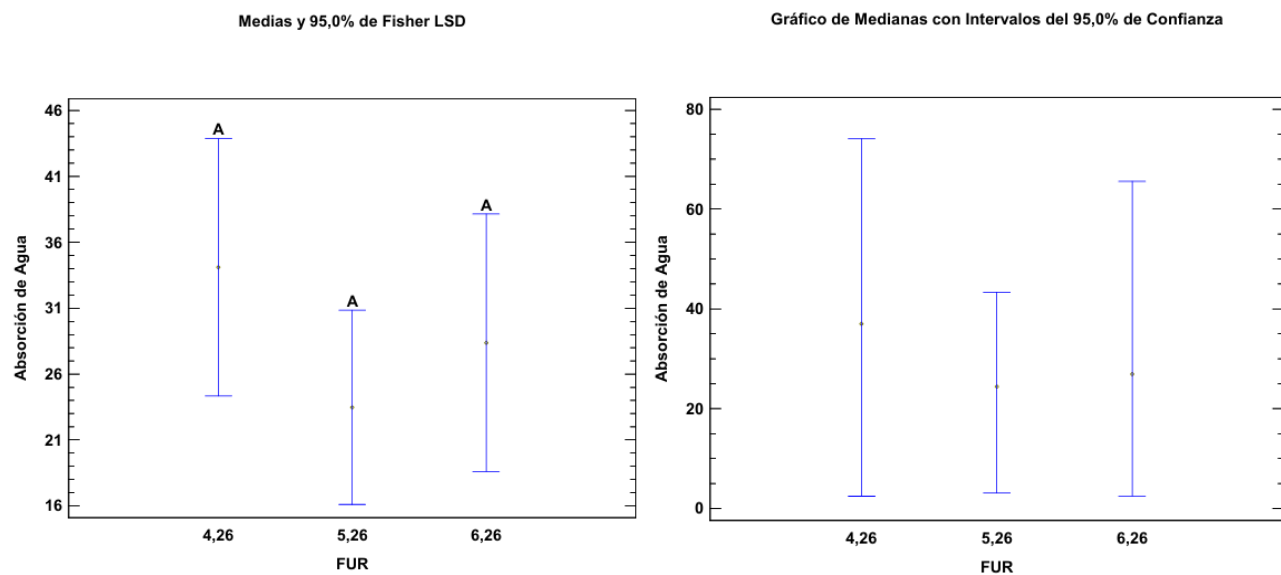


Figura A8-3: Gráfico de medias y gráfico de medianas para la absorción de agua por furfural.

Anexo 9: Membranas después de humectación previa a EIS.

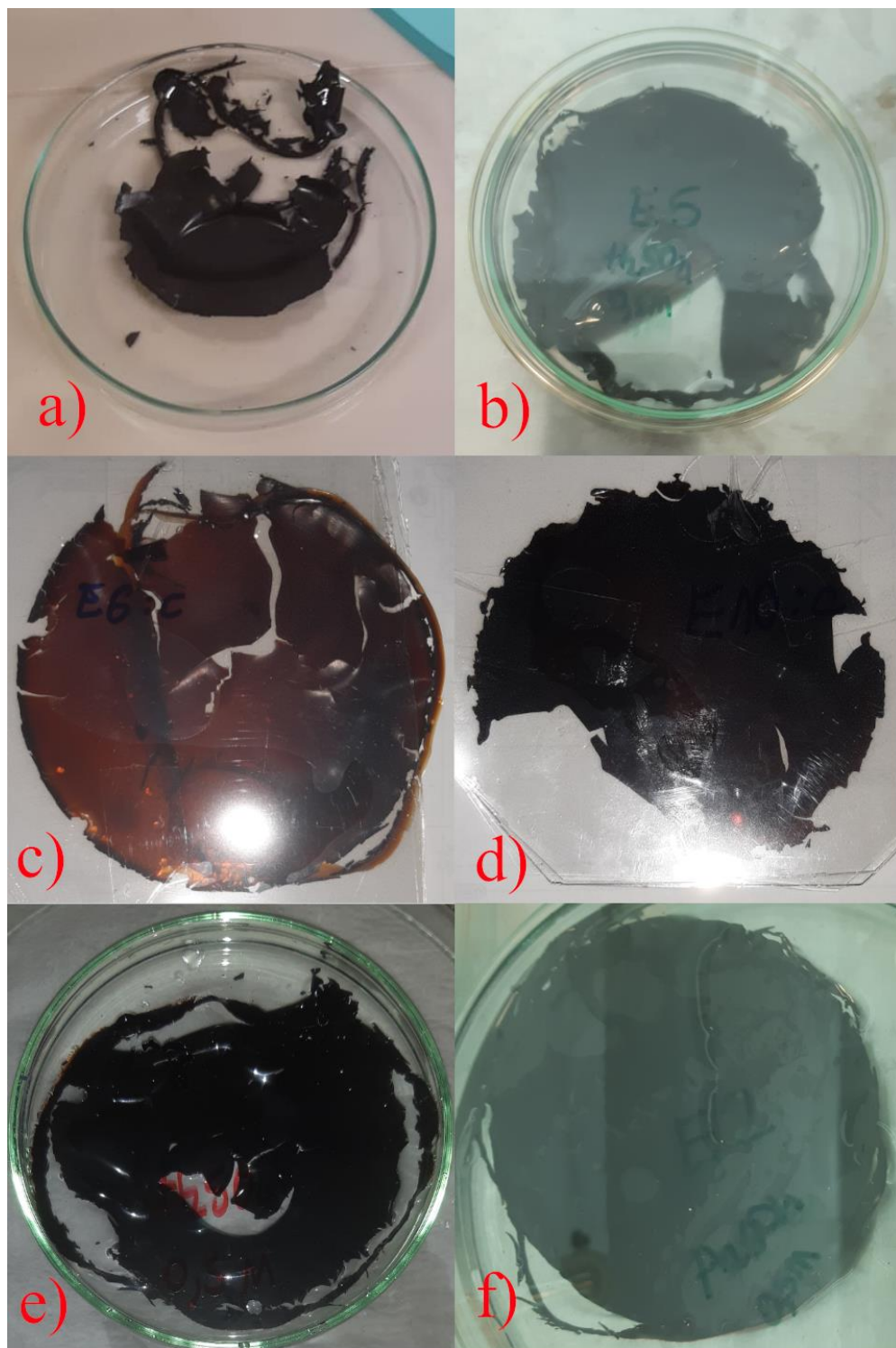


Figura A8-1: a) Membrana de la ejecución 4. b) Membrana de la ejecución 5. c) Membrana de la ejecución 6. d) Membrana de la ejecución 10. e) Membrana de la ejecución 14. f) Membrana de la ejecución 12 con leve deterioro de sus bordes.

Anexo 10: Resultados de las pruebas de conductividad protónica

Ejecución 1

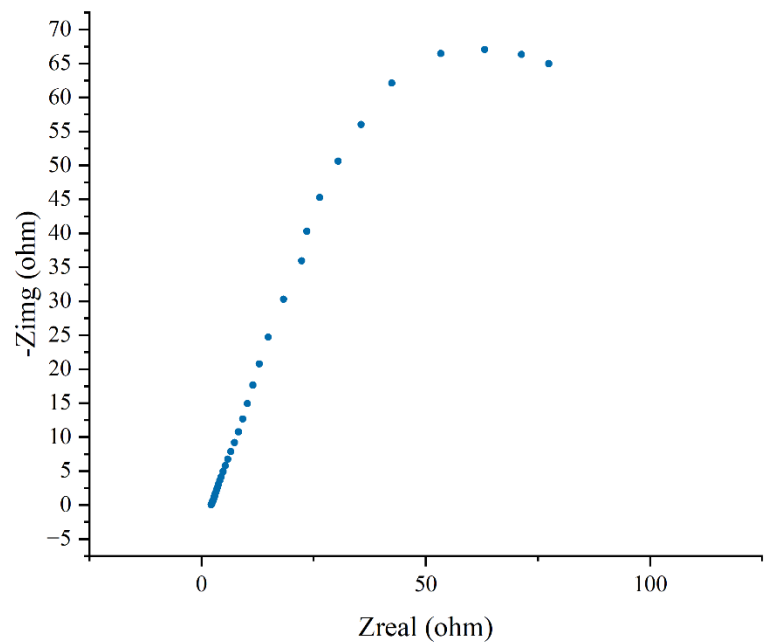


Tabla A10-1: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 1.

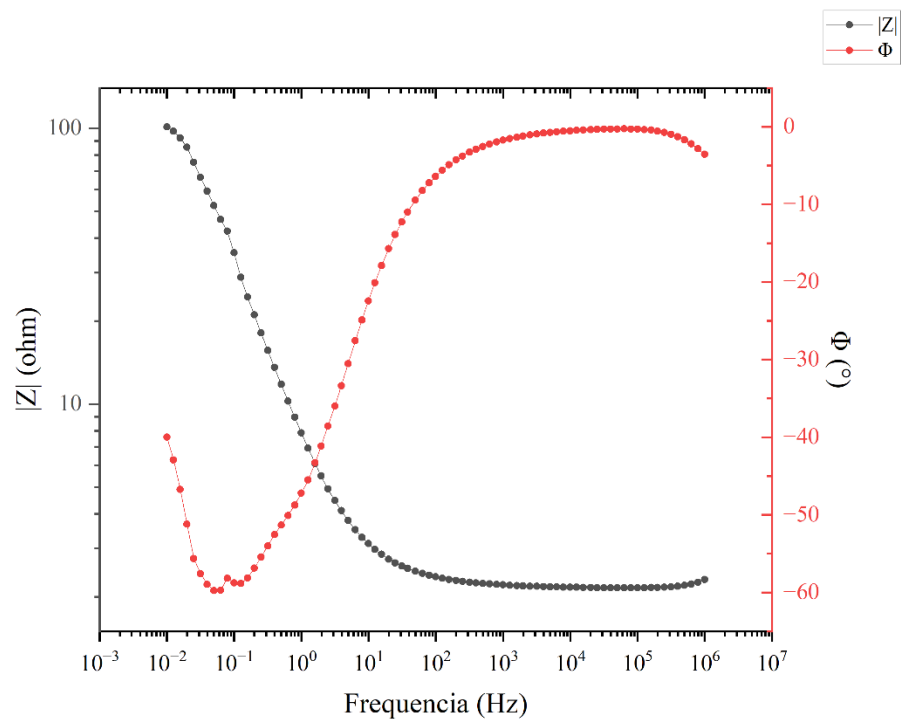


Tabla A10-2: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 1.

Ejecución 2

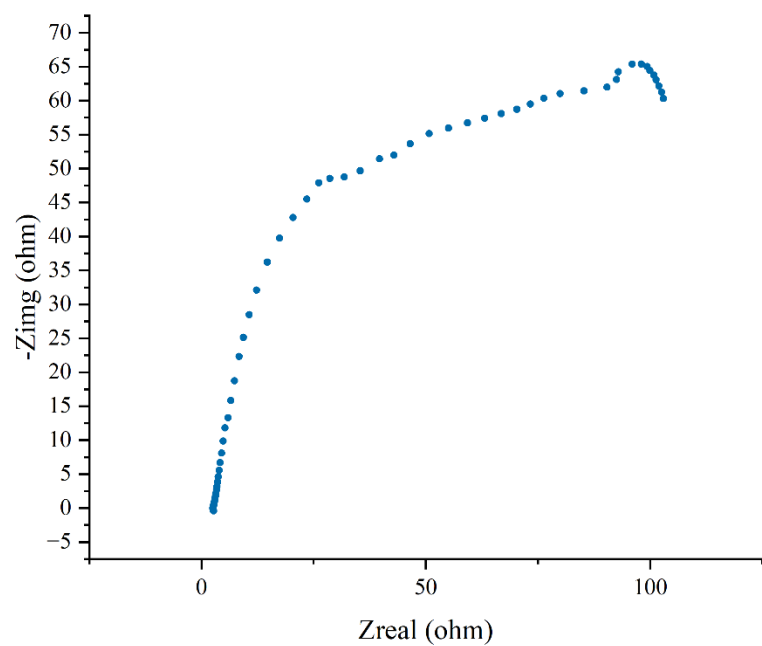


Tabla A10-3: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 2.

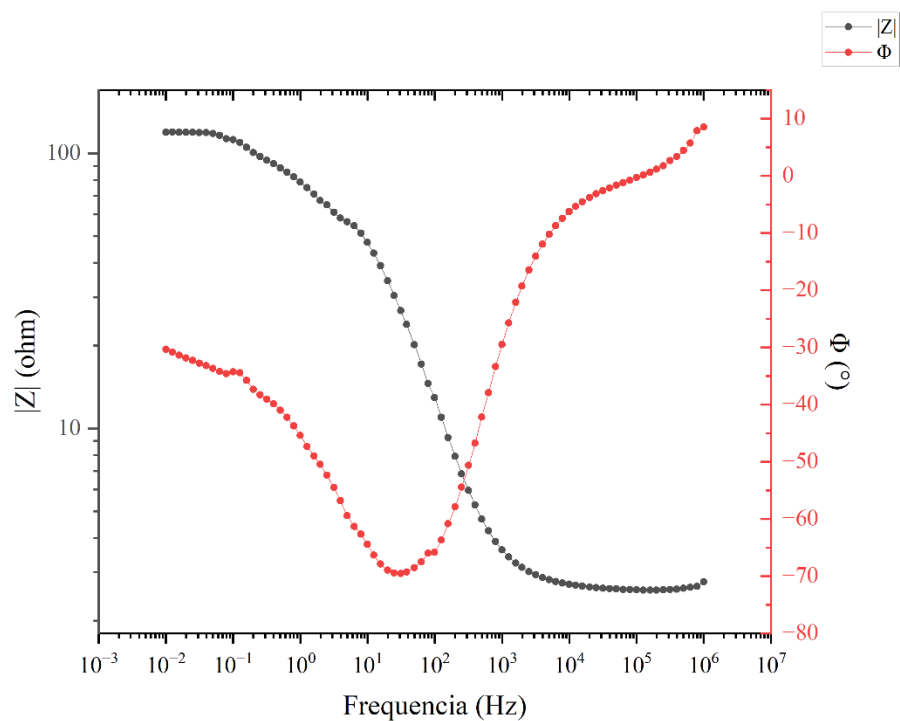


Tabla A10-4: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 2.

Ejecución 3

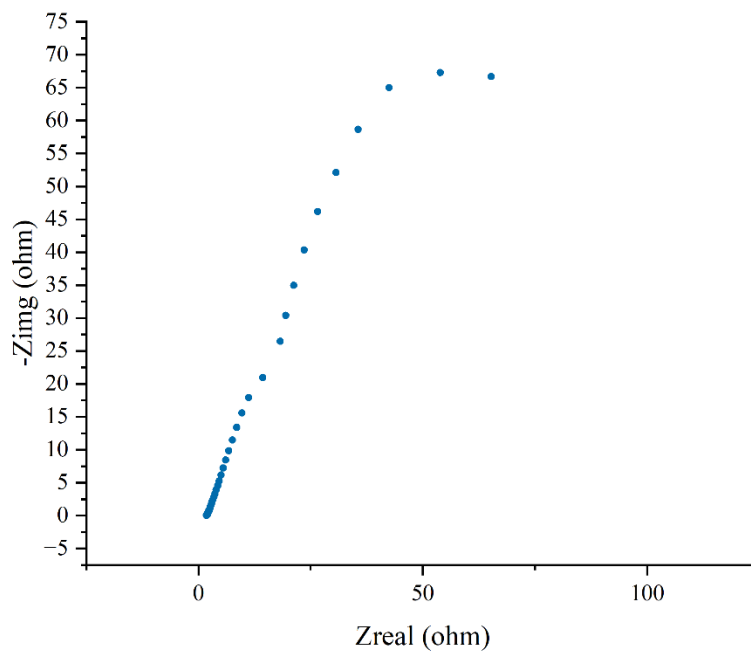


Tabla A10-5: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 3.

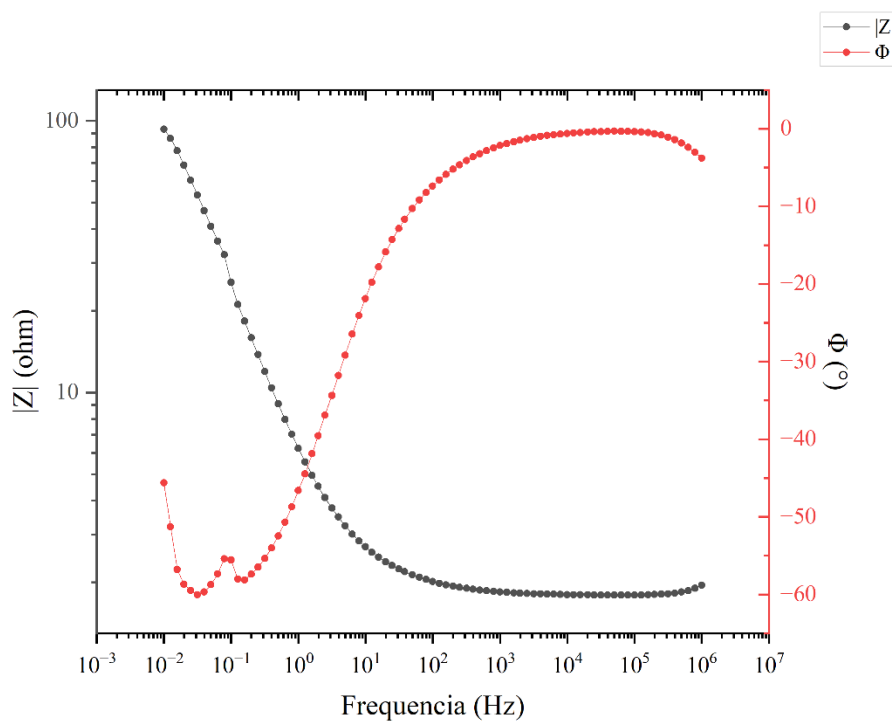


Tabla A10-6: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 3.

Ejecución 7

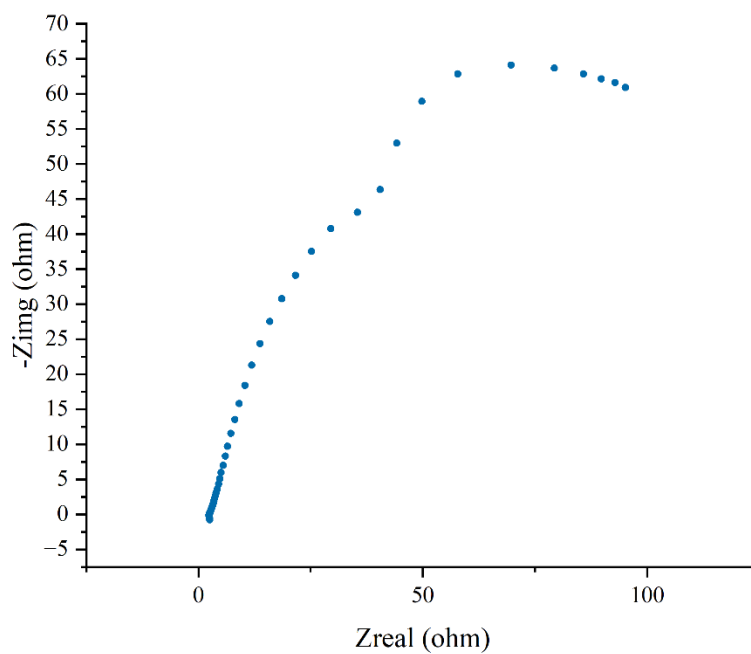


Tabla A10-7: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 7.

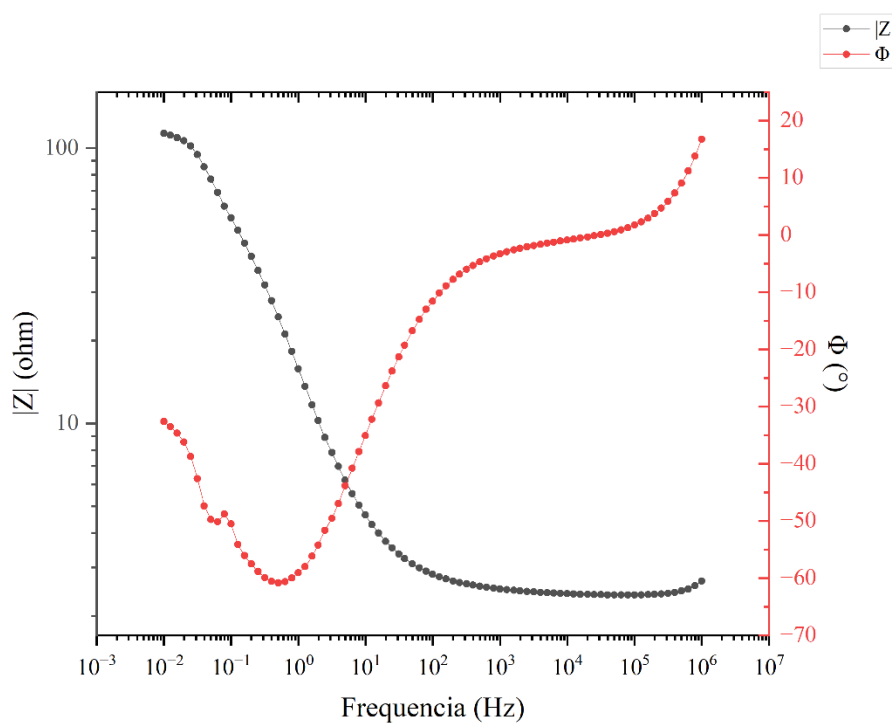


Tabla A10-8: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 7.

Ejecución 8

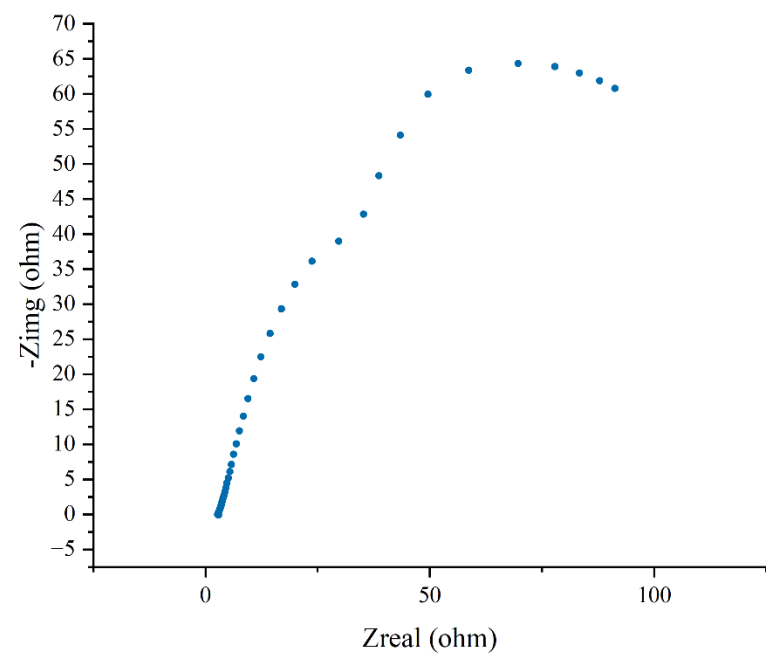


Tabla A10-9: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 8.

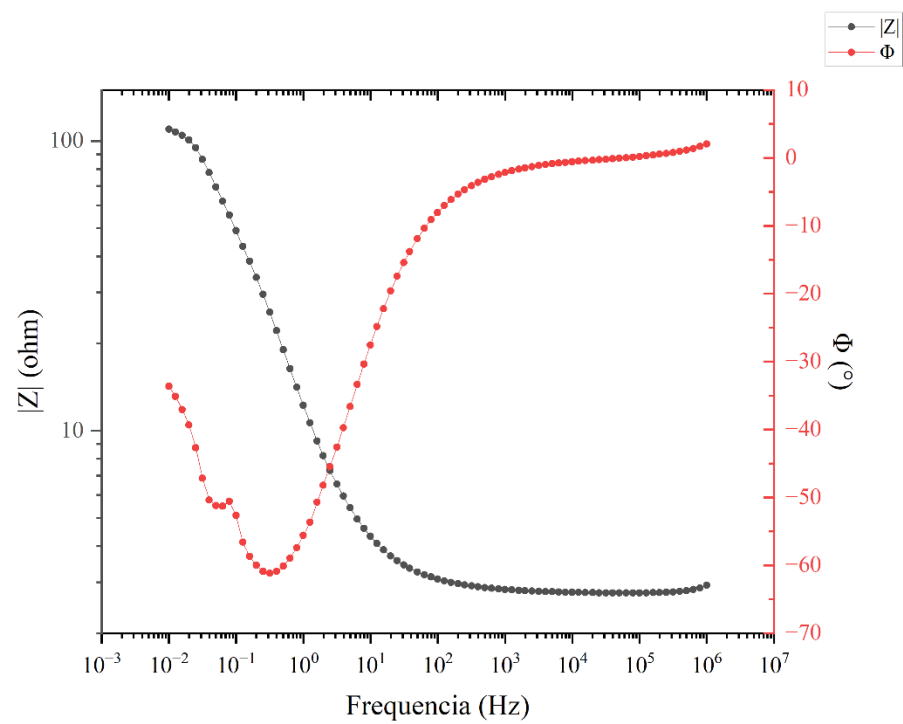


Tabla A10-10: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 8.

Ejecución 9

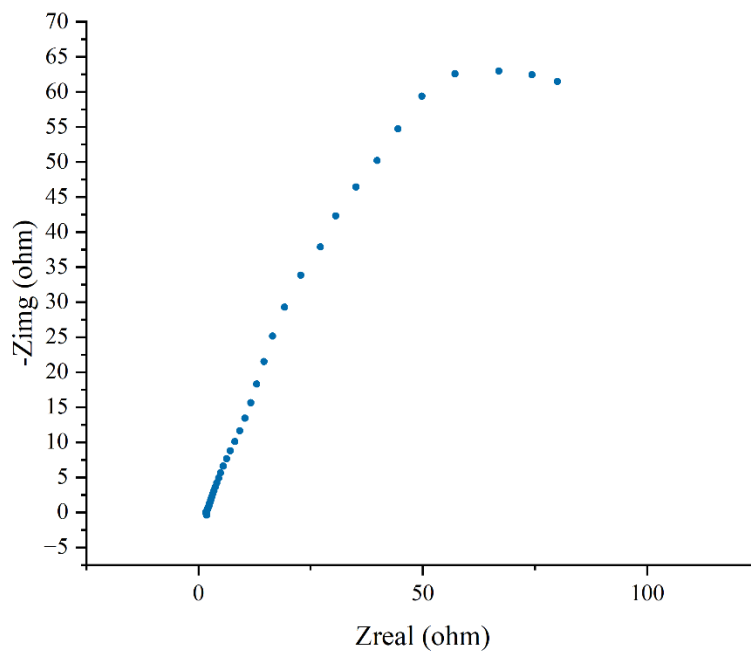


Tabla A10-11: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 9.

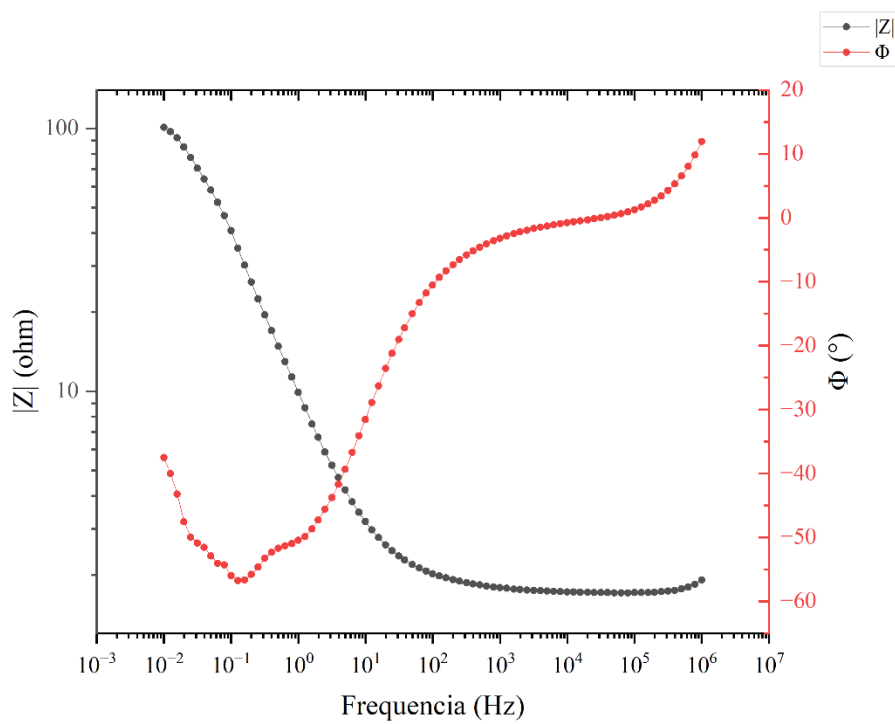


Tabla A10-12: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 9.

Ejecución 11

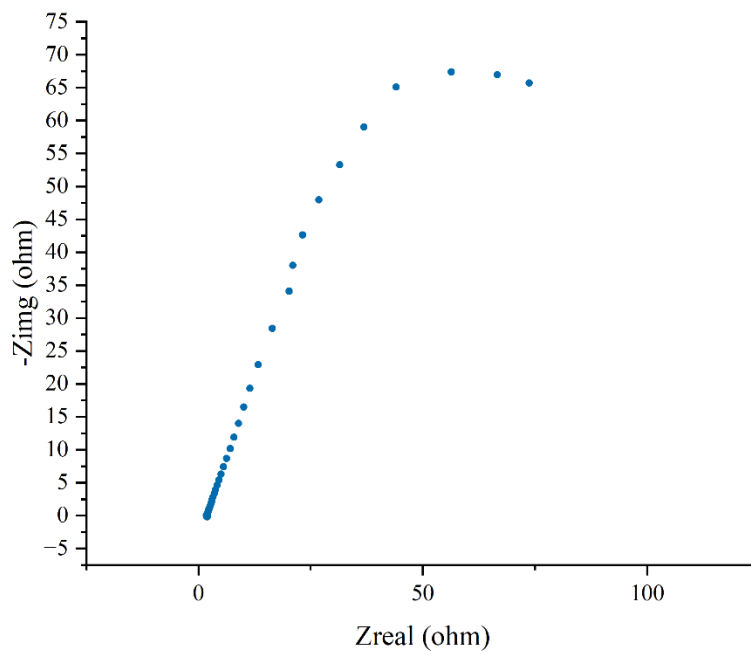


Tabla A10-13: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 11.

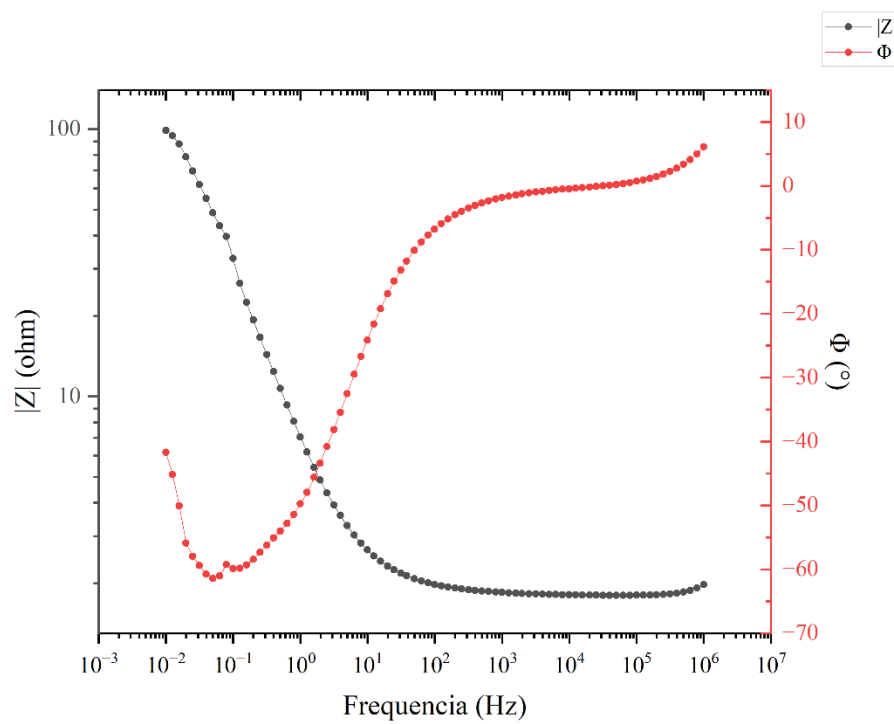


Tabla A10-14: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 11.

Ejecución 12

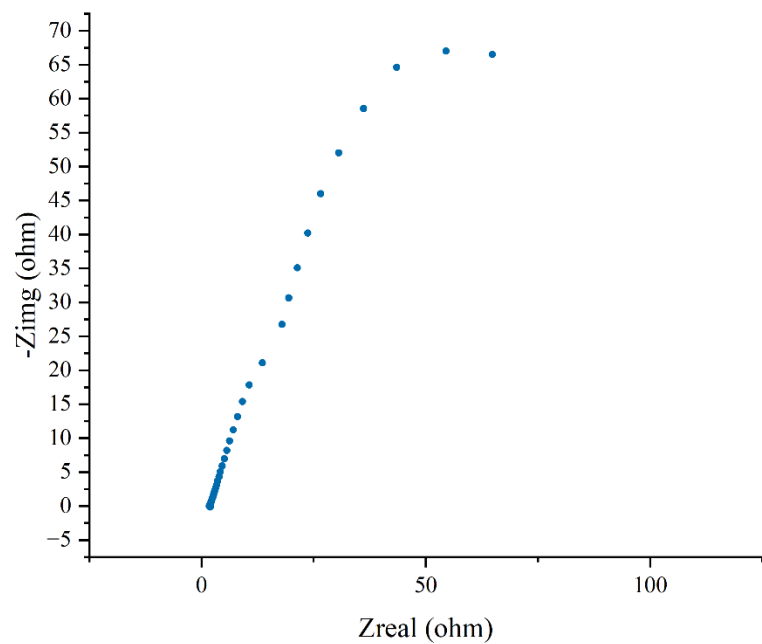


Tabla A10-15: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 12.

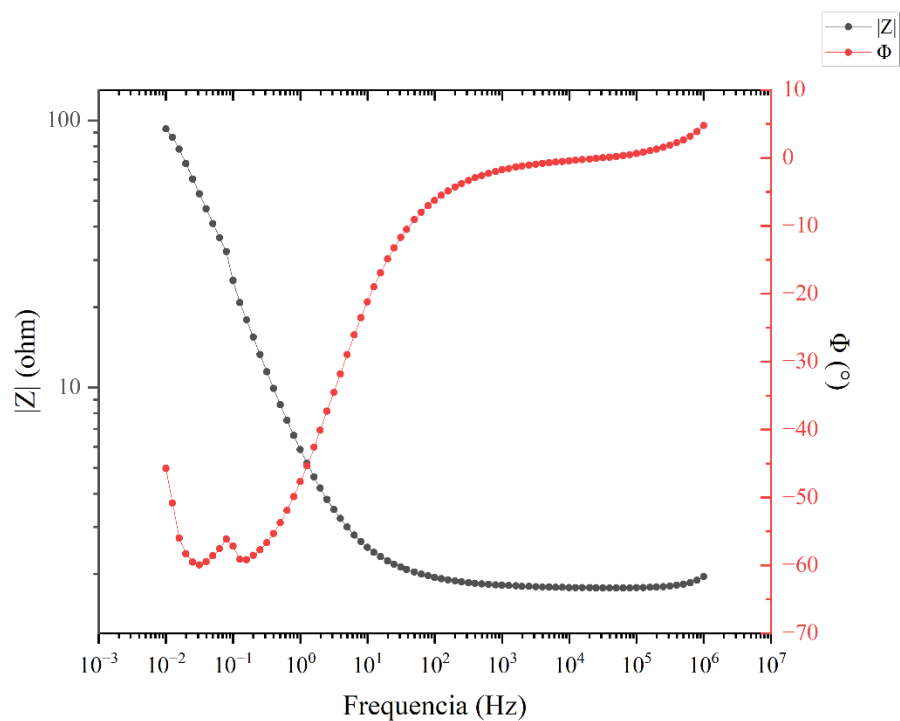


Tabla A10-16: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 12.

Ejecución 13

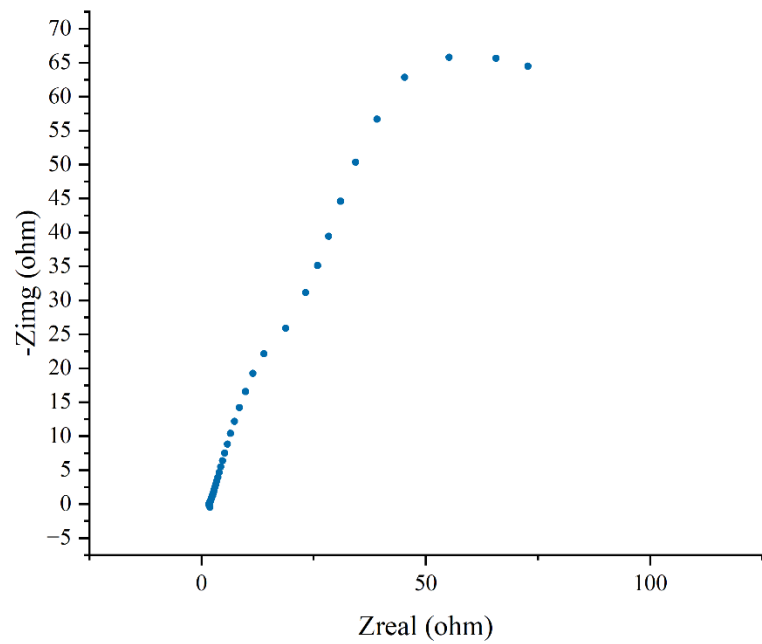


Tabla A10-17: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 13.

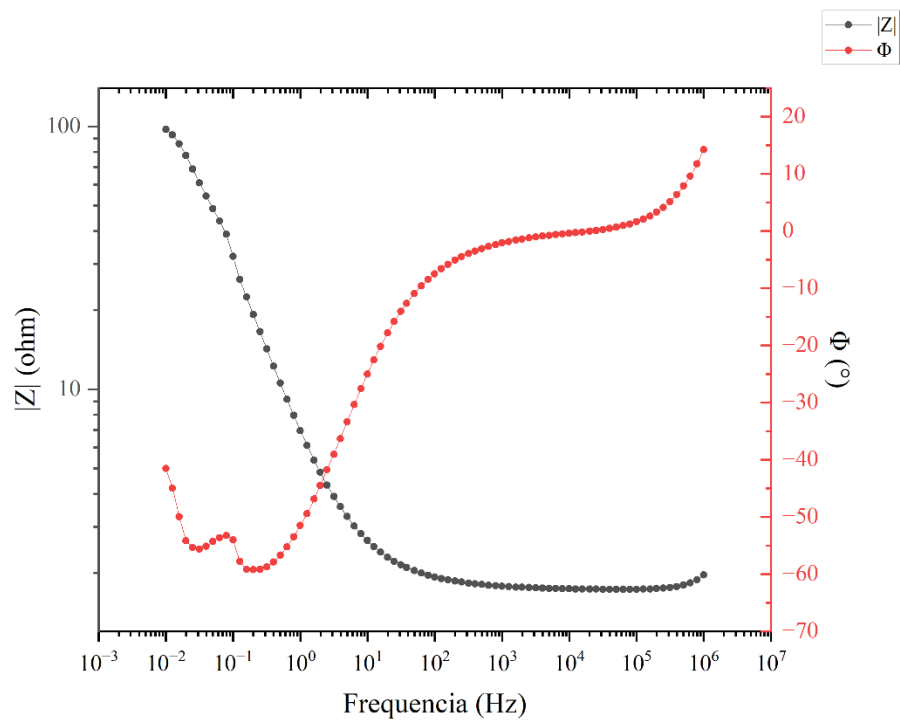


Tabla A10-18: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 13.

Ejecución 15

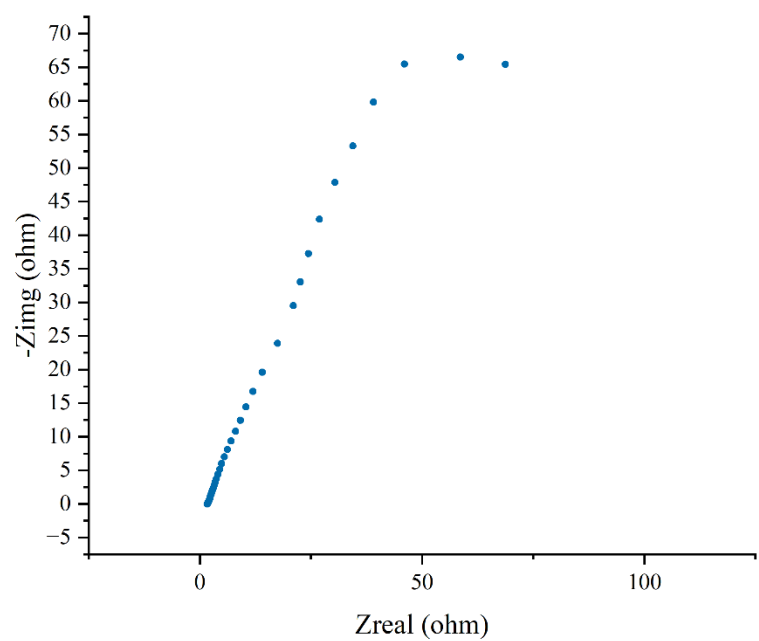


Tabla A10-19: Gráfico de Nyquist de EIS realizada para ejecución 15.

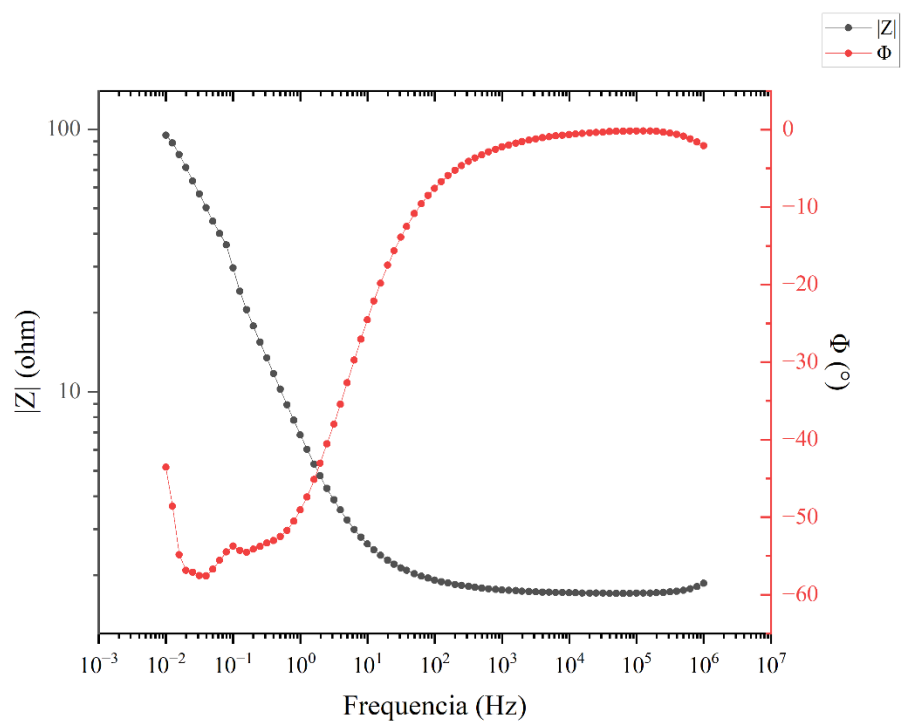


Tabla A10-20: Gráfico de Bode de EIS realizada para ejecución 15.

Anexo 11: Tratamiento estadístico para conductividad protónica

Análisis estadístico para la conductividad protónica por PVA

Tabla A11-1: Tabla ANOVA para conductividad protónica por PVA.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,53717	2	1,26859	1,64	0,2345
Intra grupos	9,27772	12	0,773143		
Total (Corr.)	11,8149	14			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de conductividad protónica entre un nivel de PVA y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A11-2: Prueba de múltiples rangos para conductividad protónica por PVA.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
5 - 7,5		-0,881786	1,20079
5 - 10		-0,125	1,35468
7,5 - 10		0,756786	1,20079

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza.

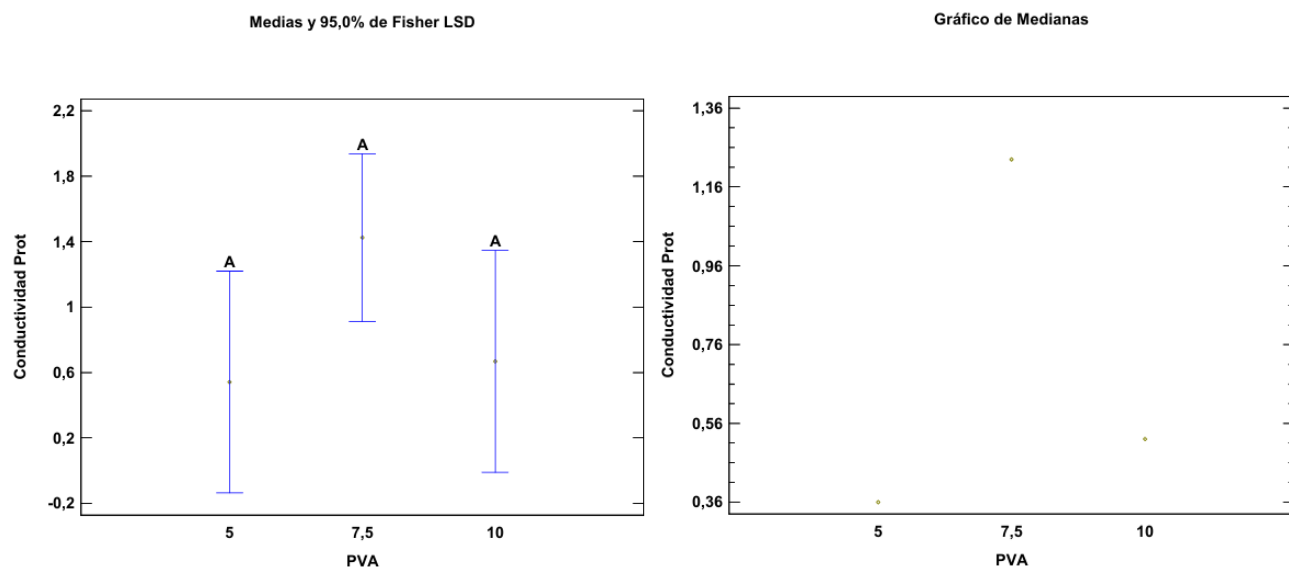


Figura A8-1: Gráfico de medias y gráfico de medianas para conductividad protónica por PVA.

Análisis estadístico para la conductividad protónica por SSA

Tabla A11-3: Tabla ANOVA para conductividad protónica por SSA.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,28172	2	0,640861	0,73	0,5021
Intra grupos	10,5332	12	0,877764		
Total (Corr.)	11,8149	14			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de conductividad protónica entre un nivel de SSA y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A11-4: Prueba de múltiples rangos para conductividad protónica por SSA.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0,2 - 0,3		0,634286	1,27946
0,2 - 0,4		0,7	1,44343
0,3 - 0,4		0,0657143	1,27946

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza.

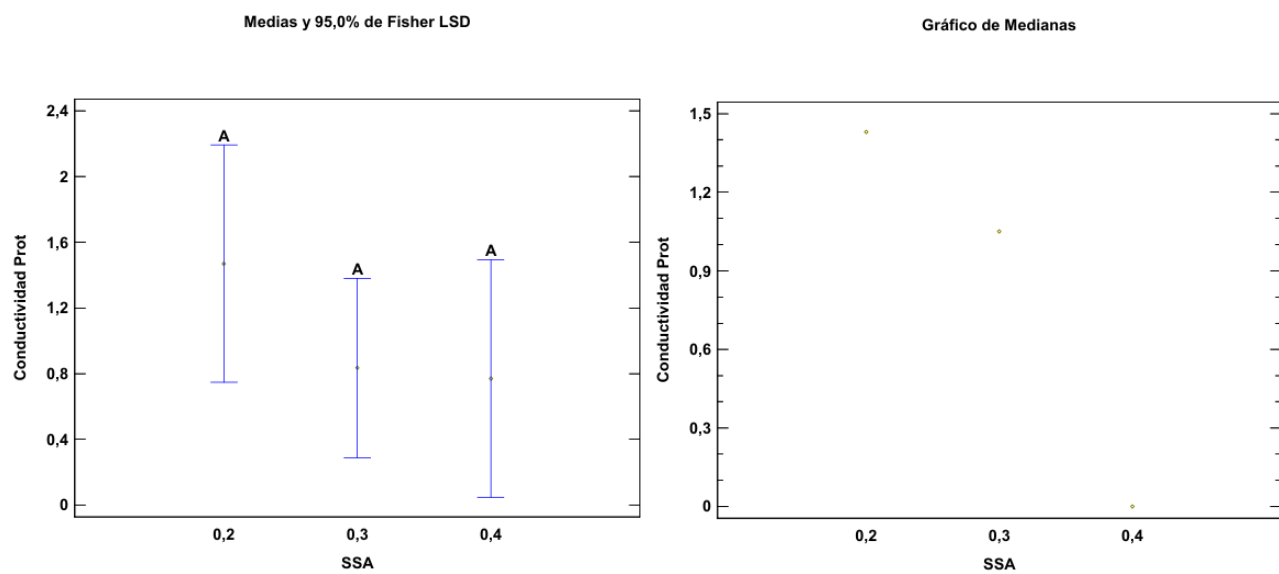


Figura A8-2: Gráfico de medias y gráfico de medianas para conductividad protónica por SSA.

Análisis estadístico para la conductividad protónica por furfural

Tabla A11-5: Tabla ANOVA para conductividad protónica por furfural.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2,13502	2	1,06751	1,32	0,3024
Intra grupos	9,67987	12	0,806656		
Total (Corr.)	11,8149	14			

Dado que el valor P obtenido en teste caso es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de conductividad protónica entre un nivel de furfural y otro, con un nivel del 5% de significación.

Se procede analizar la prueba de múltiples rangos:

Tabla A11-6: Prueba de múltiples rangos para absorción de agua por furfural.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
4,26 - 5,26		0,789286	1,22654
4,26 - 6,26		0,935	1,38373
5,26 - 6,26		0,145714	1,22654

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza.

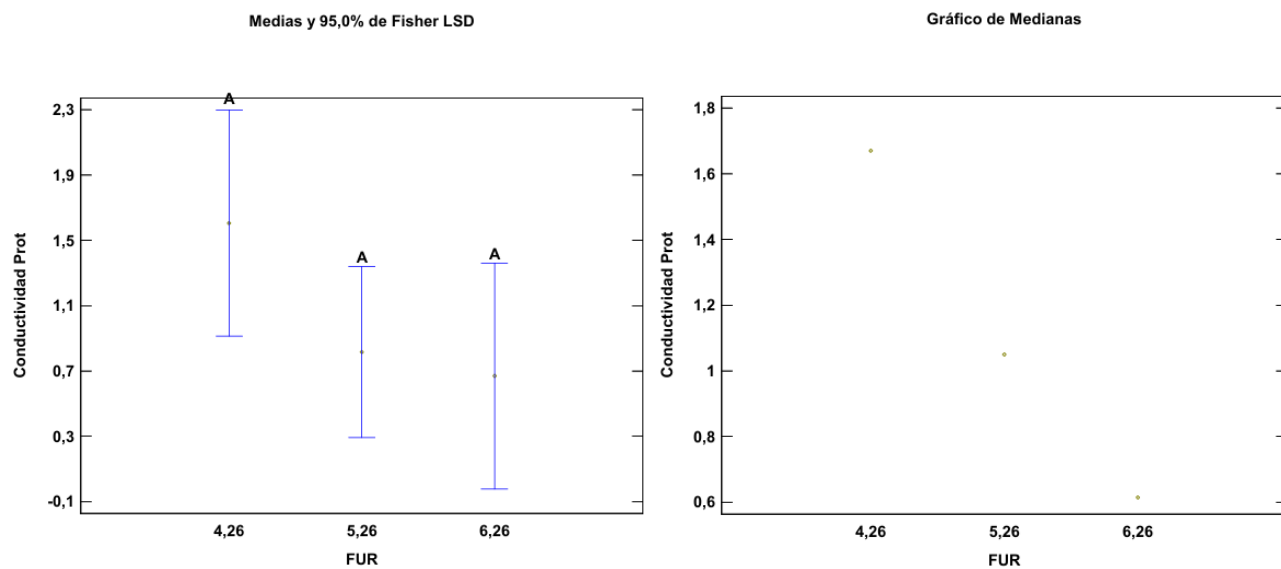


Figura A8-3: Gráfico de medias y gráfico de medianas para conductividad protónica por furfural.

Anexo 12: Espectros FTIR

Espectros FTIR ejecución 1

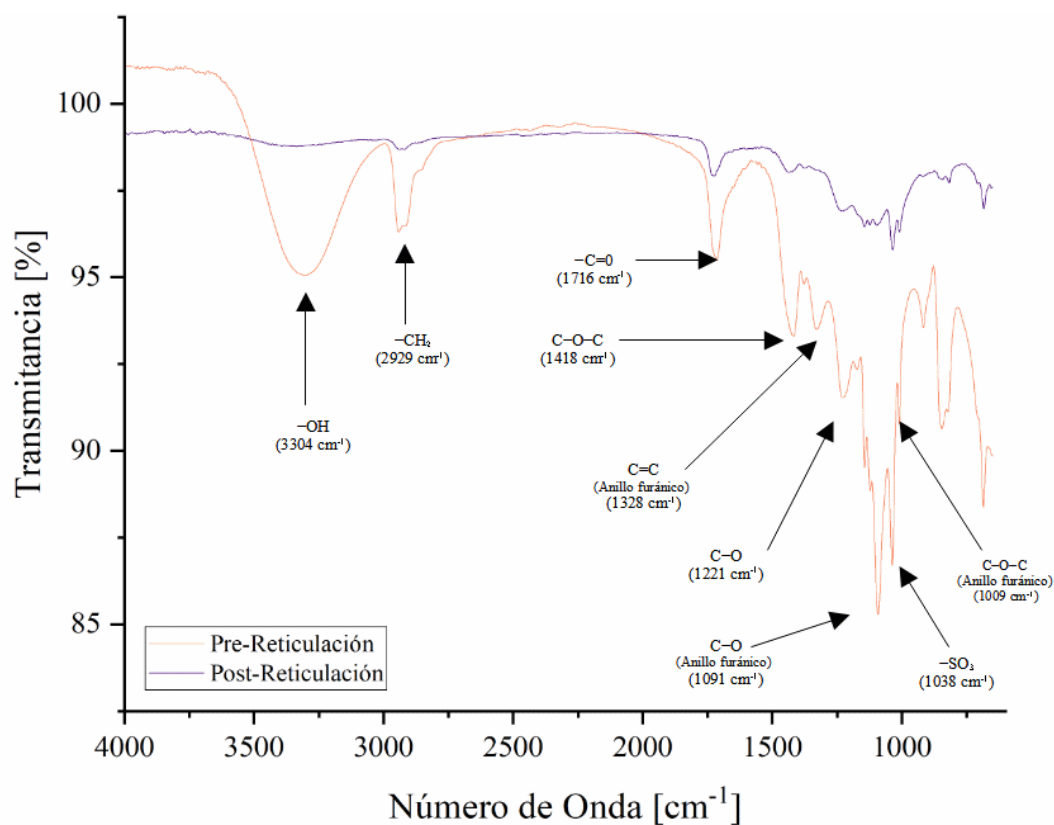


Figura A12-1: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 5,26 g).

Observaciones:

Observaciones efectuadas en la **Sección 4.5**.

Espectros FTIR ejecución 2

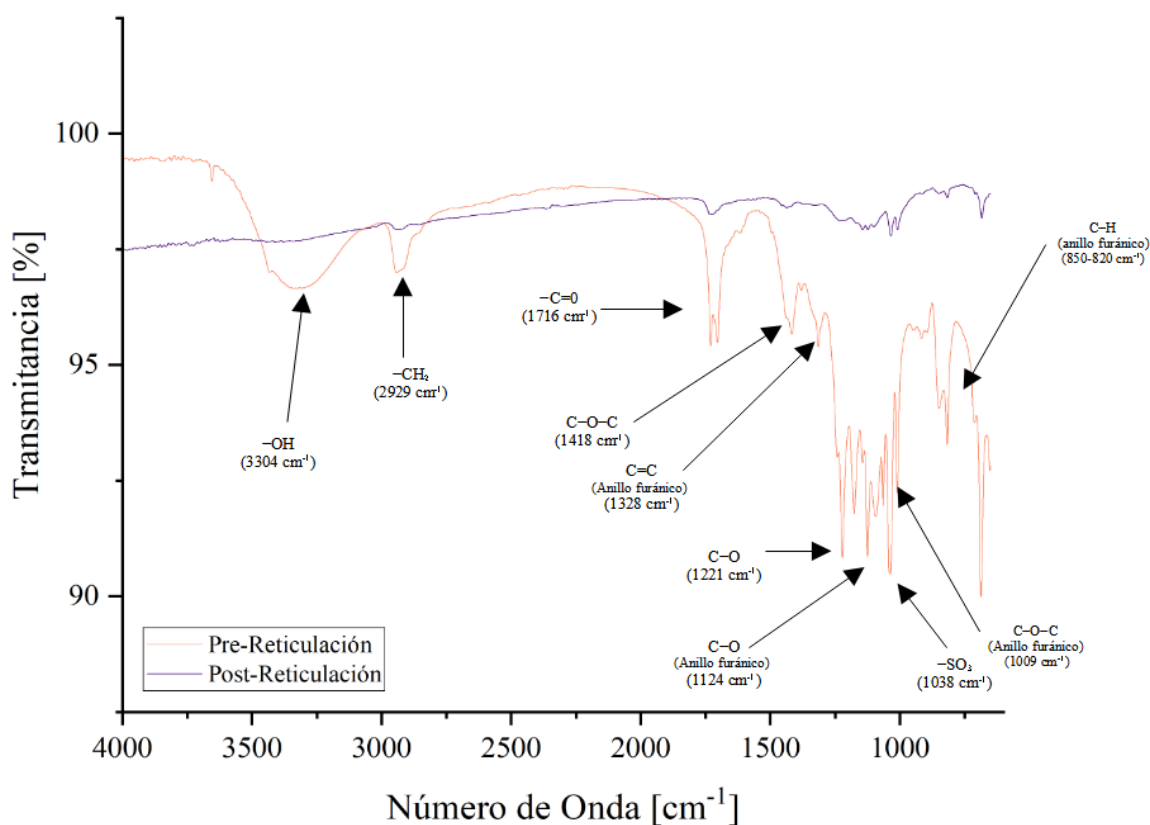


Figura A12-2: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 5,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento ligeramente distinto al presentado por la ejecución 1. Se observa una mayor intensidad por parte de los picos asociados a los entrecruzantes. Este comportamiento se atribuye a una menor densidad de enlaces provocada por la menor proporción de SSA.

Espectros FTIR ejecución 3

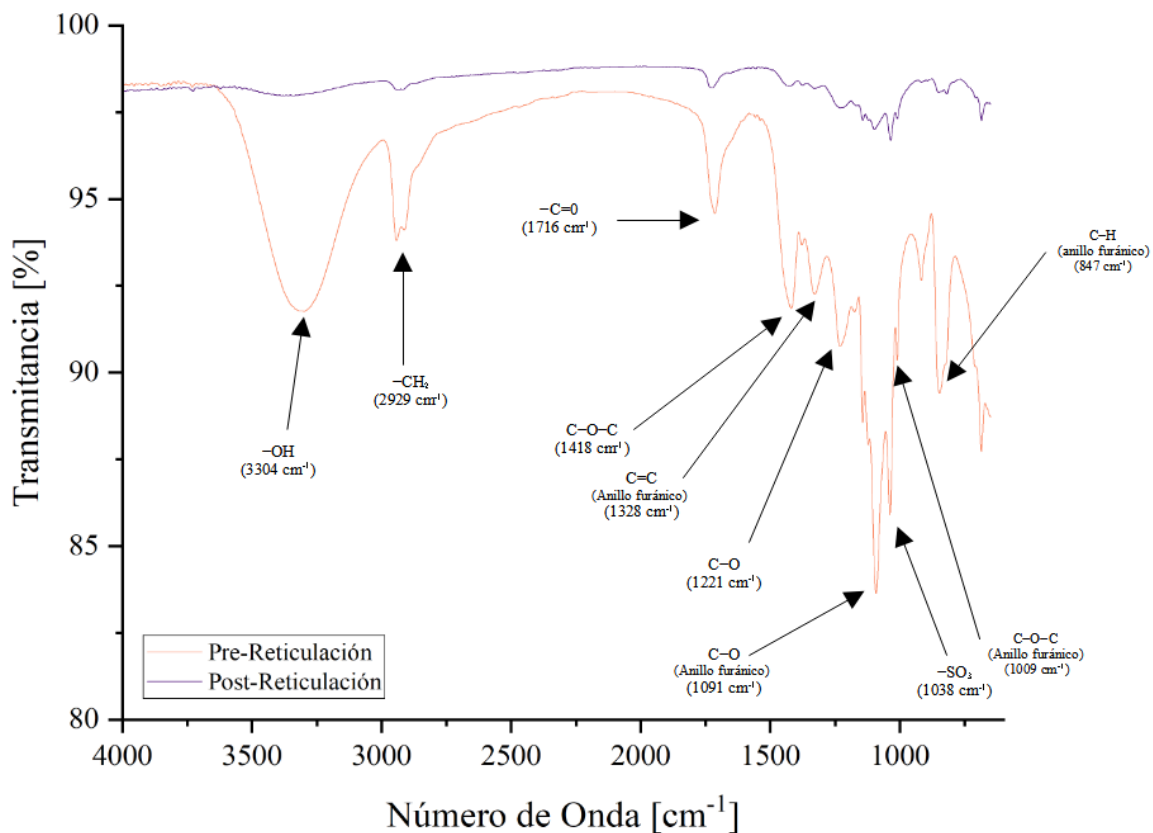


Figura A12-3: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 5,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1. La intensidad de los picos es mayor cantidad de espacio provista por una mayor cantidad de PVA y una proporción reducida de SSA.

Espectros FTIR ejecución 4

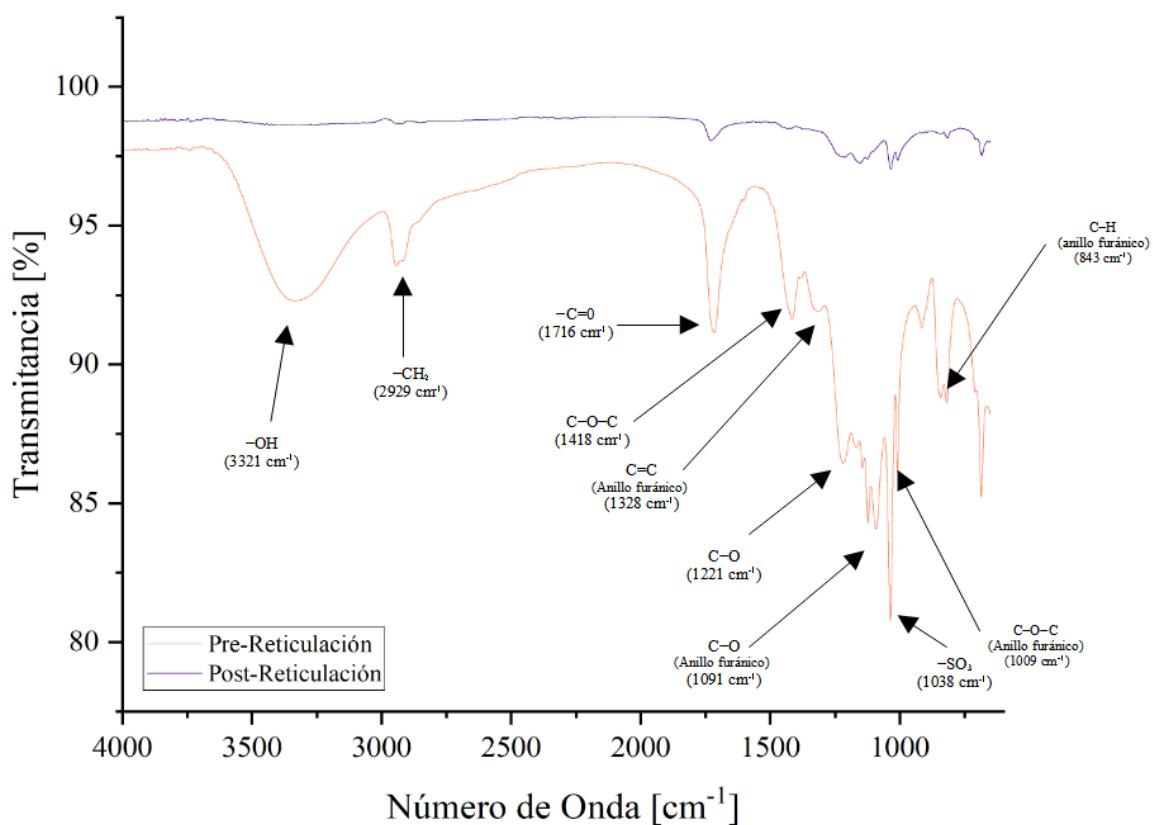


Figura A12-4: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,4; FUR = 5,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1. La mayor proporción de SSA produce una mayor intensidad en los picos asociados a los enlaces generados por este elemento entrecruzante.

Espectros FTIR ejecución 5

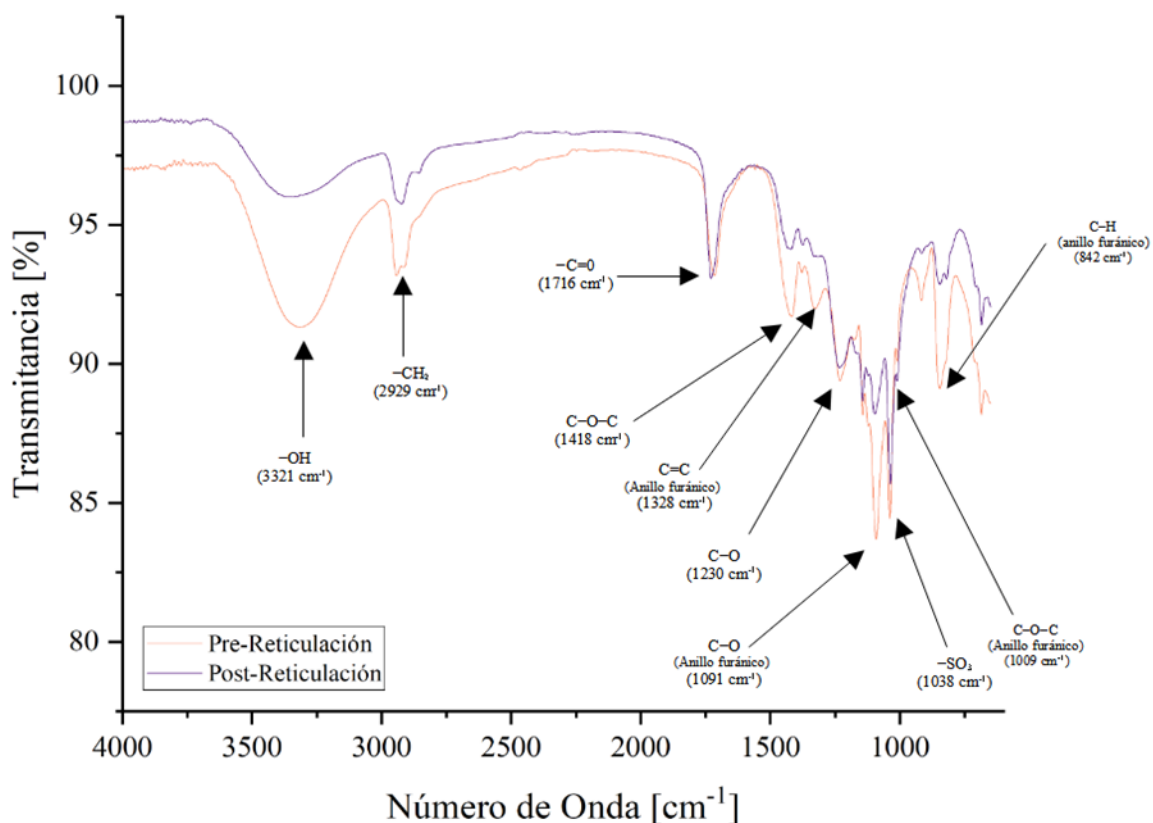


Figura A12-5: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,4; FUR = 5,26 g).

Observaciones:

Se observa una similitud entre la intensidad de la mayoría de los picos presentados por la membrana reticulada y la no reticulada con excepción de los picos relacionados al enlace carbono-oxígeno del anillo furánico y el asociado a las deformaciones fuera de plano del anillo furanico. Lo observado se asocia a la cantidad elevada de PVA en la membrana, la cual permite una menor densidad de enlaces y, por ende, un mayor espacio para que los enlaces puedan vibrar.

Espectros FTIR ejecución 6

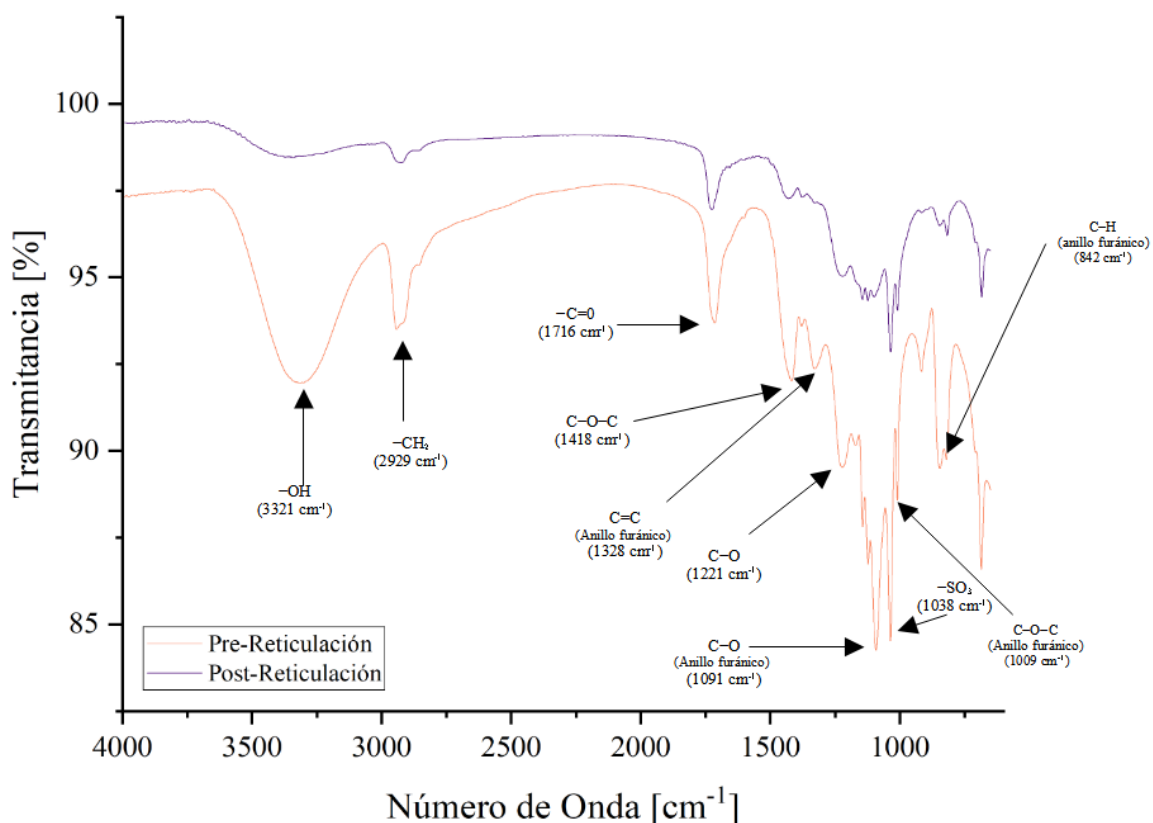


Figura A12-6: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 1 (PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 4,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1 pero con una intensidad de picos ligeramente mayor post-retiucado. Esta diferencia se asocia a una menor densidad de enlaces por efecto de la reducida cantidad de entrecruzantes comparado al esqueleto del polímero.

Espectros FTIR ejecución 7

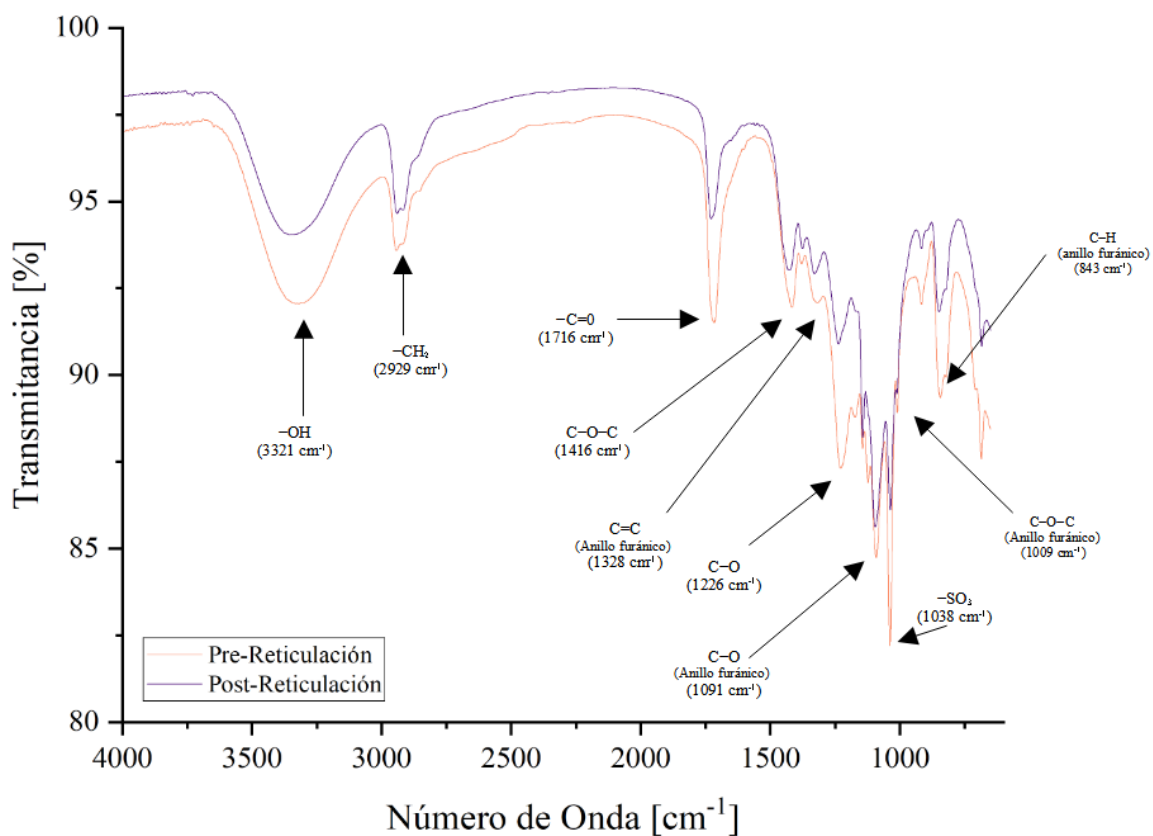


Figura A12-7: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 7 (PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 4,26 g).

Observaciones:

Se observa una similitud entre la intensidad de la mayoría de los picos presentados por la membrana reticulada y la no reticulada. Lo observado se asocia a la cantidad elevada de PVA en la membrana, la cual permite una menor densidad de enlaces y, por ende, un mayor espacio para que los enlaces puedan vibrar.

Espectros FTIR ejecución 9

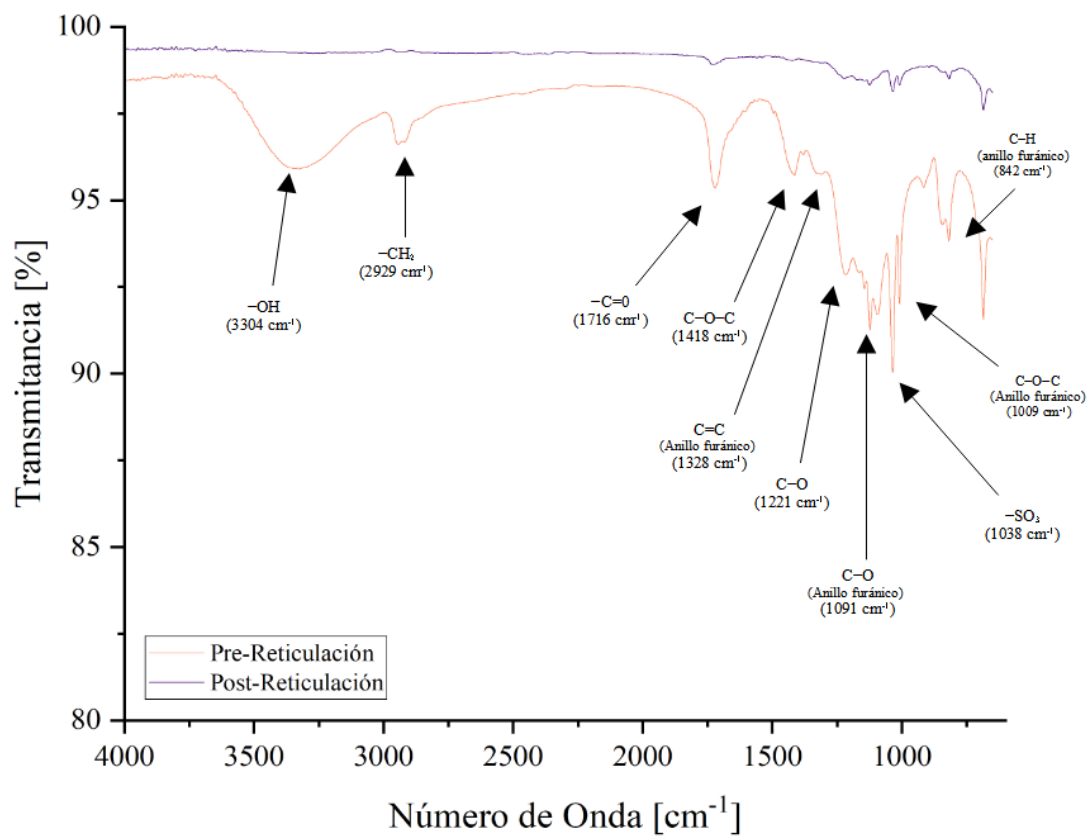


Figura A12-8: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 9 (PVA: 5 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 6,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1.

Espectros FTIR ejecución 10

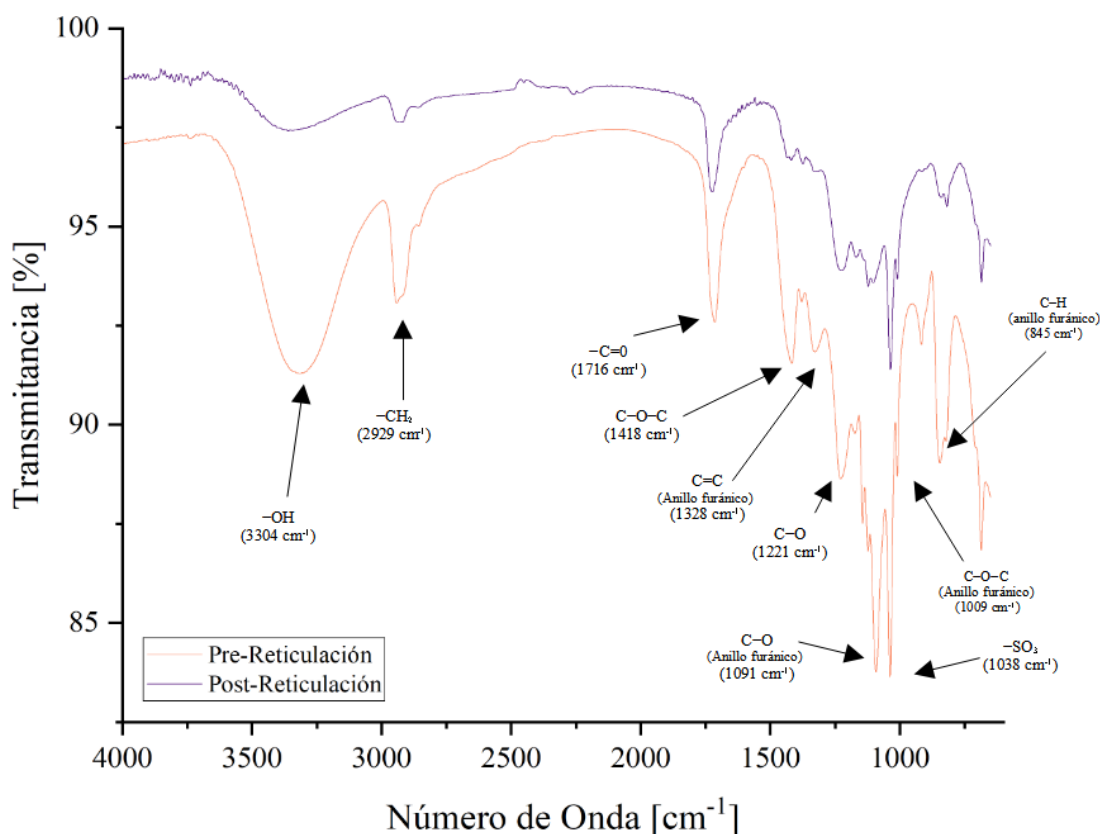


Figura A12-9: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 10 (PVA: 10 % wt; SSA:PVA = 0,3; FUR = 6,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1 pero con una intensidad de picos ligeramente mayor post-reticulado. Esta diferencia se asocia a una menor densidad de enlaces por efecto de la alta cantidad de PVA.

Espectros FTIR ejecución 11

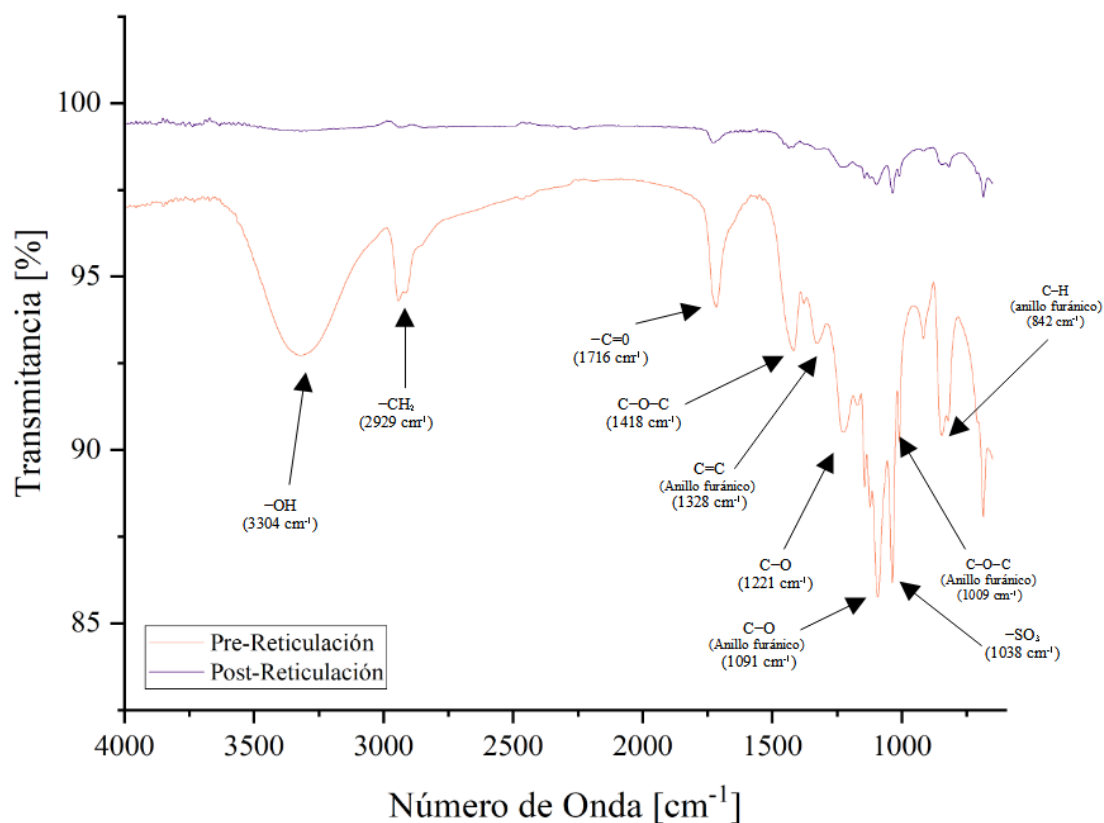


Figura A12-10: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 11 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 4,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1.

Espectros FTIR ejecución 12

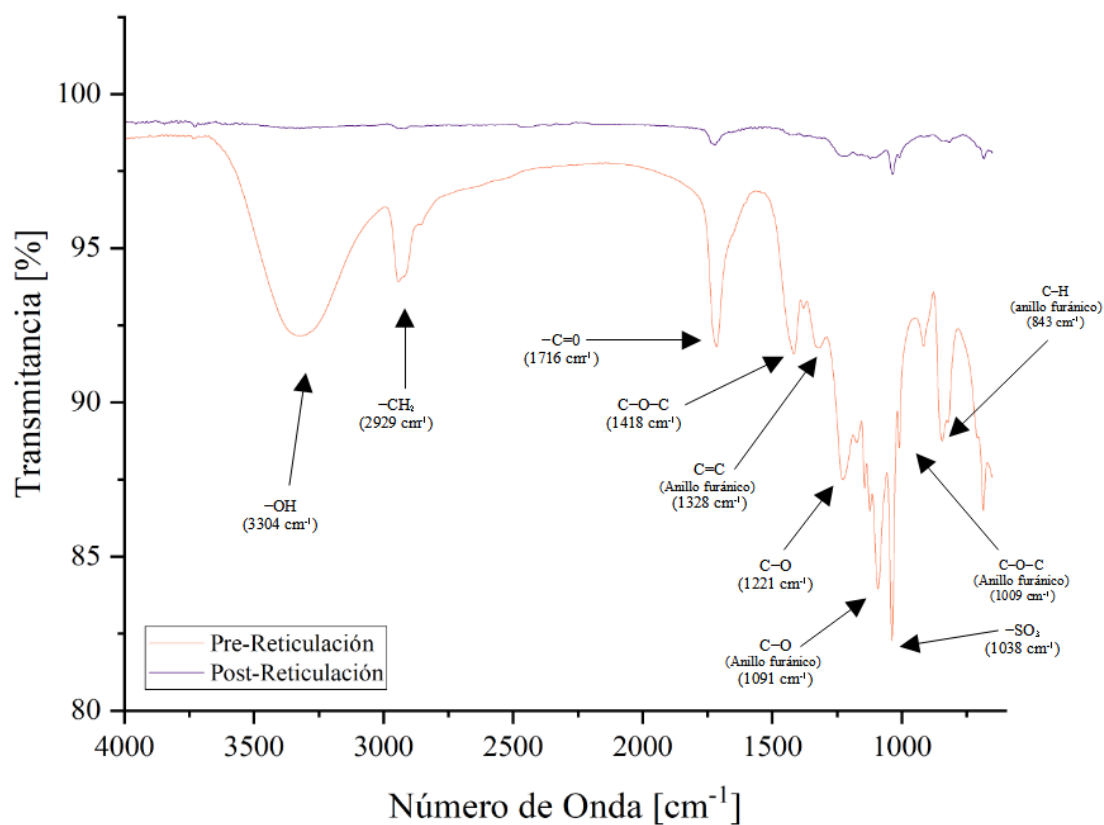


Figura A12-11: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 7 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,4; FUR = 4,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1.

Espectros FTIR ejecución 13

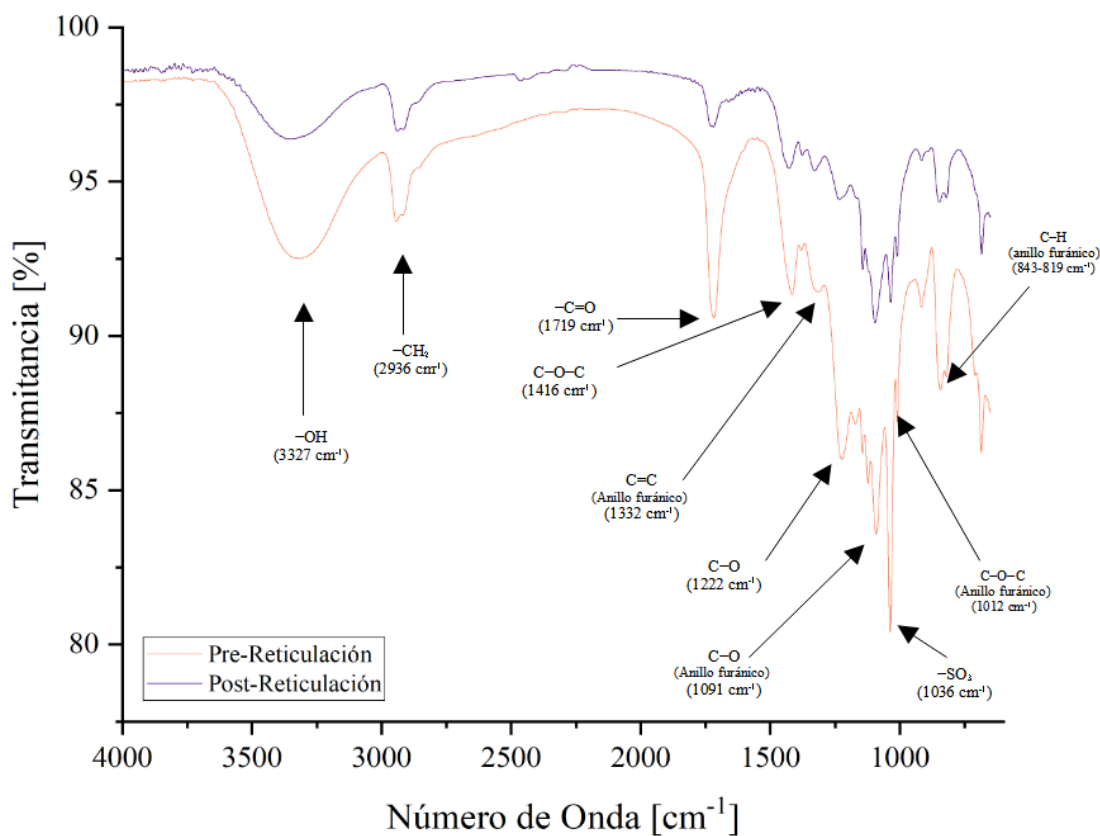


Figura A12-12: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 13 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,2; FUR = 6,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1 pero con una intensidad de picos ligeramente mayor post-reticulado. Esta diferencia se asocia a una menor densidad de enlaces por efecto de la alta cantidad de PVA.

Espectros FTIR ejecución 14

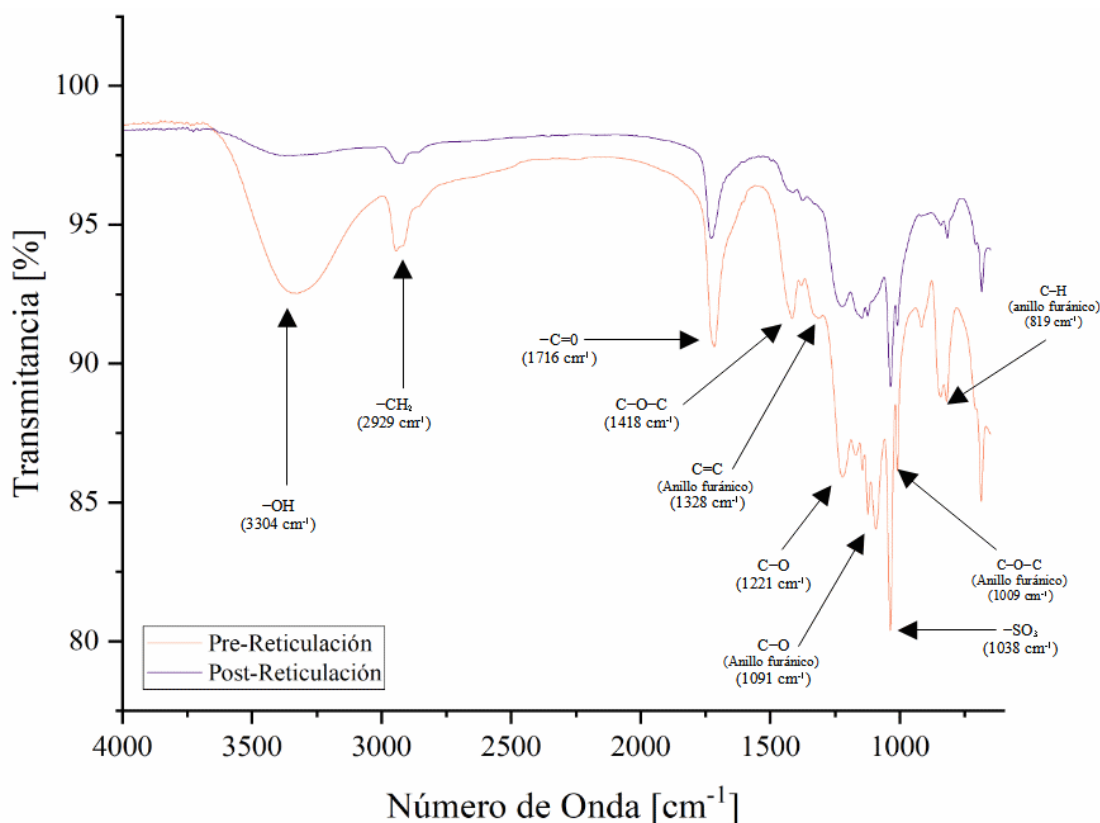


Figura A12-13: Espectros FTIR de membrana reticulada y no reticulada de ejecución 14 (PVA: 7,5 % wt; SSA:PVA = 0,4; FUR = 6,26 g).

Observaciones:

Se tiene un comportamiento similar al presentado por la ejecución 1 pero con una intensidad de picos ligeramente mayor post-reticulado. Esta diferencia se asocia a una menor densidad de enlaces por efecto de la alta cantidad de PVA.

Anexo 13: Gráficos de TGA

Ejecución 1

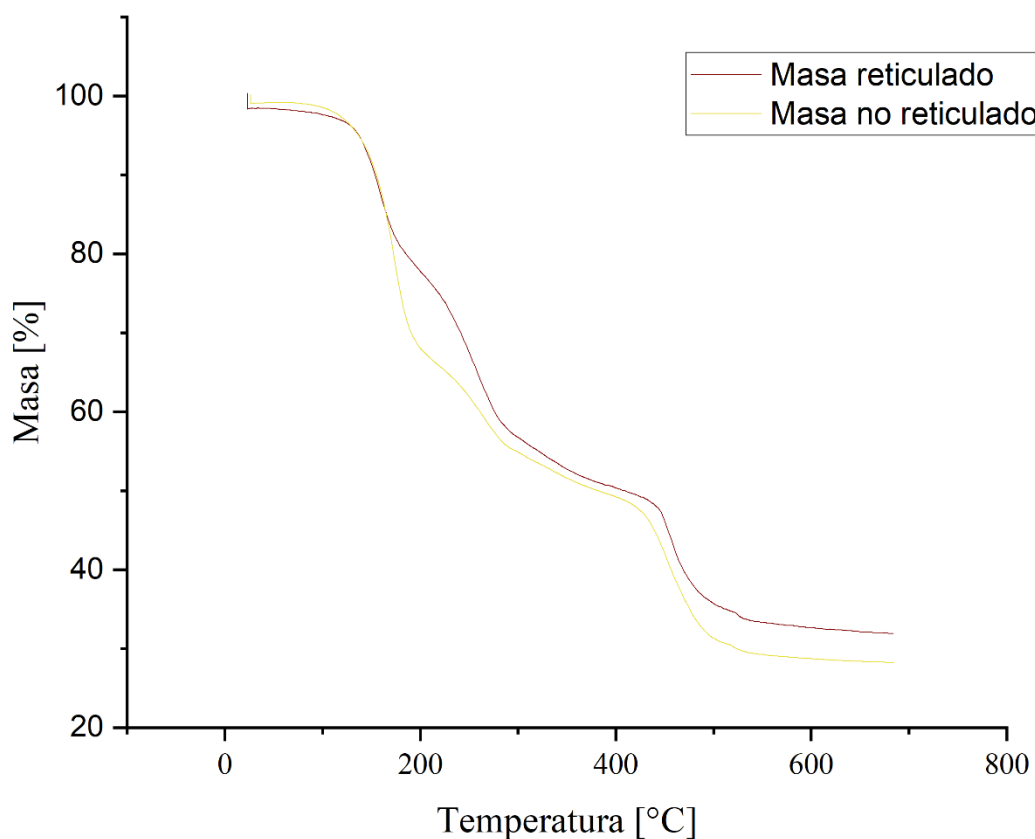


Figura A13-1: Curvas de TGA de membranas reticuladas y no reticuladas de la ejecución 1.

Observaciones:

La diferencia en la cantidad de inorgánicos después de la descomposición es atribuida a la falta de homogeneidad de las membranas. Diferencias vistas en la región intermedia se atribuyeron a la formación de nuevos enlaces por entrecruzamiento térmico tardío en la membrana no reticulada.

Ejecución 2

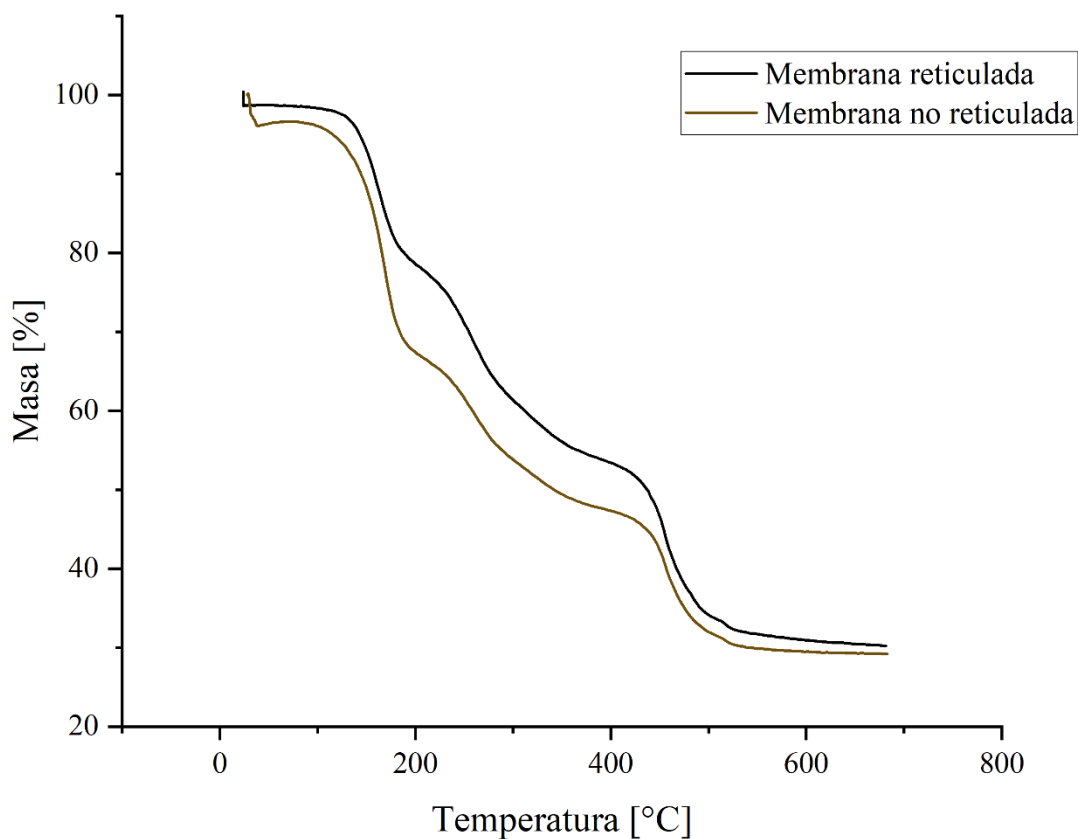


Figura A13-2: Curvas de TGA de membranas reticuladas y no reticuladas de la ejecución 2.

Observaciones:

La diferencia en la cantidad de inorgánicos después de la descomposición es despreciable en este caso. Diferencias vistas al inicio de la curva y en la región intermedia se atribuyeron a una mayor cantidad de agua en la membrana no reticulada y a la formación de nuevos enlaces por entrecruzamiento térmico tardío, este último también en la membrana no reticulada.

Ejecución 7

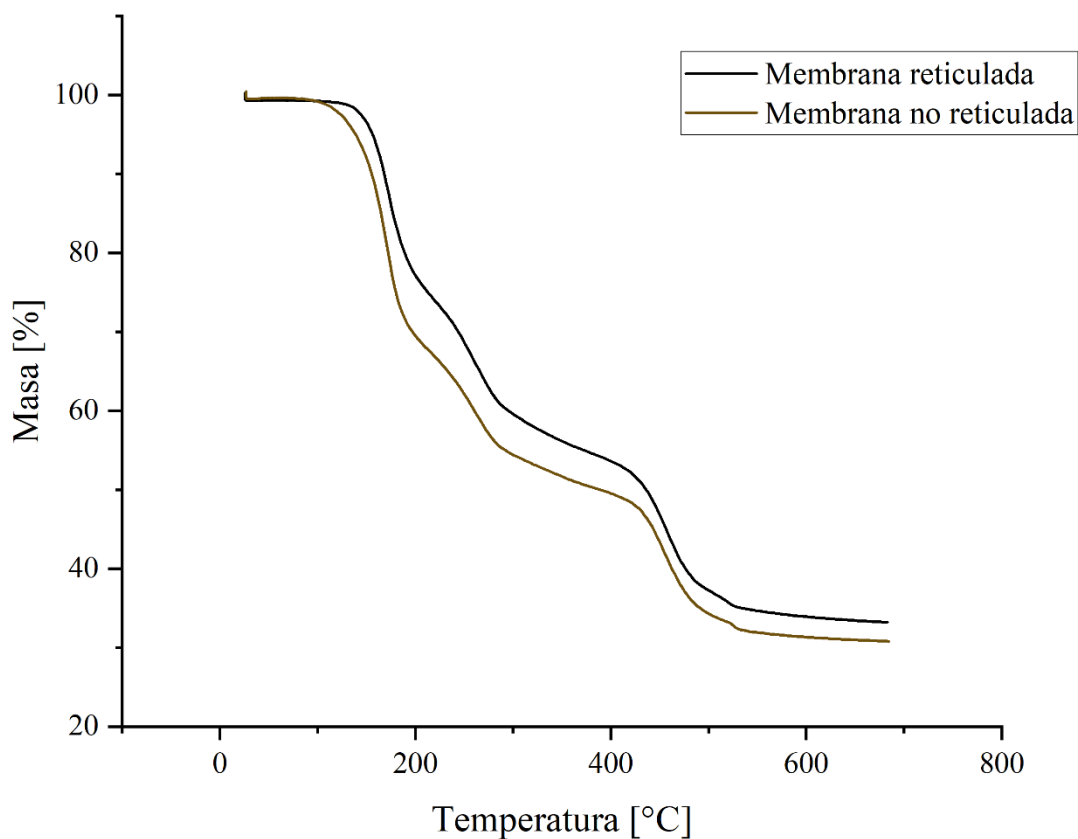


Figura A13-3: Curvas de TGA de membranas reticuladas y no reticuladas de la ejecución 7.

Observaciones:

La diferencia en la cantidad de inorgánicos después de la descomposición es atribuida a la falta de homogeneidad de las membranas. Diferencias vistas al inicio de la curva y en la región intermedia se atribuyeron a una mayor cantidad de agua en la membrana no reticulada y a la formación de nuevos enlaces por entrecruzamiento térmico tardío, este último también en la membrana no reticulada.

Ejecución 11

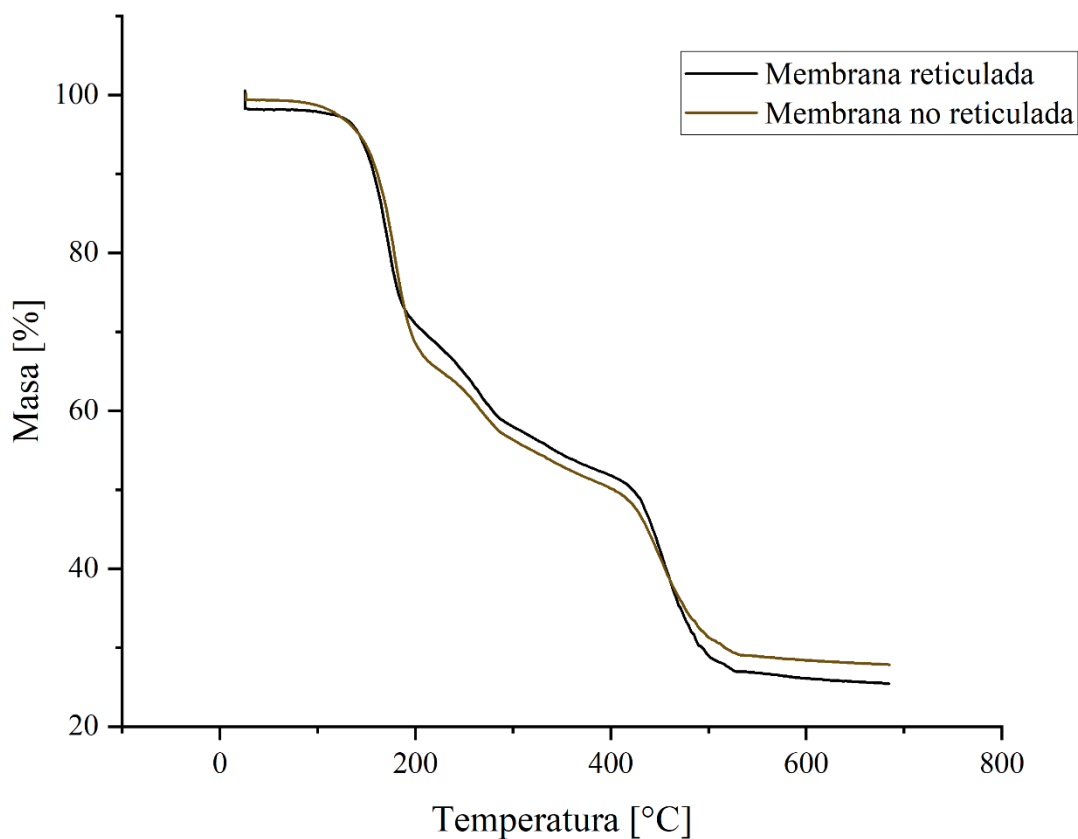


Figura A13-4: Curvas de TGA de membranas reticuladas y no reticuladas de la ejecución 11.

Observaciones:

La diferencia en la cantidad de inorgánicos después de la descomposición es atribuida a la falta de homogeneidad de las membranas. Diferencias vistas en la región intermedia se atribuyeron a la formación de nuevos enlaces por entrecruzamiento térmico tardío, este último también en la membrana no reticulada.

Ejecución 14

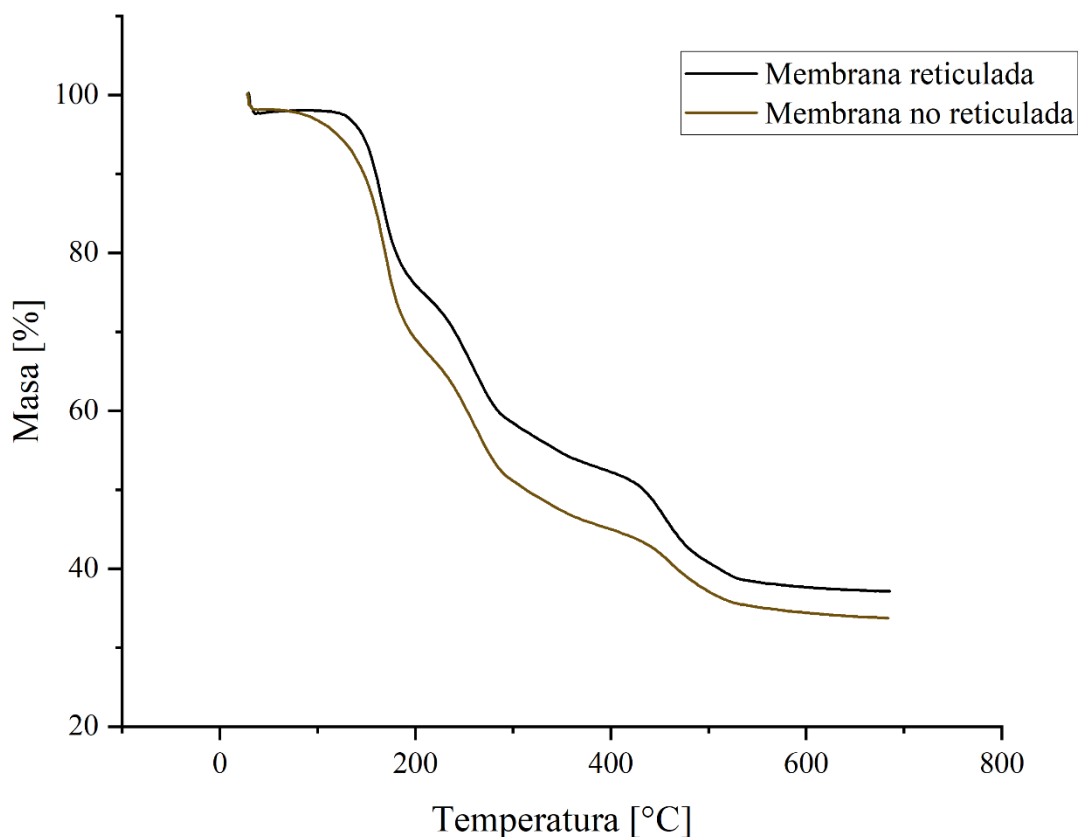


Figura A13-5: Curvas de TGA de membranas reticuladas y no reticuladas de la ejecución 14.

Observaciones:

La diferencia en la cantidad de inorgánicos después de la descomposición es atribuida a la falta de homogeneidad de las membranas. Diferencias vistas al inicio de la curva y en la región intermedia se atribuyeron a una mayor cantidad de agua en la membrana no reticulada y a la formación de nuevos enlaces por entrecruzamiento térmico tardío, este último también en la membrana no reticulada.