



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**SÍNTESIS DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE  
SÍLICE/QUITOSÁN POR MEDIO DEL PROCESO  
SOL-GEL PARA APLICACIONES EN CELDAS DE  
COMBUSTIBLE**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO  
DE INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

**P R E S E N T A N:**  
**KARLA HERNÁNDEZ RUÍZ**  
**PRISCILA SIFUENTES CALVILLO**

DIRECTOR DE TESIS: DRA. CLAUDIA A. CORTÉS ESCOBEDO

MÉXICO D.F. SEPTIEMBRE DEL 2012



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica por brindarnos una formación integral, tanto humana como académica y por facilitarnos las herramientas necesarias para culminar con este trabajo.

Agradecemos la dirección de la Dra. Claudia A. Cortés Escobedo, quien con su atención y dedicación fue una excelente guía en este proyecto.

Agradecemos el apoyo inigualable de la M. en C. Alma Lilia Vázquez Díaz y a los proyectos: multidisciplinario SIP-1338, módulos II y III y CONACYT CB2010 157925.

Agradecemos la colaboración de los Doctores Israel Arzate Vázquez, Rosa de Guadalupe González Huerta y Carmen Magdalena Reza San Germán, ya que fueron una parte importante en la realización de esta tesis.

Este trabajo representa el esfuerzo y dedicación, no solo míos; si no de muchas personas que emprendieron un largo camino conmigo, mismo que hoy culmina con mi examen profesional. Es por eso que dedico este logro a todas aquellas personitas que estuvieron a mi lado en las buenas y en las malas alentándome a seguir adelante.

Agradezco a Dios por haberme dado la fuerza y la esperanza para nunca decaer, por poner en mi camino a gente maravillosa, por haberme cuidado y protegido de todo mal y por colmarme de bendiciones.

A mis padres que siempre estuvieron a mi lado a pesar de la distancia, brindándome su apoyo incondicional, estando siempre pendiente de mí y sobre todo, que con su amor me alentaron en cada instante a cumplir mis sueños.

A mis hermanas, que crecieron junto conmigo; que siempre estuvieron apoyándome, con las que he compartido toda una vida y a las que amo con todo mi corazón.

A todos mis tíos y primos pero sobre todo a mi Abue, por sus consejos, su apoyo y su cariño incondicional.

A ti Eddy que más que mi amigo de la infancia; eres mi hermano, que a pesar de que por circunstancia ajenas a nuestra voluntad nos hemos alejado, mi corazón aún sigue contigo.

A Dennis y a Dulio, porque a pesar del tiempo y la distancia, son de las personas que más agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de conocer.

A ti Pris, por ser mi amiga, por haberme brindado tu amistad desde el principio, por dejarme crecer a tu lado y por compartir la etapa más maravillosa de mi vida.

A ti Fede, por haberme abierto las puertas de tu casa y de tu familia, por ser más que un amigo, un hermano con el que sé que siempre puedo contar. A doña Juanita y a Don Fede por adoptarme y hacerme sentir como en casa.

A mis roomies; Adán, Angelito y Chavita, por convertirse en mi nueva familia, a la que no cambiaría por nada. Gracias por hacer dichosa mi estancia lejos de casa.

A Karen, gracias amiga por todos los buenos momentos; a Ricardo, por ser una joya de amigo; a Fer, por darme a dicha de su amistad; a Gabo, por siempre alentarme a cumplir mis metas.

A todos y cada uno de mis amigos, que han estado conmigo a lo largo de mi vida, a todos ellos... ¡GRACIAS!

*Karla Hernández Ruíz.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar dando GRACIAS A DIOS POR LO QUE HASTA AHORA SOY.

Así pues quiero dar gracias a mis padres Filiberto Sifuentes y Angelina Calvillo por ser el motor para impulsarme y lograr el objetivo que hoy se ha plasmado, ya que con todo el apoyo que siempre me han brindado para fortalecerme como persona y ahora como profesional se ha podido cumplir esta meta que también es parte de ellos.

También agradezco el apoyo de mis hermanos Ricardo, Jacqueline e Isaac que de cualquier forma siempre han estado ahí para apoyarme, así como los buenos consejos que me heredo mi abue Belem.

Sin lugar a dudas estoy muy agradecida por el apoyo de una maravillosa persona que durante el transcurso de mi carrera siempre me apoyo y estuvo presente gracias Beto.

Gracias también a todas aquellas personitas que tuve la oportunidad de conocer en la escuela y que forman parte de mis amigos especialmente a mi amiga de tesis Karla, y a grandes seres humanos como Fer, Richard, Fede, José Luis y Karen.

Finalmente agradezco a la directora de tesis la Dra. Claudia por el apoyo para la realización de esta tesis.

*Priscila Sifuentes Calvillo*



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



México, D. F., 05 de septiembre del 2012.

T-088-10

A las C. Pasantes:

**PRISCILA SIFUENTES CALVILLO**  
**KARLA HERNÁNDEZ RUÍZ**  
**PRESENTE**

Boleta:  
2008320440  
2008320207

Carrera:  
IQI  
IQI

Generación:  
2007-2011  
2007-2011

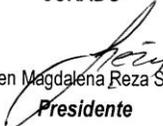
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

***“Síntesis de membranas compósitas de sílice/quitosán por medio del proceso sol-gel para aplicaciones en celdas de combustible”.***

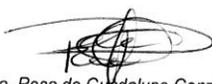
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

  
Dra. Carmen Magdalena Reza San German  
**Presidente**

  
Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo  
**Vocal**

  
Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta  
**Secretario**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-088-12

México, D. F., 13 de junio del 2012.

A las C. Pasantes:  
**PRISCILA SIFUENTES CALVILLO**  
**KARLA HERNÁNDEZ RUÍZ**  
Ciprés No. 36  
Del Bosque  
Gustavo A. Madero  
México, D.F.  
C.P. 07207

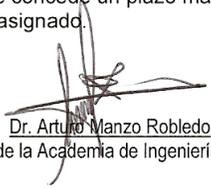
|            |          |             |
|------------|----------|-------------|
| Boleta:    | Carrera: | Generación: |
| 2008320440 | IQI      | 2007-2011   |
| 2008320207 | IQI      | 2007-2011   |

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

***"Síntesis de membranas compósitas de sílice/quitosán por medio del proceso sol-gel para aplicaciones en celdas de combustible"***.

Resumen.  
Introducción.  
I.- Fundamento Teórico  
II.- Experimentación.  
III.- Resultados y discusión.  
Conclusiones.  
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Dr. Arturo Manzo Robledo  
Presidente de la Academia de Ingeniería de Procesos

  
Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo  
Profesor Asesor o Director  
Ced. Prof. 6638630

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Dra. Guadalupe Silva Oliver  
Subdirectora Académica

c. c. p.- Control Escolar.  
GATA/ams

# ÍNDICE

|  |     |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS .....   | I   |
| LISTA DE TABLAS .....  | I   |
| RESUMEN .....  | II  |
| ABSTRACT .....   | III |
| 1 INTRODUCCIÓN .....   | 1   |
| 2 FUNDAMENTO TEÓRICO.....  | 6   |
| 2.1 Celda de combustible tipo PEM .....  | 6   |
| 2.1.1 Membrana de intercambio protónico.....   | 7   |
| 2.2 Quitina-Quitósán.....  | 9   |
| 2.3 Proceso sol-gel.....   | 11  |
| 2.3.1 Ventajas del método Sol-Gel .....  | 13  |
| 2.3.2 Síntesis de materiales empleando el proceso Sol-Gel.....   | 13  |
| 2.3.3 Xerogeles .....  | 14  |
| 2.3.4 Reacciones de hidrólisis y condensación.....   | 15  |
| 2.3.5 Medio Básico .....   | 15  |
| 2.3.6 Medio Ácido.....   | 16  |
| 3 EXPERIMENTACIÓN .....  | 18  |
| 3.1 Síntesis de muestras mediante el empleo del proceso sol-gel.....   | 19  |
| 3.1.1 Método para la preparación de una membrana de quitósán usando el<br>proceso sol-gel en medio ácido ..... | 19  |
| 3.2 Técnicas de caracterización .....  | 20  |
| 3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo .....   | 20  |
| 3.2.2 Caracterización mecánica mediante la técnica de nanoindentación .....                                    | 21  |
| 3.2.3 Medición de la impedancia electroquímica .....   | 21  |
| 3.2.4 Análisis por microscopia .....   | 23  |
| 3.2.5 Caracterización dimensional.....   | 24  |
| 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 25  |
| 4.1 Determinación de los parámetros óptimos para la síntesis de membranas de<br>quitósán .....                 | 25  |
| 4.2 Caracterización de membranas de quitósán y sílice/quitósán.....  | 25  |
| 4.2.1 Análisis mecánico mediante técnica de nanoindentación.....   | 25  |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.2. Microscopia Óptica .....                    | 34 |
| 4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....           | 35 |
| 4.2.4. Análisis de impedancia electroquímica ..... | 37 |
| 5 CONCLUSIONES.....                                | 41 |
| 6 REFERENCIAS.....                                 | 42 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Esquema del Proceso Sol-Gel [8].   | 3  |
| Figura 2. Esquema de una celda de combustible tipo PEM [10].   | 6  |
| Figura 3. Estructura Química del Nafion® [15].   | 8  |
| Figura 4. Relación estructural entre quitina, quitosán y quitano.  | 10 |
| Figura 5. Métodos de secado de geles [26].   | 14 |
| Figura 6. Espectroscopio FT-IR Spectrum Two (UATR TWO).  | 20 |
| Figura 7. Potenciostato Versa Stat 3.  | 22 |
| Figura 8. Variables experimentales del análisis de impedancia electroquímica.  | 22 |
| Figura 9. Arreglo de dos puntas [36].  | 23 |
| Figura 10. Gráfica de fuerza vs penetración de membranas de quitosán de peso molecular bajo.   | 26 |
| Figura 11. Huella tipo Berkovich en una membrana de quitosán, sometida a pruebas de nanoindentación con 5 mN de fuerza.                                | 27 |
| Figura 12. Gráfica de fuerza vs penetración de membranas de quitosán/sílice relación 2:1.  | 28 |
| Figura 13. Gráfica de fuerza vs penetración de quitosán todos los pesos moleculares relación 5:1 quitosán/sílice.                                      | 28 |
| Figura 14. Gráfica de trabajo elástico y plástico vs %quitosán a membranas de peso molecular bajo relaciones 2:1,3:1,4:1,5:1 y 5:0 de quitosán/sílice. | 30 |
| Figura 15. Gráfica de dureza y módulo elástico vs %quitosán PM bajo relaciones quitosán/sílice 2:1,3:1,4:1,5:1 y 5:0.                                  | 30 |
| Figura 16. Gráfica de dureza y módulo elástico de quitosán/sílice relación 2:1 en todas sus variedades de peso molecular.                              | 31 |
| Figura 17. Gráfica de dureza y módulo elástico vs pesos moleculares de quitosán.   | 32 |
| Figura 18. Gráfica de trabajo elástico y plástico de quitosán/sílice relación 2:1 en sus diferentes pesos moleculares.                                 | 33 |
| Figura 19. Gráfica de trabajo elástico y plástico vs pesos moleculares de quitosán.  | 33 |
| Figura 20. Fotografías de membranas de quitosán/sílice relación a) 4:1 b) 5:1.   | 34 |
| Figura 21. Gráfica de espectroscopia de infrarrojo a membranas de quitosán de peso molecular bajo.   | 35 |
| Figura 22. Gráfica de espectroscopia de infrarrojo a membranas de quitosán/sílice de todos los pesos moleculares.                                      | 36 |
| Figura 23. Gráfica de Nyquist de la membrana PM Práctico relación quitosán/sílice 5-1 a 25°C.  | 37 |
| Figura 24. Gráfica que demuestra la presencia de una resistencia sobre la superficie de la membrana.   | 38 |
| Figura 25. Gráfica de conductividad protónica vs % sílice.   | 39 |

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Resultados del análisis de la conductividad protónica de membranas de quitosán/sílice de peso molecular bajo en todas sus relaciones. .... 38
- Tabla 2.** Resultados del análisis de la conductividad protónica de membranas de quitosán/sílice de los diferentes pesos moleculares en relaciones 5:1 y 2:1. .... 39

## RESUMEN

Diversos son los esfuerzos a nivel internacional por desarrollar nuevos materiales para membranas poliméricas que posean propiedades de conducción protónica y resistencia mecánica, pero que a la vez sean de bajo costo y alta disponibilidad. Lo anterior debido a que una de las limitantes de utilizar las celdas de combustible como fuentes de energía de manera masiva es la poca disponibilidad de los materiales utilizados tanto para los catalizadores, como para las membranas; estas últimas poseen un precio alrededor de \$3200 de una pieza de 90 cm<sup>2</sup> con los materiales convencionales.

En este trabajo se presenta una alternativa de membranas obtenidas a partir de quitosán, que es un compuesto derivado de caparzones de crustáceos (deshecho industrial). Con el objeto de adecuar las propiedades mecánicas y de conducción protónica de las membranas de quitosán, éstas fueron sintetizadas añadiendo sílice a su estructura a través del proceso sol-gel. Se tiene la hipótesis de que la sílice genera sitios activos que promuevan la conducción iónica.

Se presentan resultados de caracterización de los grupos funcionales de las membranas obtenidas por espectroscopia de infrarrojo, recuperación elástica y módulo de Young por nanoindentación, morfología por microscopía óptica e impedancia electroquímica para determinar la capacidad de transporte protónico.

Existen múltiples reportes sobre membranas compósitas de base Nafión con materiales orgánicos y materiales inorgánicos, pero pocos reportes de membranas que utilicen quitosán como base. Por otro lado y la experiencia en el procesamiento de materiales indica que el método de preparación tiene una influencia directa en las propiedades finales.

En este trabajo se propone un método novedoso para obtener membranas de quitosán que consiste en hacer el entrecruzamiento de moléculas de quitosán con sílice durante la etapa de condensación del proceso sol-gel en medio ácido; con el objeto de incrementar las propiedades de transporte iónico y sus propiedades mecánicas.

## ABSTRACT

Many international efforts to develop new polymeric membrane materials with properties of proton conduction and mechanical strength were made, with both low cost and high availability. This because one of the limitations of using fuel cells as energy sources on a massive scale is the low availability of materials used for both catalysts, as for membranes. This paper presents an alternative of membranes obtained from chitosan, a compound derived from crustacean shells (industrial waste). In order to modify the mechanical properties and proton conduction of these chitosan membranes, they were modified by adding silica to the structure via the sol-gel procedure. It is hypothesized that silica generates active sites which promote ionic conduction.

As results dimensional characterization of the variation in thickness, elastic recovery and Young's modulus by nanoindentation, morphology by optical microscopy and electrochemical impedance to determine the ability of proton transport are presented and discussed.

There are multiple reports based on Nafion membrane composites with organic materials and inorganic materials, but few reports of chitosan membranes used as a base. Furthermore, taking into account the effect of the materials processing on the final properties, this paper proposes a novel method for chitosan membranes which consists of cross-linking of chitosan molecules with silica during the condensation step of the sol gel process in an acid medium, in order to increase the ionic transport and mechanical properties.

# 1 INTRODUCCIÓN

A través de los años el uso excesivo de materiales plásticos ha producido diversos efectos negativos hacia la naturaleza; es por ello que se han buscado alternativas para la sustitución de estos materiales.

Dentro de las aplicaciones de los materiales poliméricos, éstos son usados como materia prima para la síntesis de membranas electrolíticas en celdas de combustible. En este tipo de dispositivos, las membranas comúnmente utilizadas son las de Nafion<sup>®</sup> las cuales tienen la propiedad de transportar iones de hidrógeno del ánodo hacia el cátodo, para generar electricidad.

En la búsqueda de sustituir a los materiales poliméricos por sistemas biodegradables, se ha encontrado que algunos materiales abundantes en la naturaleza poseen propiedades similares. Dentro de estos tipos de materiales se encuentran la quitina y el quitosán.

Por su amplia distribución en la naturaleza la quitina es el segundo polisacárido en abundancia, después de la celulosa. Fue descubierta en 1811 por Bracconot; dentro de las principales fuentes para el primer biopolímero enunciado se encuentran el exoesqueleto (caparazón) de diversos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de algas, hongos, etc. Aunque la mayor fuente de producción de este material está basado en el tratamiento de las conchas de diversos crustáceos como: camarones, langostas, cangrejos y krill [1].

Por otra parte el quitosán puede encontrarse de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos (*Mucor rouxii*), donde llega a manifestarse hasta en una tercera parte del peso del hongo. Aunque habitualmente este material se obtiene por una reacción de desacetilación de la quitina, donde se elimina por lo menos un 50% de los grupos acetilo, los cuales forman parte de la quitina [2], en este trabajo uno de los reactivos más importantes es dicho biopolímero.

Comercialmente se pueden encontrar cuatro tipos de quitosán diferenciándose sólo por el peso molecular (bajo, medio, alto y práctico). Lo que distingue a cada tipo de peso molecular únicamente es el grado de desacetilación que presenta la quitina.

Algunas de las propiedades del polímero natural empleado en este trabajo son la biodegradabilidad, la insolubilidad que manifiesta en agua, presentando por lo tanto una buena solubilidad en la mayor parte de ácidos orgánicos ( $\text{pH} < 6.5$ ), álcalis y ácidos diluidos, lo que le permite ser un buen conductor de iones hidrofílicos [3].

La viscosidad de soluciones de quitosán aumenta al incrementar la concentración de éste y se reduce elevando la temperatura y el grado de desacetilación con el que se encuentre. En disolución, los grupos amino del biopolímero se protonan obteniéndose un polisacárido cargado positivamente ( $\text{R-NH}_3^+$ ) [4], propiedad que en este trabajo de investigación será útil para el transporte de protones como membranas de intercambio protónico.

El quitosán es uno de los biopolímeros que se utiliza para la formación de membranas, debido a las propiedades filmogénicas, de biodegradabilidad, compatibilidad y bajo costo [5]. Algunos de los estudios que se han realizado a este tipo de membranas, son la evaluación de color, espesor, propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad), entre otros.

Las membranas de quitosán tienen buenas propiedades mecánicas, mismas que dependen en gran medida del peso molecular [6]. La modificación de la flexibilidad de las cadenas de quitosán puede lograrse usando diferentes grados de desacetilación. Se caracterizan por ser resistentes, elásticas y se puede controlar su espesor [7].

Uno de los métodos utilizados para reforzar las cadenas poliméricas del quitosán es mediante un tratamiento con ácido sulfúrico, que genera grupos sulfonilo que se entrecruzan mejorando tanto las propiedades mecánicas del quitosán, como su conductividad iónica. Sin embargo, aún así la resistencia de las membranas es baja.

Por otro lado, el proceso sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla, como se representa en la figura 1. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de sintetizar, tales como combinaciones de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.). Además de poder doparlos con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos.

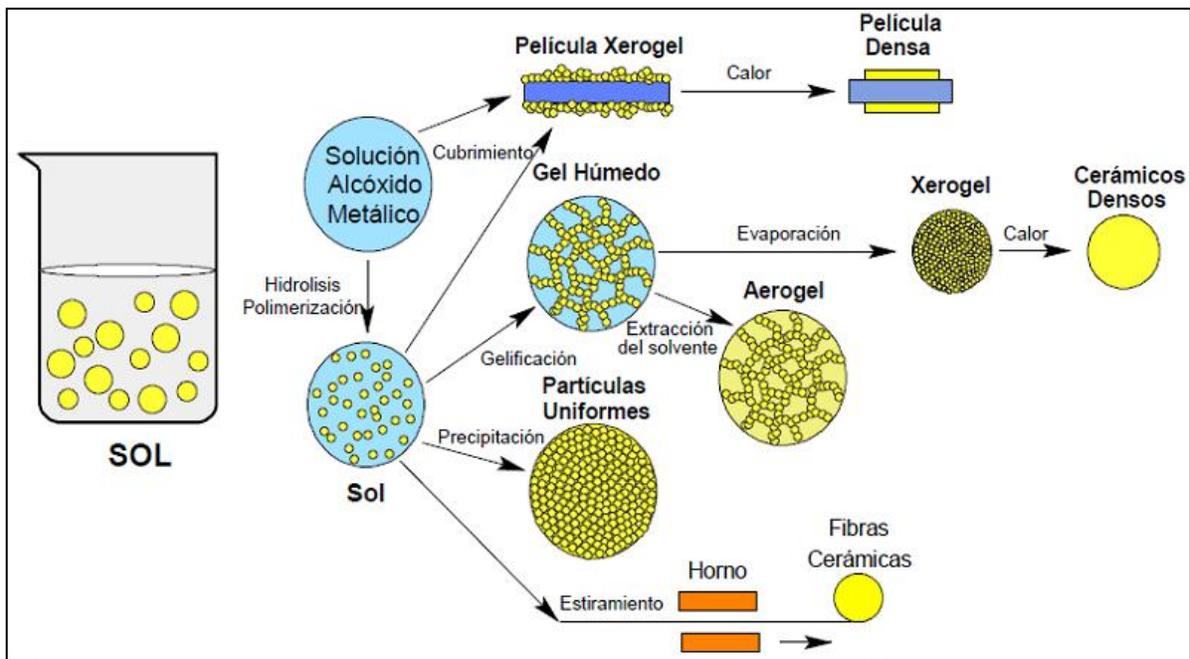


Figura 1. Esquema del Proceso Sol-Gel [8].

Mediante la implementación del proceso sol-gel en medio ácido, es decir a pH bajo, se favorece la velocidad de hidrólisis con cantidades estequiométricas de agua, con ello se disminuye el tiempo de gelación.

A consecuencia de esto se produce una gran cantidad de monómeros de ácido monosilícico ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) y alcohol, el cual genera la homogenización rápida de la solución; con dicha metodología se obtienen polímeros transparentes y sin partículas observables [9].

Por esta razón, en este trabajo se propone incrementar la viscosidad del quitosán hasta formar un sólido, combinándose con la condensación de sílice durante el proceso sol-gel; esto para formar un compósito y lograr con ello mejores propiedades mecánicas en las membranas.

Se realizaron experimentos con quitosán de diferentes pesos moleculares y se mezclaron en su etapa de secado con diferentes relaciones volumétricas de soluciones de tetraetil ortosilicato (TEOS) con agua y alcohol. Todo lo anterior para la obtención de sílice por el proceso sol-gel en su fase de condensación, en medio ácido.

Con el objeto de determinar si hubo mejora en la resistencia mecánica; las membranas fueron sometidas a pruebas de nanoindentación. También se efectuaron pruebas de espectroscopia de infrarrojo para conocer los grupos funcionales predominantes en las muestras, así como el rango de banda en el que aparecen. Por otro lado se obtuvieron fotografías de microscopía óptica, esto para conocer su morfología microscópica y por último, se realizaron pruebas de impedancia electroquímica para determinar la capacidad de transporte protónico.

La importancia de esta tesis radica en diseñar nuevos materiales que puedan ser aplicados en celdas de combustible tipo PEM. De esta forma se podría generar energía de una manera amigable con el medio ambiente y a bajos costos. Actualmente se encuentra en el mercado un solo proveedor de membranas (DuPont) con características similares a las desarrolladas en esta investigación, por lo que también se busca brindar una nueva alternativa al consumidor.

En la primera parte de este trabajo, se muestra una breve explicación del quitosán, el cual es la parte medular para la producción de membranas en esta investigación, además se menciona el proceso sol-gel el cual fue el método utilizado para la síntesis de las membranas con sílice. También se enfatiza el empleo de estas membranas como electrolitos de intercambio de protones en una celda de combustible tipo PEM.

En la segunda parte se describe la parte experimental que se desarrolló para la síntesis de las membranas compósitas de quitosán/sílice, señalando los parámetros adecuados para la generación de estos materiales. Se explica además el proceso llevado a cabo para la caracterización de las membranas.

La tercera parte presenta los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización y los parámetros óptimos para la preparación de las membranas de quitosán/sílice.

## **1.1 Hipótesis**

Con la integración de geles de sílice a las membranas de quitosán mediante el proceso sol-gel se pueden obtener películas con mejoras en cuanto a sus propiedades mecánicas, así como elevar sus propiedades de conducción protónica sin deteriorar su estructura química ni su morfología.

## **1.2 Objetivos**

- Sintetizar membranas compósitas de sílice/quitosán para aplicaciones en celdas de combustible, utilizando este biopolímero como una nueva alternativa, con el objeto de generar energía a través de un método inocuo hacia el medio ambiente.
- Definir los parámetros óptimos que permitan diseñar una técnica para la producción de dichos materiales con las características adecuadas para los procesos en los cuales serán empleados, considerando uno de los cuatro tipos de quitosán en diferentes relaciones volumétricas sílice/quitosán.
- Caracterizar morfológica, mecánica, conductiva y estructuralmente las muestras obtenidas, con el fin de determinar la formación de los compósitos y la influencia que genera la aplicación del proceso sol-gel.

## 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 Celda de combustible tipo PEM

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno, cuyo subproducto es el agua.

Una celda de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo, un catalizador el cual comúnmente es de platino, separados por un electrolito donde se genera la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una pila o batería convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. Un arreglo simple de celda puede producir tan solo una diferencia de potencial entre 0.5 y 1 Voltio.

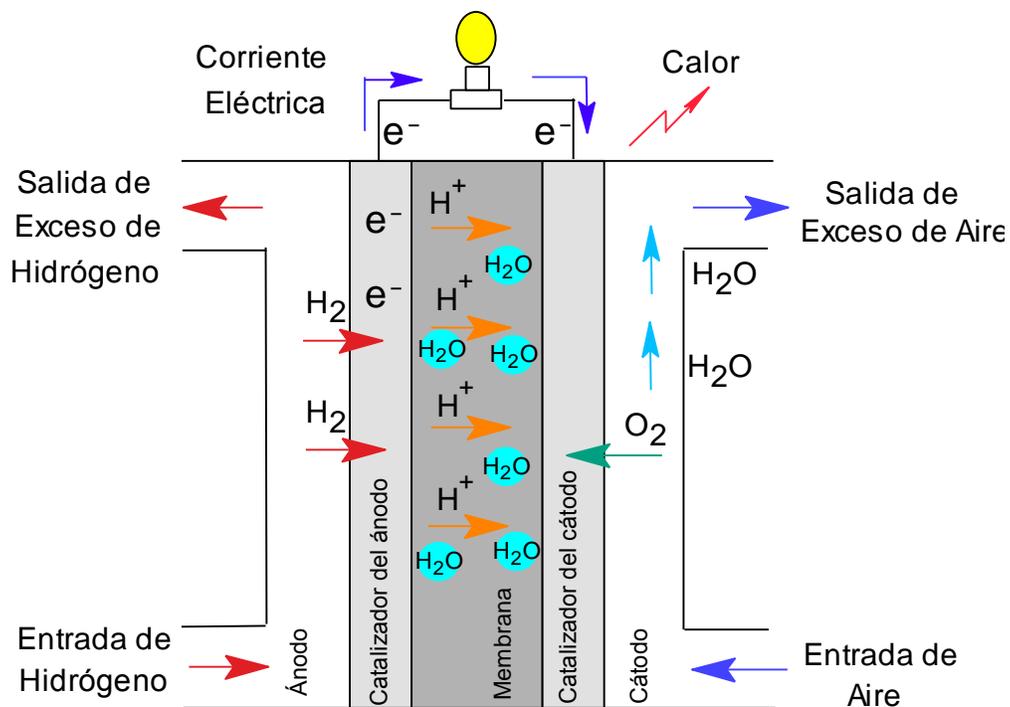
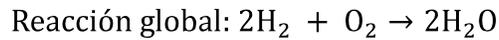
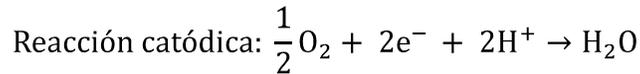


Figura 2. Esquema de una celda de combustible tipo PEM [10].

Las reacciones químicas que tienen lugar en una celda de combustible son las siguientes:



La celda de combustible de intercambio protónico usa como electrolito una membrana polimérica que tiene la propiedad de permitir el paso de iones de hidrogeno ( $\text{H}^+$ ). Coloquialmente esta membrana es conocida como PEM, por sus siglas en inglés (Proton Exchange Membrane). Su función esencial cuando se incorpora en la celda de combustible, es la separación de reactivos y transporte de protones [11].

### **2.1.1 Membrana de intercambio protónico**

La membrana de intercambio protónico es un material hecho a base de un polímero. Funciona como aislante eléctrico, también funge como un excelente conductor de protones. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son los polímeros fluorocarbonados (con átomos de flúor en lugar de hidrógeno) parecidos al teflón, a los cuales se le añaden grupos de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3^-$ ), también son conocidos como fluoropolímeros sulfonados [12].

Uno de los materiales más comunes y comercialmente disponibles es el Nafion® de DuPont, desarrollado a finales de la década de los 60. Nafion® es una familia de películas reforzadas a base de un copolímero de PTFE (Ácido perfluorosulfónico). Su estructura molecular posibilita que absorba agua y, en forma húmeda, conduzca selectivamente solamente iones de carga positiva bloqueando los iones de carga negativa. El protón del grupo sulfónico  $-\text{SO}_3\text{H}$  puede saltar a grupos vecinos ionizados, posibilitando la conducción protónica.



membranas de quitosán para aplicaciones industriales. Los primeros resultados indicaron que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  protonó los grupos amino del quitosán, después los aniones  $\text{SO}_4^{-2}$  interactuaron con los grupos amino del quitosán para formar puentes iónicos entre las cadenas del polímero.

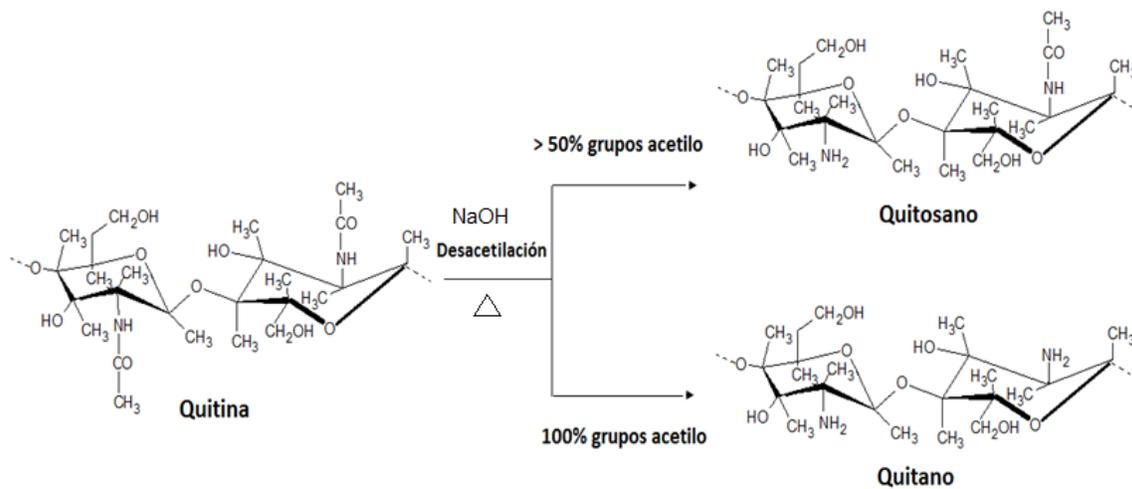
Ying Wan y Col. (2003) [9]. Prepararon membranas de quitosán con diferentes grados de desacetilación, usando como disolvente ácido acético. Se evaluaron usando radiación UV y espectrometría infrarroja, así como también se buscaron los valores de conductividad iónica intrínseca usando espectroscopia de impedancia. Los resultados obtenidos arrojaron una conductividad iónica de  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  después de hidratar 1 hr la membrana.

H. Nagahama y Col. (2009) [19]. Sintetizaron membranas de quitosán/gelatina, utilizando la suspensión de hidrogel quitosán mezclada con gelatina. Los preparados de las membranas quitosán/gelatina se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX). Los resultados de difracción de rayos X mostraron que las membranas tienen una buena interacción entre el quitosán y la gelatina.

## 2.2 Quitina-Quitosán

La gran mayoría de exoesqueletos de camarón, cangrejo, además de ciertos artrópodos como abejas, cucarachas, etc. contienen por lo general de 25 a 30% de quitina, que mediante una desacetilación alcalina da como producto un copolímero (ver figura 2) conocido como quitosán (poli( $\beta$ -N-acetil-glucosamina-co- $\beta$ -glucosamina)) [2].

El proceso de desacetilación consiste básicamente en el tratamiento de la quitina con una solución de hidróxido de sodio o potasio (40-50%) a una temperatura aproximada de  $100^\circ\text{C}$ , logrando con ello la hidrólisis de la mayoría de los grupos acetilo [20].



**Figura 4. Relación estructural entre quitina, quitosán y quitano.**

Este material puede ser caracterizado mediante diversas pruebas intrínsecas como: pureza, peso molecular, viscosidad y grado de desacetilación; las propiedades y calidad de dicho biopolímero dependen en gran parte del grado de desacetilación con el que éste se presente.

Los métodos que normalmente se emplean para determinar el grado de desacetilación se llevan a cabo mediante pruebas de ninhidrina, titulación lineal potenciométrica, titulaciones con bromuro de hidrógeno, así como también técnicas espectroscópicas de infrarrojo y ultravioleta-visible (UV). Aunque cabe señalar que el resultado que se obtenga por cualquiera de estas metodologías puede variar al ser comparados los resultados.

Algunas de las propiedades que caracterizan a este polisacárido son que presenta más del 7% de hidrógeno en su estructura, una distribución regular de los grupos aminos libres, que pueden ser protonados por ciertos ácidos para ser cargados positivamente, distinguiéndose como polication.

El quitosán presenta una propiedad realmente importante; una estructura rígida caracterizada por numerosos enlaces por puentes de hidrógeno, lo cual le confiere una buena estabilidad térmica. En los reportes de Sugimoto en 1999 [21], este

biopolímero se descompone a una temperatura cercana a los 170°C y se degrada antes de fundirse, dicha característica es típica en polisacáridos que poseen enlaces por puentes de hidrógeno.

Debido a las propiedades que presenta el quitosán puede ser empleado en diversas áreas como en agricultura (liberación controlada de fertilizantes, fungicidas, etc.), tratamiento de aguas (floculantes, coagulantes, pesticidas, etc.), medicina (producción de glucosamina, terapia genética, etc.), cosméticos (adelgazantes, agente hidratante, aditivo bactericida en jabones) y biosensores (para agentes patógenos en alimentos, para especies tóxicas en aguas residuales, etc.)[2].

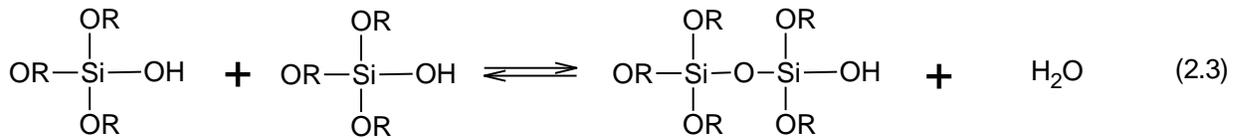
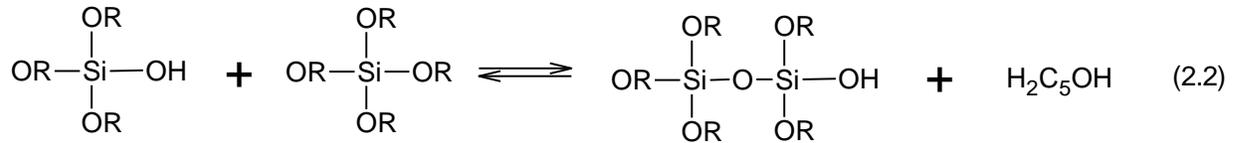
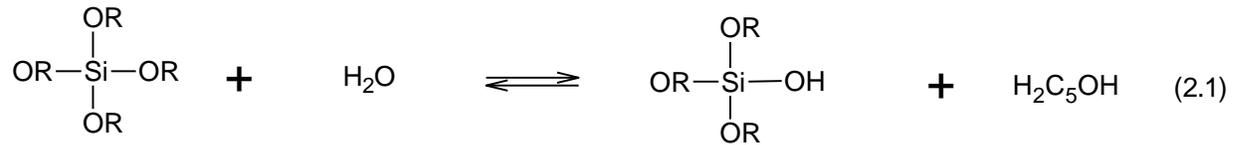
### **2.3 Proceso sol-gel**

Uno de los hallazgos tecnológicos más importantes de la época actual consiste en la síntesis y diseño de nuevos materiales, los cuales poseen la propiedad de controlar su estructura y características. Se ha abierto la posibilidad de que a partir del método Sol-Gel, puedan generarse soles de sílice pura, mediante el uso de sustancias orgánicas muy complejas conocidas ampliamente como alcóxidos metálicos [22].

El proceso Sol-Gel es un método de síntesis que se basa en obtener redes de elementos inorgánicos a través de una reacción química, dicha reacción es desencadenada a partir de la hidrólisis de un alcóxido metálico, formándose así una dispersión en forma homogénea denominada "Sol" [23].

El Sol puede definirse como una dispersión de partículas nanométricas, es decir que su tamaño oscila en un diámetro que va desde 1 nanómetro hasta 100 nm [24]. Una vez que el solvente presente en el sol se ha evaporado, se producirá un gel, el cual consiste en un sistema polimérico semejante a una gelatina. El proceso sol-gel es ampliamente usado debido a que facilita el control del tamaño de las partículas modificando los parámetros de la reacción, ya sea cambiando el pH o la concentración de los reactivos.

El proceso sol-gel se describe mediante las siguientes tres reacciones:



La reacción 2.1 describe la hidrólisis del alcóxido de silicio y las reacciones 2.2 y 2.3 corresponden a la condensación, donde se muestra que el alcohol y el agua son los productos de la reacción. Al iniciarse la reacción se producen estructuras con poca estabilidad, debido a que se trata de una reacción autocatalítica, esto se produce porque el agua actúa tanto como reactivo y producto dentro de las reacciones [25].

Los parámetros a los que son sensibles las reacciones de hidrólisis y condensación son los siguientes:

- pH de la reacción.
- Tiempo de reacción.
- Concentración del alcóxido metálico precursor.
- Temperatura.
- Naturaleza del disolvente.
- Concentración de agua.

### 2.3.1 Ventajas del método Sol-Gel

El método sol-gel es una alternativa en la preparación de nanomateriales. A continuación se enumeran algunas de las ventajas que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis [24]:

- Alta homogeneidad y pureza de los materiales.
- Control del tamaño de partícula.
- Áreas específicas altas.
- Gran estabilidad térmica.
- Distribución del tamaño de poro controlada y bien definida.
- Facilidad en la adición de elementos en la red de los materiales.
- La obtención de estructuras inorgánicas diferentes que pueden ser generadas en el “sol”.
- Un excelente grado de hidroxilación del material. Con grupos OH- estables a temperaturas cercanas a 1000°C.
- Permite el diseño de las propiedades estructurales, texturales, ópticas, etc. variando los parámetros de síntesis.

### 2.3.2 Síntesis de materiales empleando el proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel representa básicamente una suspensión coloidal inmersa en un líquido que, posteriormente sufrirá reacciones de hidrólisis y condensación lo que se conoce como “sol”, que formará un compuesto sólido lleno de disolvente llamado “gel”.

Estas reacciones generan la presencia de grupos siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-OH) en el gel, si en el proceso de síntesis el gel es preparado con tetraetil ortosilicato (TEOS), entonces se le conoce como “alcogel” y si es preparado con materiales que presenten silicato de sodio, es conocido como “hidrogel”.

Al terminar el proceso, una vez que se ha formado el gel, los poros de éste se encuentran llenos de una mezcla de agua, solvente y de precursor alcóxido. La

mezcla de los residuales es removida mediante evaporación a temperatura ambiente durante un periodo determinado de tiempo, que es llamado “envejecimiento”. Una vez concluido este proceso, aún quedarán restos de la mezcla de residuales [26].

Para obtener un material con la suficiente resistencia mecánica, los residuales deben ser removidos mediante evaporación, a lo que llamamos “secado”.

En la figura se presentan los diferentes métodos de secado y los nombres de los productos obtenidos.

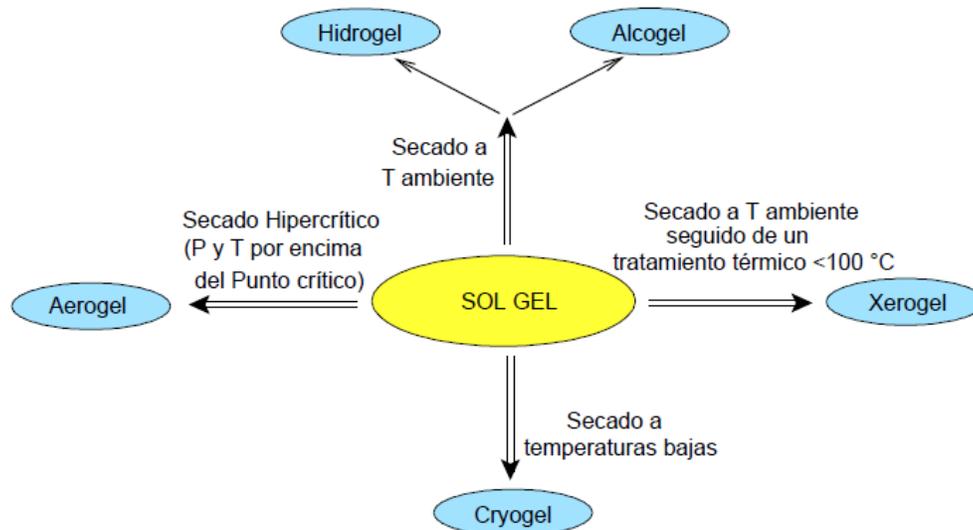


Figura 5. Métodos de secado de geles [26].

### 2.3.3 Xerogeles

Cuando a un sol-gel se le retira la mezcla remanente mediante evaporación a presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas, una vez que el líquido ha sido removido, se produce una reducción de volumen aunado a cambios en las propiedades físicas de los geles. Los xerogeles de sílice son materiales cerámicos con propiedades excepcionales tales como alta área superficial, poros pequeños y

baja conductividad térmica; lo que permite su aplicación como soportes catalíticos, aislantes térmicos y acústicos, materiales adsorbentes y membranas [27].

Las partículas se encuentran enlazadas fuertemente unas con otras, lo cual provoca que la red formada sea muy rígida, es por eso que el control del secado es importante para evitar posibles fracturas en los materiales.

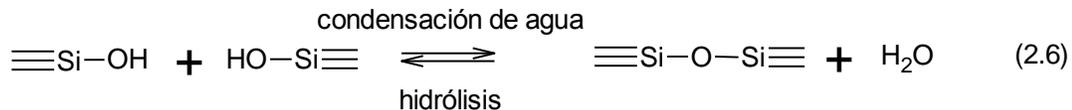
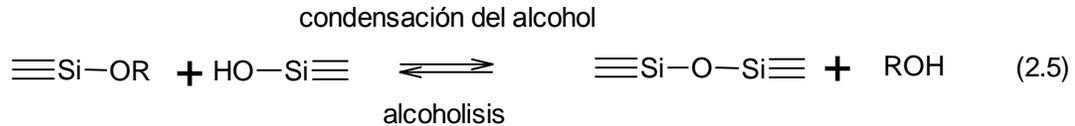
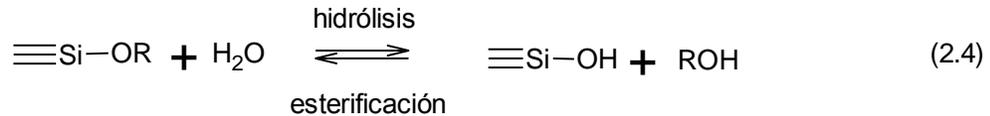
#### **2.3.4 Reacciones de hidrólisis y condensación**

En el proceso sol-gel existen dos rutas ampliamente usadas para la síntesis de materiales como fibras, recubrimientos, además de nano y microesferas, éstas vías consisten en el empleo de un medio básico para la obtención de partículas uniformes de tamaños que oscilan en rangos de longitud de onda visible, así como un medio ácido para la producción de xerogeles con la adición de iones modificadores de red [28].

#### **2.3.5 Medio Básico**

En esta ruta se ha comprobado que factores como la temperatura, la concentración de TEOS, amoníaco o el tipo de solvente, influyen sobre el tamaño de la partícula.

Generalmente las reacciones de condensación (reacciones 2.5 y 2.6) comienzan antes de que la hidrólisis sea completa. El uso de alcoholes como medio de reacción se debe a la inmiscibilidad de los alcoxilanos y el agua, siendo necesario un disolvente común a ambos como agente homogeneizante. Si bien, como queda reflejado en las reacciones 2.4 y 2.5 éste no es simplemente el disolvente sino que está involucrado en las reacciones de esterificación y alcoholisis [29].



El mecanismo de la reacción de hidrólisis consiste en un ataque nucleófilo del ión hidróxido, obtenido de la hidrólisis del amoníaco, sobre el átomo de silicio del alcóxido, formando un intermedio pentacoordinado. Un aumento de la concentración de iones  $\text{OH}^-$  induce un aumento en la velocidad de reacción.

Por tanto para que la velocidad aumente es necesario incrementar la concentración de  $\text{NH}_3$ , de hecho la velocidad de hidrólisis aumenta casi linealmente con la concentración de  $\text{NH}_3$  [30].

### 2.3.6 Medio Ácido

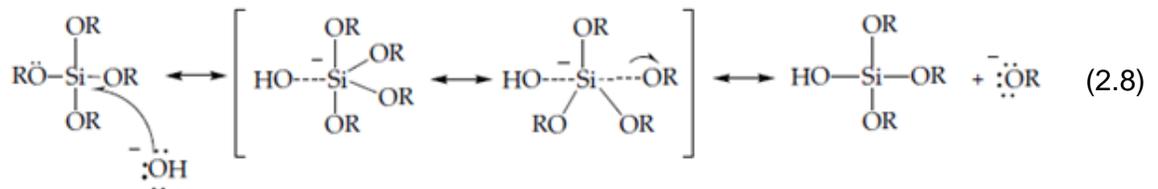
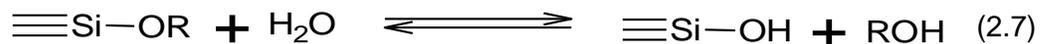
Para la síntesis de materiales gelados a pH bajo (de 1.5 a 6) mediante el proceso sol-gel, las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas. Lo anterior se deriva por el uso de ácidos fuertes como el  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ , etc. así como ácidos débiles dentro de los que se encuentran ácido acético, fórmico u oxálico.

En condiciones fuertemente ácidas, la hidrólisis ocurre muy rápido y el tiempo para la formación del gel se incrementa substancialmente. Durante la hidrólisis existe un desplazamiento de los grupos OR (sustitución nucleofílica del tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ ).

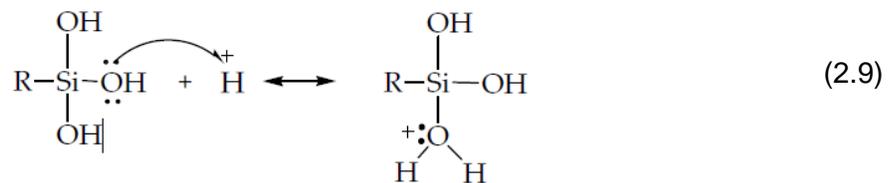
Bajo condiciones ácidas el grupo alcóxido se protona muy rápidamente en una sola etapa, ya que la densidad electrónica del silicio se pierde haciéndose más

electronegativo y más susceptible al ataque del agua, y la molécula adquiere una carga parcial positiva.

- La carga positiva del alcóxido protonado se reduce y el resultado de esto es un estado de transición, en donde la eliminación del grupo alcohol se facilita. La condensación catalizada por un ácido es dirigida principalmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando unos polímeros más extendidos y mucho menos ramificados [30].
- Durante la catálisis acida una molécula de agua reacciona con un átomo de silicón (Khimich, 2004) como se ilustra a continuación.



- Así como la condensación en presencia de un pH bajo comienza con la protonación de una molécula de silanol.



Se puede decir que el carácter electrofílico de la molécula protonada de silanol es alto y por tanto es propensa al ataque nucleofílico por parte de otra molécula de silanol, y es así como se forman grandes moléculas en presencia de un medio ácido [27].

### 3 EXPERIMENTACIÓN

#### **Determinación de los parámetros para sintetizar membranas de quitosán.**

Ying Wan y col. [6] reportaron preparar la membrana de quitosán utilizando como disolvente ácido acético a una concentración de 1% (v/v), utilizando aproximadamente 1 gr. del biopolímero.

Las soluciones de quitosán se prepararon mediante la disolución de alrededor de 1 g de quitosán (presentación en polvo de la marca Aldrich Chemistry de peso molecular bajo, medio, alto y práctico) en 100 ml de 1% (v/v) de solución ácido acético acuoso, la disolución tarda alrededor de 2 hrs empleando una parrilla de agitación magnética. La solución se filtró para eliminar el quitosán no disuelto así como impurezas utilizando un filtro whatman. Este proceso de separación tuvo una duración de 72 hrs, posteriormente fue colocada en una caja petri, la recuperación de la solución es alrededor de 68 ml de los 100 ml iniciales que se utilizaron.

Las membranas se obtienen después de 48 hrs de secado con aire a condiciones ambientales ( $P_{atm} = 585$  mmHg,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $h = 24\%$  empleando un medidor de temperatura y humedad digital modelo: 4184CC y un barómetro modelo: 4199) [18].

Para definir los parámetros adecuados para la síntesis de membranas se realizaron diversas pruebas dentro de las cuales se encuentran el empleo de los diferentes tipos de pesos moleculares los cuales son peso molecular bajo, medio, práctico y alto; también se realizó la disolución de quitosán con una solución al 1 y 3% (v/v) de ácido acético, cabe mencionar que los parámetros de temperatura para la disolución se llevaron a cabo a temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $4^{\circ}\text{C}$  y  $25^{\circ}\text{C}$ .

Por otra parte se utilizaron diferentes técnicas para la filtración, mediante la utilización de una bomba de vacío usando una trampa para evitar la contaminación por vapores.

Otra técnica empleada fue el uso del émbolo de una jeringa para forzar el paso de la solución a través de un filtro de microfibra de vidrio, hecho de vidrio de borosilicato de 2.4 cm de diámetro de la marca Whatman.

### **3.1 Síntesis de muestras mediante el empleo del proceso sol-gel**

Para el desarrollo del proceso sol-gel, primeramente se debe elaborar una solución de quitosán, a la cual posteriormente se le adicionara un “sol” que dará como resultado la obtención de un “gel”.

Debido a que se busca la formación de un sol en una primera etapa, se prepara una solución conformada por el precursor (TEOS, tetraetóxido de silicio), disolvente (EtOH, etanol), agua y un agente ácido (HF, HNO<sub>3</sub>); esta mezcla posteriormente será adicionada a la solución de quitosán para que la formación del gel se desarrolle una vez conjuntadas estas dos soluciones.

#### **3.1.1 Método para la preparación de una membrana de quitosán usando el proceso sol-gel en medio ácido**

Para la preparación de la solución del sol-gel, usando la técnica en medio ácido, se aplicó una relación molar H<sub>2</sub>O:TEOS:EtOH de 16:1:4; manteniendo la región de miscibilidad del etanol, TEOS y agua.

Se adicionaron 31.2 ml de etanol grado reactivo (marca Sigma- Aldrich con una pureza del 95%) a 30.4 ml de TEOS (Sigma-Aldrich pureza del 98%), manteniendo una agitación constante durante 10 minutos aproximadamente.

Para la solución acuosa, se agregaron 38.4 ml de agua desionizada, 0.1 ml de HNO<sub>3</sub> 2 ppm grado reactivo (marca Sigma-Aldrich, pureza del 70%) y 0.25 ml de HF 5 ppm grado reactivo (marca Fermont con pureza del 48%) [31].

Posteriormente se incorporó la solución acuosa a la alcohólica, observándose después del tiempo de mezclado, la presencia de dos fases; a continuación se combinó con la solución de quitosán (en sus diferentes pesos moleculares) en relaciones de quitosán-Sol de 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 respectivamente, colocando las soluciones en cajas petri. Las membranas se obtuvieron después de 72 h de secado al aire ( $P_{atm} = 585\text{mmHg}$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $h = 24\%$ ).

### 3.2 Técnicas de caracterización

Para poder conocer la formación así como el comportamiento que tienen las membranas desarrolladas a base de un biopolímero con la metodología ya expuesta, se efectuó la caracterización de estos materiales de la manera que a continuación se describe.

#### 3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Se empleó un FT-IR Spectrum Two (UATR TWO) de la marca Perkin Elmer (ver figura 6), para la caracterización por espectroscopia de infrarrojo para las membranas de quitosán, esta técnica es utilizada como un análisis cualitativo para hacer una detección de las moléculas presentes en las membranas de quitosán ya sea puro o en medio ácido, se emplearon muestras de dimensiones aproximadamente 2 cm x 2 cm.



**Figura 6. Espectroscopio FT-IR Spectrum Two (UATR TWO).**

Cabe mencionar que en la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción características de los grupos siloxano (Si-O-Si), amino( $\text{NH}_2$ ) y carbonilo (C=O), entre otros.

### **3.2.2 Caracterización mecánica mediante la técnica de nanoindentación**

Mediante esta técnica se determinó la dureza y el módulo de Young. La obtención de estos datos se basa en la medida óptica de la huella residual que queda sobre la muestra después de aplicar sobre ella una carga normal (décimas de mN). Dicha carga se aplica por medio de un indentador de diamante, esta técnica fue desarrollada mediante un nanoindentador NHT marca CSM instruments, utilizando una punta piramidal tipo Berkovich.

El estudio de nanoindentación se realizó antes de la activación de las membranas.

### **3.2.3 Medición de la impedancia electroquímica**

Para el desempeño de esta técnica la membrana tuvo que ser activada previamente para su análisis, dicha actividad consistió en obtener la membrana con dimensiones aproximadas de 2 x 2 cm esto con la finalidad de tener un área constante de análisis, esta fue introducida en una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 2M durante un período de 5 min, posteriormente fue inmersa en una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 0.5 M en un tiempo de 24 hrs, a continuación la membrana fue extraída de la solución y colocada en la celda del equipo de impedancia electroquímica.

Para conocer la conductividad protónica de la membrana de quitosán y compararla con la de Nafion<sup>®</sup> se empleó un potenciostato Versa Stat 3 (figura 7), usando un arreglo de 2 puntas.



Figura 7. Potenciostato Versa Stat 3.

Se utilizó una celda casera, con electrodos de acero inoxidable, la membrana fue colocada entre dos bloques de Teflon<sup>®</sup> los cuales fueron presionados para asegurar un buen contacto entre los electrodos y la membrana. La conductividad fue medida en dirección longitudinal para minimizar la resistencia de los electrodos. La amplitud de la señal de perturbación fue de 10 mV, el rango de la frecuencia fue de 100kHz a 0.1 Hz (ver figura 8); estas mediciones fueron tomadas por debajo de los 25°C con un 100% de humedad relativa.

Experiment Properties

Actions to be Performed:

- Common
  - Measure Open Circuit
  - Potentiostatic EIS

Properties for Potentiostatic EIS

| AC Properties        | Value   |
|----------------------|---------|
| Start Frequency (Hz) | 1000000 |
| End Frequency (Hz)   | 1       |
| Amplitude (mV RMS)   | 10      |

| Scan Properties       | Value       |
|-----------------------|-------------|
| Point Spacing         | Logarithmic |
| Number of Points      | 30          |
| Points Per Decade     | 8           |
| Data Quality          | 1           |
| Measurement Delay (s) | 0           |

| DC Propert... | Value | Versus |
|---------------|-------|--------|
| Potential (V) | 0     | vs OC  |

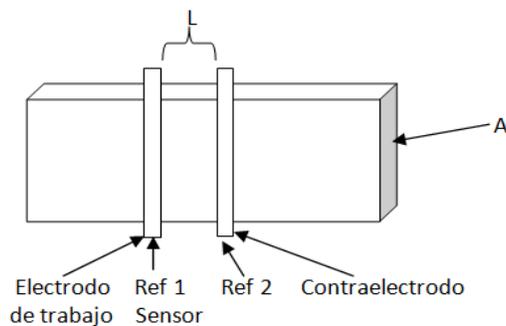
Frequency List (Hz)

- 1000000.000000
- 748894.209332
- 562341.325190
- 421696.503429
- 316227.766017
- 237137.370566
- 177827.941004
- 133352.143216
- 100000.000000
- 74889.420933
- 56234.132519
- 42169.650343
- 31622.776602
- 23713.737057
- 17782.794100

VersaSTAT 3, SN: 10238299    Cell OFF    E = -4.197  $\mu$ V    I = 656.351  $\mu$ A    200nA    Internal

Figura 8. Variables experimentales del análisis de impedancia electroquímica.

Para la determinación de la conducción protónica mediante impedancia electroquímica se empleó un arreglo de 2 puntas como el que se observa en la figura 9.



**Figura 9. Arreglo de dos puntas [36].**

Para el cálculo de la conducción protónica se utiliza la siguiente fórmula.

Sabiendo que:

$$K = \frac{L}{R * A}$$

Donde:

K es la conductividad (Conductividad específica de la membrana)

R es la resistencia se obtiene de la gráfica de impedancia  $Z_{re}$  vs  $Z_{im}$

A es el área transversal de la membrana

L es la longitud que separa los dos electrodos de referencia

### 3.2.4 Análisis por microscopia

Para obtener información estructural de las muestras, se obtuvieron fotografías de las diversas relaciones utilizadas en la síntesis de las membranas usando un microscopio Nikon Eclipse MA200 empleando los lentes LU Plan Flour 5X/0.15 y 10X/0.30. Para el procesamiento de las imágenes se empleó el software NIS/Elements F 3.0.

### **3.2.5 Caracterización dimensional**

El procedimiento para cuantificar las dimensiones del espesor de las membranas obtenidas consiste en utilizar un micrómetro digital de la marca Mitutoyo el cual posee un rango de 0 a 2.54 cm, los espesores fueron medidos antes y después de la activación. Para cada membrana fueron tomadas cinco lecturas en diferentes puntos y con ello se observó que la membrana fuera constante en toda su área superficial.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Determinación de los parámetros óptimos para la síntesis de membranas de quitosán

De acuerdo a las pruebas para la síntesis de membranas, se encontró que las condiciones adecuadas para el desarrollo de éstos materiales fue la utilización de quitosán de peso molecular bajo. Éste en comparación con los otros, presentó mayor facilidad de disolución, filtración y secado a temperatura ambiente, sin necesidad de proporcionarle ningún otro tipo de energía. La temperatura óptima para la síntesis es de 25°C utilizando una solución de 1% (v/v).

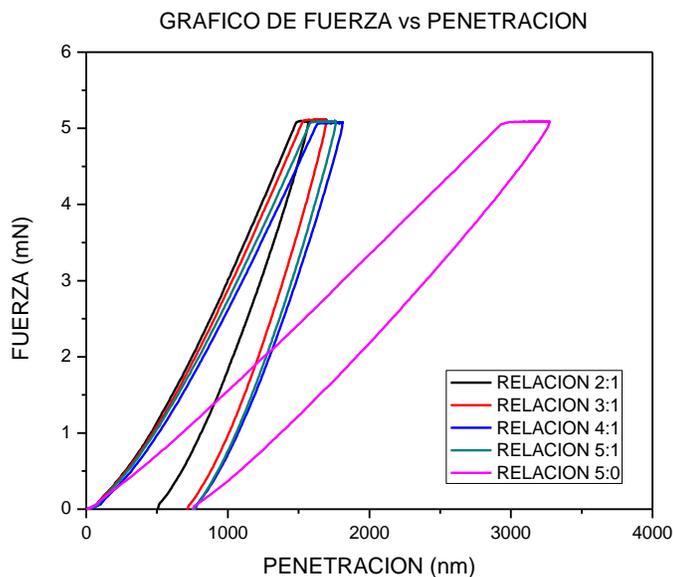
Así también la mejor técnica de filtrado de la solución de quitosán es utilizando un filtro de microfibra de vidrio, hecho totalmente de vidrio de borosilicato de 12.5 cm de diámetro de la marca Whatman, obteniéndose un buen rendimiento entre la cantidad inicial de la solución y la obtenida después de la filtración, estos resultados se obtienen en 24 hrs de filtrado.

### 4.2 Caracterización de membranas de quitosán y sílice/quitosán

En este apartado se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización aplicadas a las membranas compósitas.

#### 4.2.1 Análisis mecánico mediante técnica de nanoindentación

Los resultados de las propiedades mecánicas a escala nanométrica de las películas de quitosán como lo son módulo de Young, así como dureza, trabajo plástico y elástico pudieron obtenerse mediante nanoindentaciones con un indentador tipo Berkovich.



**Figura 10. Gráfica de fuerza vs penetración de membranas de quitosán de peso molecular bajo.**

En la figura 10 se presentan las curvas de carga – desplazamiento, en las que se puede observar que la penetración del indentador que incide en la muestra es dependiente de la relación quitosán/sílice. Se presentó mayor resistencia a la indentación para muestras que se obtuvieron empleando el proceso sol-gel, indicada por una mayor pendiente. En comparación con la muestra carente de sílice (5:0), es apreciable una mayor cedencia al paso del indentador, indicada por una menor pendiente.

En la figura 11 se presenta una imagen de la huella dejada por la punta Berkovich en una muestra de quitosán (5:0) que corresponde a una altura de 2800 nm para 5 mN, mientras que en las muestras que contienen sílice la penetración bajo las mismas condiciones de indentación oscila entre 1300 y 1700 nm.

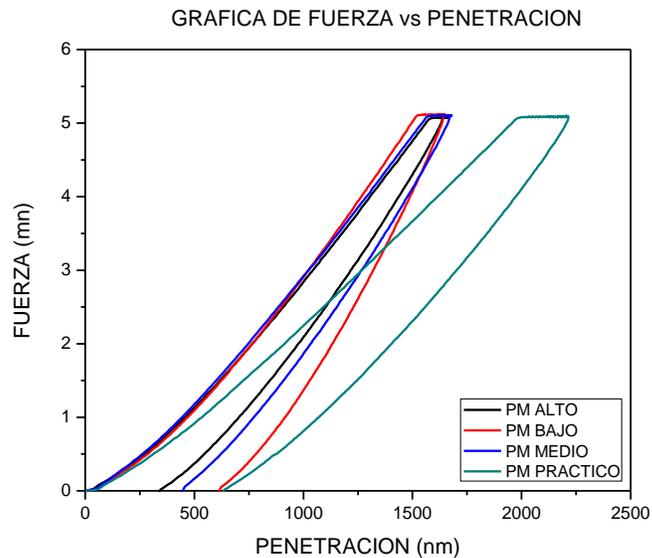


**Figura 11. Huella tipo Berkovich en una membrana de quitosán, sometida a pruebas de nanoindentación con 5 mN de fuerza.**

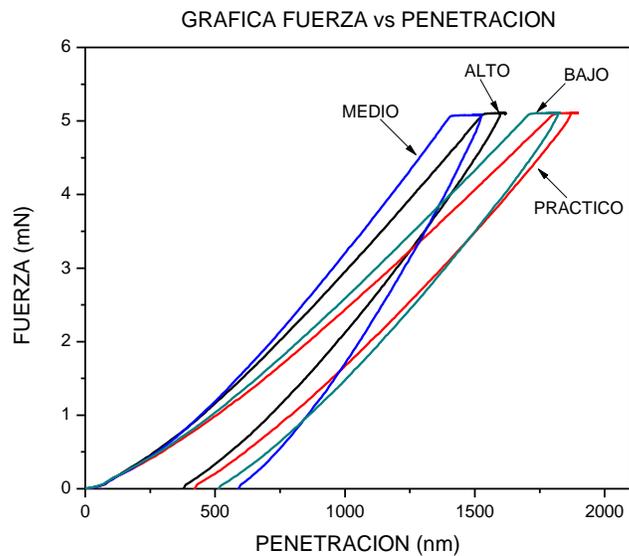
En las figuras 12 y 13 se presentan las curvas de carga - desplazamiento de membranas de quitosán/sílice con relaciones 2:1 y 5:1 respectivamente, en toda la gama de pesos moleculares, observándose en la primer figura que el peso molecular bajo presenta mayor oposición a la penetración por la punta Berkovich pudiendo ver que esta huella se encuentra alrededor de 1400 nm. En contraparte, el que manifiesta mayor penetración aplicándole la misma fuerza que en las demás muestras corresponde al peso molecular práctico encontrándose una indentación cercana a los 1800 nm.

Además en la figura 12, las condiciones son diferentes ya que se trabajó con muestras usando una relación 5:1, los resultados obtenidos demuestran que para estas condiciones, la muestra que obtuvo mayor oposición a la indentación fue aquella que se desarrolló con un peso molecular medio permitiendo el paso del indentador cercano a los 1300 nm. Este resultado puede deberse a la diferencia en grado de desacetilación del quitosán de peso molecular medio con respecto a las demás.

Así como también el comportamiento de la muestra con peso molecular práctico se repite como en el caso anterior manifestando mayor paso a la fuerza sobre su superficie, se aprecia que permitió indentar hasta los 1750 nm.



**Figura 12. Gráfica de fuerza vs penetración de membranas de quitosán/sílice relación 2:1.**



**Figura 13. Gráfica de fuerza vs penetración de quitosán todos los pesos moleculares relación 5:1 quitosán/sílice.**

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante nanoindentación, la figura 14 presenta la relación que existe entre el trabajo elástico y plástico en las membranas de quitosán/sílice durante la carga la deformación es tanto elástica como plástica en su naturaleza.

El trabajo elástico se define como el trabajo que se necesita para la recuperación del material después de la indentación y el trabajo plástico es aquel que se requiere para que se deforme el material.

Durante la descarga, sólo los desplazamientos elásticos son recuperados, así pues la naturaleza elástica de la curva de descarga facilita el análisis [32].

Cuando se preparan membranas con un porcentaje de 75% (relación 3:1) de quitosán y lo restante de sílice; el trabajo elástico es mayor en comparación con el trabajo plástico. Por otra parte al sintetizar las películas con un 100% de quitosán (relación 5:0), se ilustra que los valores de los trabajos se invierten, es decir haciendo las membranas puras en quitosán, el trabajo plástico es mayor que el elástico.

En contraste, en la figura 15 de dureza y módulo elástico vs % quitosán peso molecular bajo se puede ver que éstas propiedades mecánicas muestran un importante decrecimiento usando una relación 3:1. Al hablar del módulo elástico es equivalente a referirse al módulo de Young el cual es el cociente entre el esfuerzo y la deformación, por lo tanto a mayor magnitud del módulo elástico se requiere un mayor esfuerzo para deformar el material.

En base a la Figura 15, al hacer membranas puras de quitosán se obtiene una mayor dureza y módulo elástico. La caracterización se realizó tomando en consideración sólo un punto de indentación de toda el área de la membrana, sin haber manejado una serie de puntos representativos de toda la muestra.

Este diseño de experimentos se efectuó para dar una idea general del efecto del contenido de sílice en las membranas, una vez teniendo un panorama general, se

procederá en trabajos futuros a la exploración de las propiedades mecánicas, como respuesta a la tracción y compresión con variación de la temperatura.

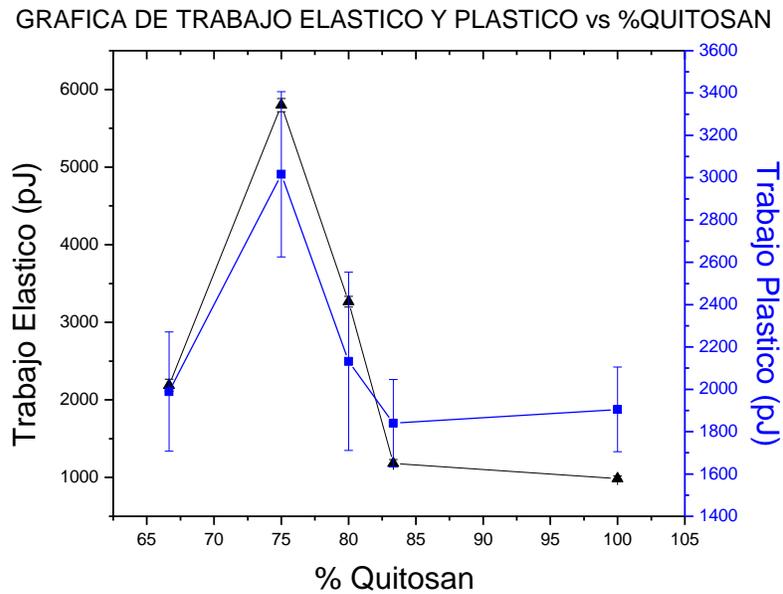


Figura 14. Gráfica de trabajo elástico y plástico vs %quitosán a membranas de peso molecular bajo relaciones 2:1,3:1,4:1,5:1 y 5:0 de quitosán/sílice.

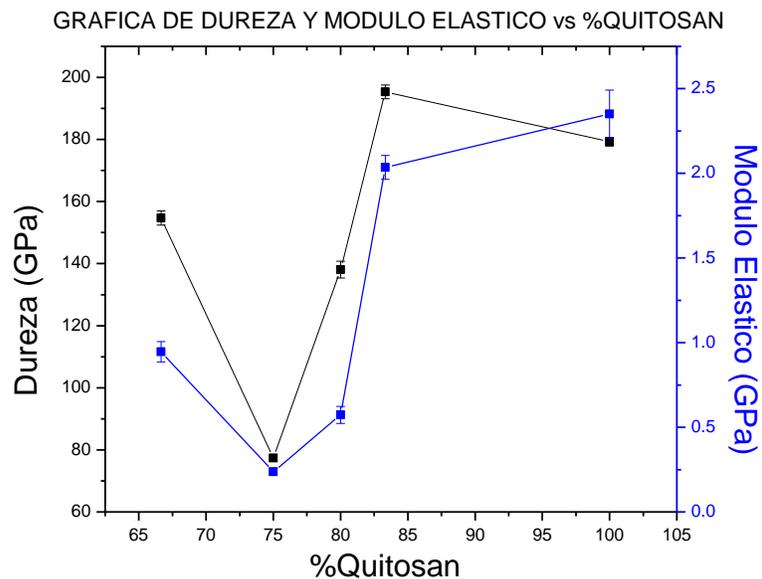
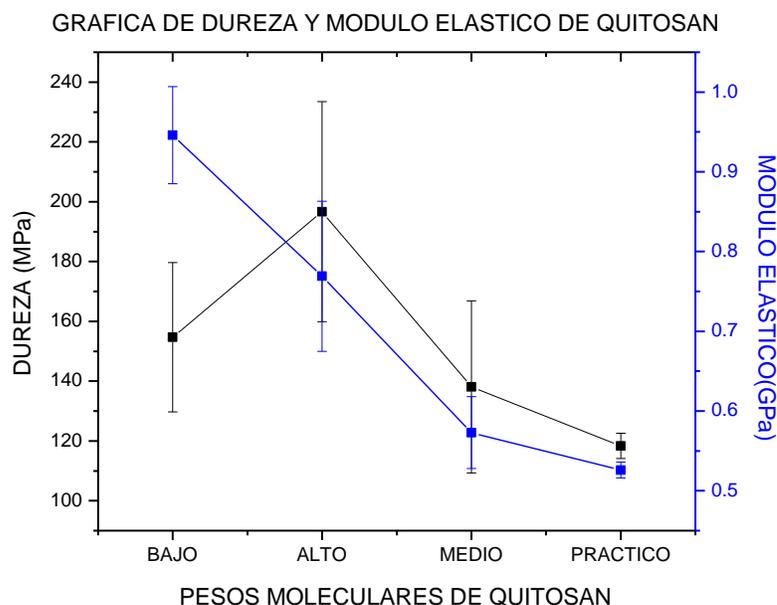


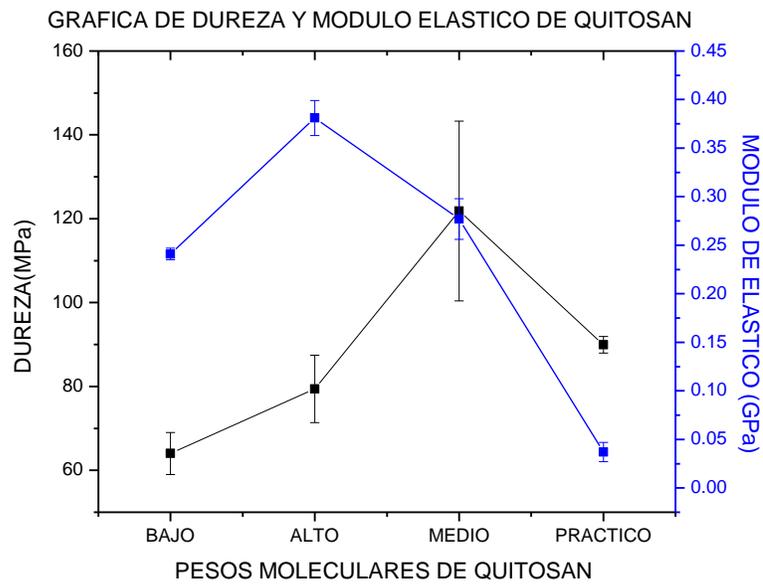
Figura 15. Gráfica de dureza y módulo elástico vs %quitosán PM bajo relaciones quitosán/sílice 2:1,3:1,4:1,5:1 y 5:0.

En la figura 16 se presentan los resultados de dureza y módulo elástico de quitosán/sílice relación 2:1 en todas sus variedades de peso molecular; mostrándose que la adición de sílice ayuda a obtener mayores valores de módulo elástico oscilando de 0.5 a 1 GPa. Además el peso molecular que presentó mayor módulo elástico fue el bajo.

Por otra parte en la figura 17 de dureza y módulo elástico vs pesos moleculares de quitosán, los resultados del módulo elástico se centraron en un rango de 0.025 a 0.4 GPa, que en comparación con la figura 16, éstos valores son significativamente mínimos, lo que refleja que las membranas con sílice necesitan mayor esfuerzo para deformarlas.

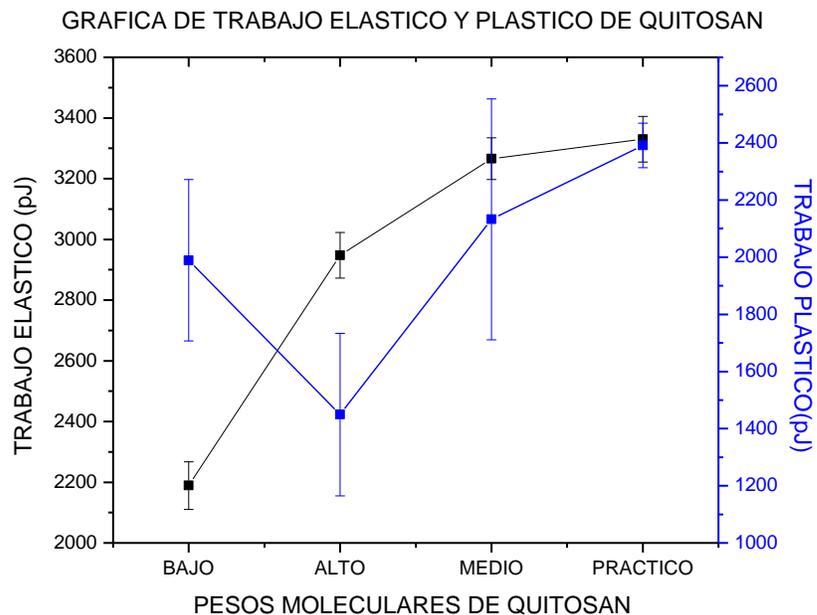


**Figura 16. Gráfica de dureza y módulo elástico de quitosán/sílice relación 2:1 en todas sus variedades de peso molecular.**

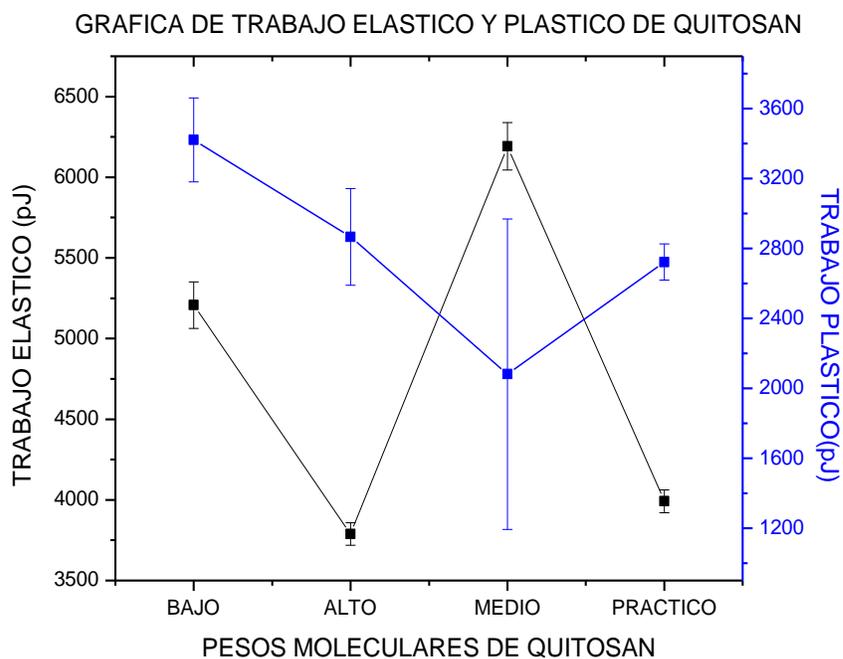


**Figura 17. Gráfica de dureza y módulo elástico vs pesos moleculares de quitosán.**

De acuerdo a los resultados reportados en las figuras 18 y 19 se encontró que las membranas que contienen únicamente quitosán necesitan mayor trabajo plástico para sufrir una deformación en su estructura, en comparación con membranas de la mezcla de quitosán y sílice. Por ejemplo el peso molecular bajo sin sílice requirió de 3400 pJ mientras que con sílice 2000 pJ. Para el caso del trabajo elástico de igual forma se necesitó más trabajo para la recuperación, esto para materiales hechos simplemente con quitosán, en cambio para membranas hechas con sílice el trabajo requerido fue menor.



**Figura 18. Gráfica de trabajo elástico y plástico de quitosán/sílice relación 2:1 en sus diferentes pesos moleculares.**



**Figura 19. Gráfica de trabajo elástico y plástico vs pesos moleculares de quitosán.**

#### 4.2.2. Microscopia Óptica

Mediante un microscopio Nikon Eclipse MA200, fue posible obtener fotografías que permitieron obtener información acerca de la estructura de las membranas. La figura 20 muestra membranas de quitosán/sílice, observándose en la figura 20 a) la formación de burbujas de aire en el seno de la membrana. Estas se presentan en mayor magnitud y cantidad en comparación a la 20 b), la primera muestra fue sometida a pequeñas cantidades de calor aproximadamente a 35°C empleándose una parrilla de calentamiento, mientras que el segundo material fue secado a condiciones normales de temperatura y presión, sin recibir ningún calentamiento extra. Por lo tanto para la preparación de estas membranas no se recomienda el suministro de calor, puesto que este altera la homogeneidad en la superficie de la membrana.

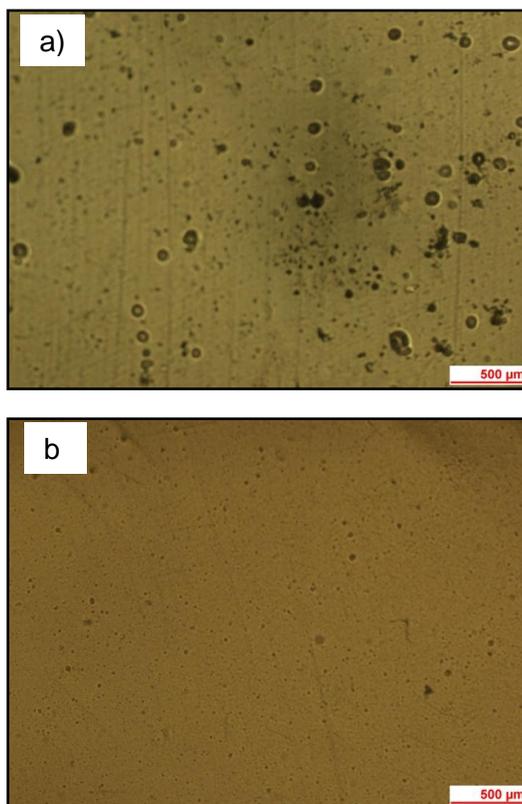
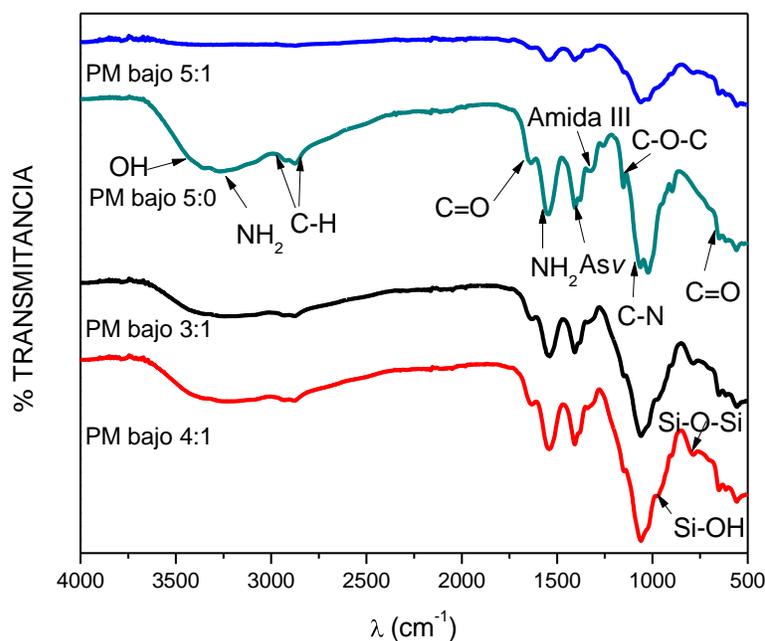


Figura 20. Fotografías de membranas de quitosán/sílice relación a) 4:1 b) 5:1.

### 4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

Haciendo uso de un equipo FT-IR Spectrum Two, pudieron obtenerse los espectros de las muestras y posteriormente se hizo un análisis cualitativo para identificar los compuestos presentes en éstas. Para la operación del equipo de espectroscopia de infrarrojo se seleccionó un rango del número de onda en el cual se esperaban encontrar los grupos característicos del quitosán así como de la sílice, dicha región abarcó una longitud de onda que va de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



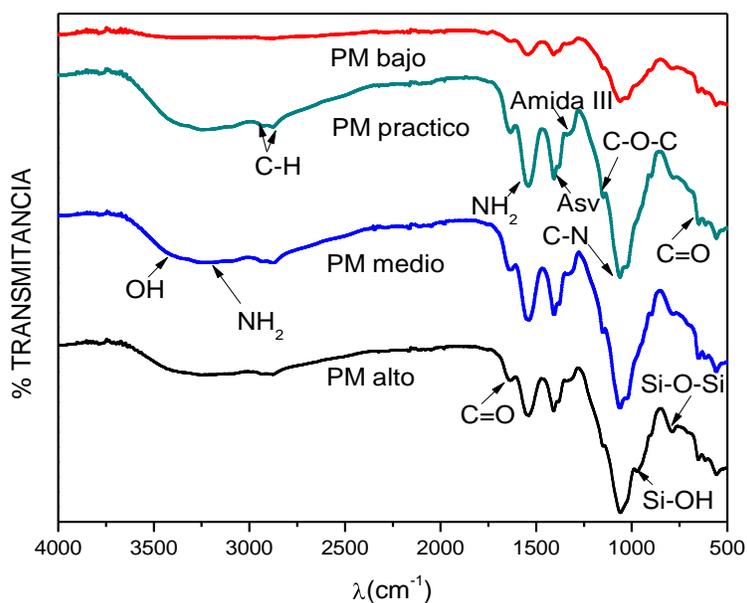
**Figura 21. Gráfica de espectroscopia de infrarrojo a membranas de quitosán de peso molecular bajo.**

La figura 21 nos muestra los resultados obtenidos mediante la caracterización de espectroscopia de infrarrojo, aplicado a muestras de bajo peso molecular de quitosán mezclado con sílice. En referencias consultadas se reporta que la banda centrada alrededor de 950  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de enlaces Si-OH (Silanoles) [33], así como el estiramiento presente en la banda de 1000.99  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo siloxano [34]. Mientras que para el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) la

tensión se reporta en  $1320\text{ cm}^{-1}$ [35]; cabe mencionar que la sílice no forma enlaces con el quitosán, simplemente se encuentran inmersos en la misma red, es por ello que los grupos silanol y siloxano se encontraron de forma independiente a los grupos característicos del quitosán en el espectro. Esto refleja la naturaleza compósita del material, a la vez que es de utilidad para comprobar la hipótesis de que en presencia de sílice, el quitosán mejora sus propiedades conductoras.

Los resultados de la figura 22 obtenidos de las membranas de quitosán/sílice de todos los pesos moleculares, manifiestan la presencia de grupos amino en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , carboxilo  $1200\text{ cm}^{-1}$ , hidroxilo  $3400\text{ cm}^{-1}$  y metil en  $3000\text{ cm}^{-1}$  característicos de la molécula del quitosán.

Para la sílice los grupos característicos fueron silanol en  $1000\text{ cm}^{-1}$  y siloxano presente en  $750\text{ cm}^{-1}$ .

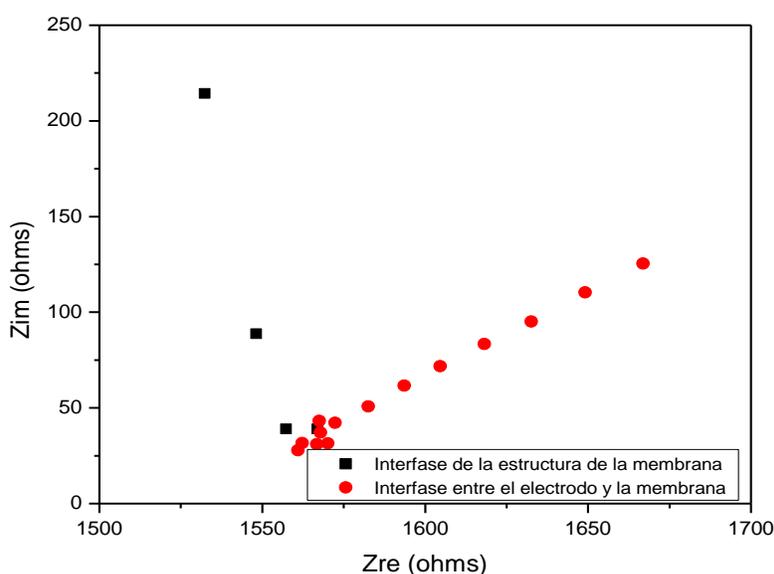


**Figura 22. Gráfica de espectroscopia de infrarrojo a membranas de quitosán/sílice de todos los pesos moleculares.**

#### 4.2.4. Análisis de impedancia electroquímica

Esta técnica se empleó para determinar la conductividad protónica de las membranas, ya que conociendo dicho valor, es posible determinar si la muestra posee las características iónicas que se necesitan para considerarla un electrolito adecuado para las aplicaciones en las que se pretende usar.

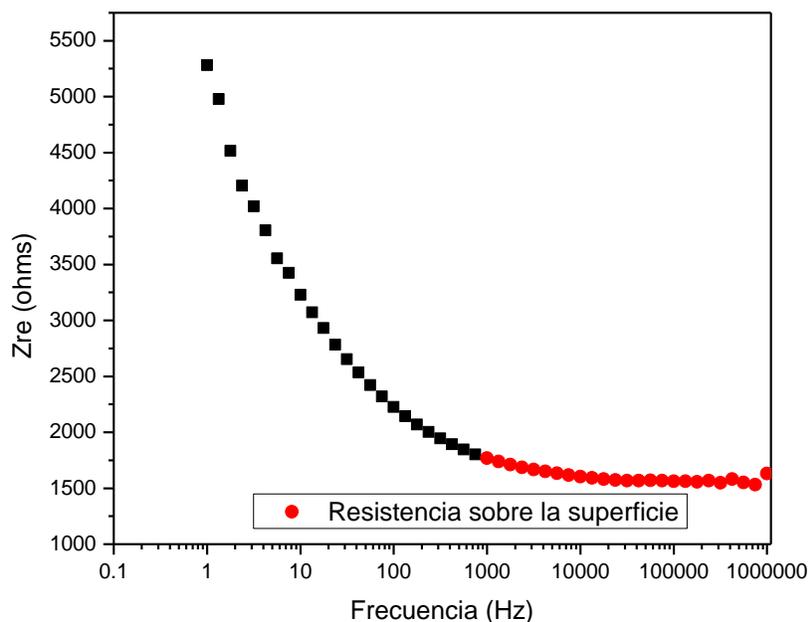
Con el software Versa Studio UV 1.50.3712 se obtuvieron las gráficas de Nyquist (Figura 23), para cada una de las membranas donde se puede ver el componente real en el eje de las x y el componente imaginario en el eje de las y.



**Figura 23. Gráfica de Nyquist de la membrana PM Práctico relación quitosán/sílice 5-1 a 25°C.**

En esta figura se muestra la interfase de los semicírculos que se forman por la impedancia debida a la estructura de la membrana (izquierda) y la impedancia de la interfase de la membrana y los electrodos de prueba (derecha). El punto en el que termina la resistencia que tiene la membrana e inicia la resistencia de la interfase entre la membrana y los electrodos, es la resistencia a la conducción protónica, que es la interfase que se muestra [36].

La figura 24, muestra la resistencia que se genera sobre la superficie de la membrana, la presencia del comportamiento lineal es sumamente importante para los fines de esta investigación, ya que denota la presencia de dicha resistencia.



**Figura 24. Gráfica que demuestra la presencia de una resistencia sobre la superficie de la membrana.**

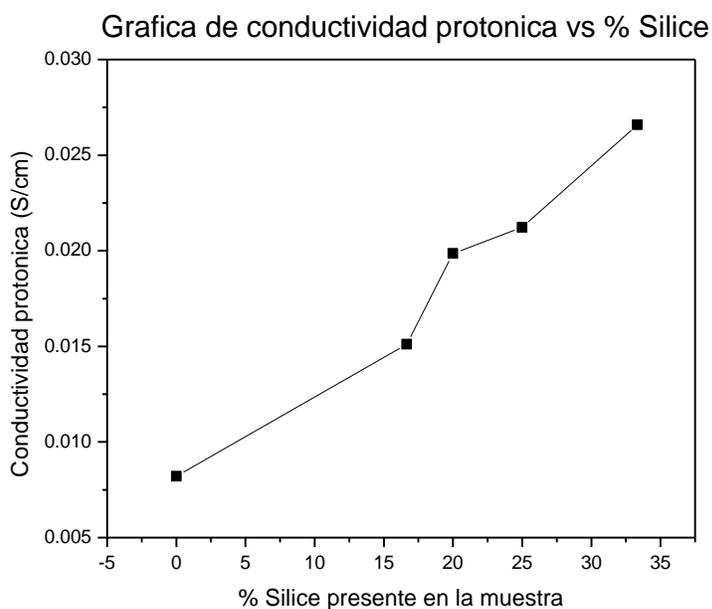
**Tabla 1. Resultados del análisis de la conductividad protónica de membranas de quitosán/sílice de peso molecular bajo en todas sus relaciones.**

| PESO<br>MOLECULAR<br>DE<br>QUITOSÁN | RELACION<br>Quitosán/Sílice | ESPEJOR | ÁREA<br>TRANSVERSAL | RESISTENCIA | CONDUCTIVIDAD<br>IÓNICA |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------|---------------------|-------------|-------------------------|
|                                     |                             | cm      | cm <sup>2</sup>     | Ohms        | S cm <sup>-1</sup>      |
| PM BAJO                             | 5-0                         | 0.00998 | 0.00998             | 19540       | 0.008204741             |
|                                     | 5-1                         | 0.0102  | 0.0204              | 5190        | 0.015112018             |
|                                     | 4-1                         | 0.0052  | 0.0104              | 7750        | 0.019851117             |
|                                     | 3-1                         | 0.0071  | 0.0142              | 5310        | 0.021219596             |
|                                     | 2-1                         | 0.0089  | 0.0356              | 1690        | 0.026593976             |

**Tabla 2. Resultados del análisis de la conductividad protónica de membranas de quitosán/sílice de los diferentes pesos moleculares en relaciones 5:1 y 2:1.**

| RELACION<br>Quitosán/Sílice | PM ALTO<br>K (S/cm) | PM MEDIO<br>K (S/cm) | PM BAJO<br>K (S/cm) | PM PRACTICO<br>K (S/cm) |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|
| 5-1                         | 0.019625159         | 0.01905851           | 0.015112018         | 0.014742739             |
| 2-1                         | 0.016889039         | 0.014060403          | 0.026593976         | 0.008580009             |

En la tabla 1, se muestran los valores de conductividad obtenidos del estudio de las membranas de quitosán/sílice sintetizadas a partir del peso molecular bajo, en todas sus relaciones con sílice, estos valores están dentro del rango reportado por otros autores en membranas de quitosán [9]. Mientras que en la tabla 2 se reporta la conductividad protónica de las membranas de quitosán/sílice en relaciones 5:1 y 2:1 usando los cuatro pesos moleculares de quitosán.



**Figura 25. Gráfica de conductividad protónica vs % sílice.**

Observando el comportamiento de cada una de las membranas, se demuestra que conforme aumenta el porcentaje de sílice dentro de la constitución de la muestra, también aumenta su capacidad de conducción de protones.

La membrana de Nafion 117 posee una conductividad protónica alrededor de  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  [37].

El valor máximo de conductividad protónica hallado dentro de las muestras que se analizaron, es de  $0.0266 \text{ Scm}^{-1}$ , lo que significa que la membrana de quitosán/sílice posee características de conductividad, para su aplicación en celdas de combustible como ha sido reportado por otros autores.

En trabajos a futuro se buscará sintetizar y caracterizar membranas de quitosán/sílice abarcando todos los pesos moleculares del quitosán, así como también determinar la influencia que tiene el sílice en el aumento o disminución de la conductividad protónica, en las diversas presentaciones del quitosán.

## 5 CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron membranas a base del biopolímero en combinación con el gel, resultado de la hidrólisis del alcóxido de silicio, obteniéndose muestras con una buena consistencia para la caracterización.
- ✓ Se obtuvieron los parámetros adecuados para la producción de éstos materiales, no obstante se encontró que el tiempo de secado de las membranas es largo, ya que se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- ✓ La aceleración del secado empleando una fuente externa de calor produce en las membranas la formación de burbujas dentro de su estructura, por lo que no es recomendable.
- ✓ La comparación de membranas puras de quitosán y aquellas que contienen sílice muestran diferencias en sus propiedades mecánicas, analizando los resultados de nanoindentación, la membrana carente de sílice es penetrada por la fuerza con mayor facilidad.
- ✓ El peso molecular del quitosán influye en la resistencia al paso de la fuerza en la caracterización, mostrando mayor oposición a ésta; con peso molecular bajo.
- ✓ La presencia de sílice en las membranas genera que se necesite mayor esfuerzo para deformarlas, esto debido a que el módulo elástico es mayor en este tipo de membranas.
- ✓ Con la evaluación de las membranas de peso molecular bajo en sus diversas relaciones de quitosán/sílice se encontró que conforme aumenta la cantidad de sílice presente, aumenta la conductividad protónica de la muestra.
- ✓ La conductividad de las membranas de quitosán aumenta con la adición de sílice, el valor de la conductividad está en el rango reportado por otros autores para su aplicación en celdas de combustible.

## 6 REFERENCIAS

- [1] Lárez Velásquez, Cristóbal. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2), 1-19.
- [2] Lárez Velásquez, Cristóbal. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en química*, 1 (2), 15-21.
- [3] Gacén J.; Gacén I. (1996). Quitina y Quitosan. *Nuevos Materiales Textiles*. *Boletín Intexter*, 110, 67-71.
- [4] Camacho Figueroa, Vianney. (2007). “Obtención de quitosano por desacetilación de quitina vía enzimática”. Instituto Politécnico Nacional. 2.
- [5] Lárez Velásquez, Cristóbal. (2008). Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoamérica. *Revista UDO* 8 (1), 1-22.
- [6] Zamudio Flores, Paul B. (2008). Caracterización Estructural de películas elaboradas con almidón modificado de plátano y con quitosano. Instituto Politécnico Nacional. 25-26.
- [7] Expósito Harris, Ruth. Quitosano, un biopolímero con aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos. Universidad Complutense de Madrid. 20-21.
- [8] Procesos sol-gel para la producción de materiales nanoestructurados, Escuela de nanociencia y nanotecnología, Año Internacional de la Química, Recuperado de <http://www.redvnano.org/enano2011/contenido/Aldabe2.pdf>
- [9] Wan, Ying; Creber, Katherine A.M.; Peppley, Brant; Tam Bui, V. (2003). Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer* (44) 1057–1065.

- [10] Esquema de una celda de combustible tipo PEM. Instituto de Robótica e información industrial. Recuperado de <http://www.iri.upc.edu/project/show/47>.
- [11] Rozo Q., Sandra M.; Tibaquirá G., Juan. (2007). Celdas de Combustible tipo membrana de intercambio protónico. *Scientia Et Technica*. 8(037), 279-283.
- [12] Alsina, Victor. (2006). Tecnología de la pila de combustión ¿un sueño, un desafío o una necesidad? Universidad de Palermo. Recuperado de <http://www.palermo.edu/ingenieria/downloads/CyT6/6CyT%2006.pdf>
- [13] Gilabert Oriol, Guillem; Giamberini, Marta; Garcia-Valls, Ricard. (2008). Membranas para la fotosíntesis artificial. Fundación MAPFRE, 5-9.
- [14] Cano Castillo, Ulises; Rejón García, Leonardo; Ojeda Hernández, Mirna. (2000). Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: clave para su pronto uso. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Boletín recuperado de <http://www.iie.org.mx/bolEA00/tenden01.pdf>.
- [15] Gómez Romero, Pedro. (2002). Estructura Química del Nafión. Revista "Mundo Científico" No. 233, p. 66.
- [16] Mosa J.; Durán A.; Aparicio M. (2007). Membranas híbridas basadas en estireno-metacrilato-sílice y ácido Fosfowolfrámico obtenidas por sol-gel para pilas de combustible de Intercambio protónico (PEMFC). Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 46 (5), 267-272.
- [17] Monsalve Gil Carlos, J. G. (2008). Membranas nanocompuestas de Nafion-TiO<sub>2</sub> para celdas de combustible de etanol. *Dyna*, 75 (154), 159-166.

- [18] Zheng Cui; Yan Xiang ; Jiangju Si; Meng Yang; Qi Zhang; Tao Zhang. (2008). Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes. *Carbohydrate Polymers*. (73) 111–116.
- [19] H. Nagahama; H. Maeda; T. Kashiki; R. Jayakumar; T. Furuike; H. Tamura. (2009). Preparation and characterization of novel chitosan/gelatin membranes using chitosan hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 76 (2), 255–260
- [20] Lárez Velásquez, Cristóbal. (2003). Algunos usos del quitosán en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2), 91-109.
- [21] Rodríguez Pedroso; Ramírez Arrebato, A.T; Rivero González, M.A.; Bosques Molina, D.; Barrera Necha, E.; Bautista Baños, L.L. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica de la quitosana en microorganismos fitopatógenos. *Revista Chapingo, Serie Horticultura*, 15(3),307-317.
- [22] Yañez Zamora, Cynthia e. (2008). Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema  $ZrO_2: 8\%Y_2O_3$  mediante la técnica del sol-gel. Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada unidad Altamira. 14-16.
- [23] Brinker C.J.; Scherer G. W. (1990). *Sol Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press.
- [24] Proceso Sol-Gel, Laboratorio de Nanotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana/Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía. Recuperado de <http://www.labnano.org.mx/esp%20proceso%20sol-gel.htm>.
- [25] Salinas Hernández, Pastora. (1997). Estudio de los procesos de floculación de partículas de sílice mediante el uso de iones  $Pb^{2+}$ . Universidad Autónoma Metropolitana. 3-4.

[26] Duque Salazar, Ana Catalina. (2001). Desarrollo de materiales a base de sílice para la adsorción de compuestos orgánicos. Universidad Nacional de Colombia. 4-8.

[27] Andrade Espinoza, Guillermo. (2011). Síntesis de xerogeles de sílice como soporte de partículas de hidro(óxidos) de hierro para la adsorción de arsénico presente en solución acuosa. Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica, A.C., 5-13.

[28] Cortés Escobedo, Claudia A. (2005). Caracterización de ópalos naturales, reproducción del fenómeno de opalescencia a partir del proceso sol-gel y diseño de un sistema de medición de opalescencia. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE). 8-13.

[29] Morales Noe; Montes de Oca Juan; Ñiquen Junior. (2008). Obtención de óxidos de silicio por el método sol-gel. Revista de la facultad de ciencias de la UNI [online]. 12(1)2008, 33-39.

[30] Ibisate Muñoz, Marta. (2003). Cristales fotónicos basados en ópalos. Universidad Autónoma de Madrid. 25-28.

[31] Cortés Escobedo, C. A. (2006). Preparación de monolitos de sílice con vanadio como modificador de red e incorporación de esferas nanométricas monodispersas para inducir el fenómeno de difracción en el rango de la luz visible. Superficies y vacío 19(4), 13-18.

[32] Mater J. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Materials Research Society, 19 (1), 3-20.

[33] Martínez, J.R.; Ruíz, F. (2002). Mapeo Estructural de sílica xerogel utilizando microscopía infrarroja. *Revista Mexicana de Física* 48(2), 142-149.

[34] Chacón, Zoraida; Laverde, Dionisio; Pedraza, Julio. (2008). Interacción de bromuro cetiltrimetilamonio con los Sitios superficiales activos de la caolinita durante la flotación. *Revista Dyna [online]*, 75(154), 73-80.

[35] Neira Arenas, Gustavo; Pinilla Plata, Alirio; Henao Martínez, José Antonio. (2011). Arcilla bentonítica modificada con auitosano para materiales compuestos Biodegradables. *Revista Dyna[online]*, 78(167), 59-65.

[36] Molina Rojas, Diana Sahilly. (2012). Evaluación de materiales para la construcción de una celda de combustible de intercambio protónico. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC). 71-72.

[37] Dupont. (2009). Dupont TM Nafion (R) PFSA Membranes. Dupont Fuel Cells.