

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LA DESORCIÓN DE AGUA POR CALENTAMIENTO DEL SISTEMA POLIMÉRICO COMPUESTO POR POLIVINIL DIFLUORURO (PVDF) Y ÁCIDO FOSFÓRICO (H₃PO₄)

Melisa Buendía^{*1}, Víctor H. Zapata¹

¹Grupo de Óxidos Avanzados, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

Correo electrónico: mbuendiat@unal.edu.co

Recibido: Agosto de 2024 Aceptado: Septiembre de 2024

RESUMEN

En este trabajo presentamos algunos estudios del efecto de la desorción de agua en membranas poliméricas realizadas con base en Polivinil difluoruro (PVDF) y ácido fosfórico (H₃PO₄) altamente higroscópicas, analizadas por diversas técnicas de calorimetría, microscopía SEM y espectroscopía de impedancia compleja (IS), en un rango de temperaturas entre los 20 y 100 °C aproximadamente. Los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA) muestran tres anomalías térmicas alrededor de los 160 °C, 300 °C y 450 °C aproximadamente, correspondientes a la temperatura de fusión, una nueva transición algo exotérmica y una descomposición del sistema polimérico respectivamente. Los resultados de TGA hasta los 100 °C muestran una pérdida de masa menor del 10% atribuida en su mayoría a la evaporación de agua. La energía de activación determinada del proceso de difusión de las moléculas de agua fue alrededor de 0.30 eV/molécula de H₂O. Los resultados mediante la espectroscopía de impedancia compleja presentan valores altos en la conductividad eléctrica dc del orden entre 10⁻⁴ a 10⁻³ S/cm para la membrana con mas alto contenido de ácido X=0.20, identificando la energía de activación más baja de 0.60 eV atribuida en su mayoría a la movilidad de los radicales H⁺ posiblemente provenientes del ácido. Estos resultados son fuertemente consistentes con la idea de que el proceso de conducción iónica de los radicales H⁺ se deben en su mayoría a la coordinación con las moléculas de agua las cuales presentan una energía de activación menor en el proceso de difusión, y que la cantidad de agua en la membrana polimérica se debe en gran parte al efecto higroscópico alcanzado por el alto contenido de ácido usado en el proceso de síntesis del nuevo sistema polimérico.

Palabras clave: PVDF, H₃PO₄, membrana polimérica.

ABSTRACT

In this work, we present several studies on the effect of water desorption in polymeric membranes made from polyvinylidene fluoride (PVDF) and phosphoric acid (H₃PO₄), which are highly hygroscopic. These membranes were analyzed using various techniques, including differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), and complex impedance spectroscopy (IS), within a temperature range of approximately 20 to 100 °C. The results from differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) show three thermal anomalies around 160 °C, 300 °C, and 450 °C, corresponding to the melting point, a new exothermic transition, and the decomposition of the polymeric system, respectively. The TGA results up to 100 °C show a mass loss of less than 10%, which is mostly attributed to water evaporation. The activation energy determined for the diffusion process of water molecules was approximately 0.30 eV/molecule of H₂O. The results from complex impedance spectroscopy show high values for the dc electrical conductivity, ranging between 10⁻⁴ to 10⁻³ S/cm for the membrane with the highest acid content (X = 0.20), identifying the lowest activation energy of 0.60 eV, which is mostly attributed to the mobility of H⁺ radicals, possibly originating from the acid. These results are strongly consistent with the idea that the ionic conduction process of H⁺ radicals is largely due to their coordination with water molecules, which exhibit a lower activation energy in the diffusion process, and that the amount of water in the polymeric membrane is largely due to the hygroscopic effect achieved by the high acid content used in the synthesis of the new polymeric system.

Keywords: PVDF, H₃PO₄, polymeric membrane.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas poliméricos son de gran interés en la actualidad debido a las múltiples aplicaciones en desarrollos tecnológicos en diferentes áreas como la medicina, industria energética [1], industria térmica, procesos de modelamientos matemáticos, etc.

Un caso particular es el de la industria energética en donde algunos sistemas poliméricos son usados en ciertas baterías de combustible tradicionales y son muy relevantes en la actualidad yaqué estos sistemas no generan contaminación ambiental y producen electricidad y agua [2]. Dichos dispositivos dependen crucialmente del electrolito polimérico empleado. Una característica importante en estos sistemas es el contenido de agua en la membrana polimérica yaqué de alguna manera las moléculas de H₂O contribuyen en la conducción iónica de radicales libres de hidrógeno (H⁺) que sirven en el proceso electroquímico con los catalizadores de la celda, generalmente de platino. Este gran contenido de agua en la membrana polimérica que surge en su mayoría por el estado higroscópico adquirido por la membrana, puede ser afectado en un ambiente externo con temperaturas intermedias superiores al ambiente, es decir, que una batería de esta clase trabajando en un medio de temperaturas intermedias puede ser afectada en el buen desarrollo y eficiencia de la misma; esto indica que surge la necesidad de realizar estudios sobre el electrolito polimérico con la temperatura, y estudiar las características electrotérmicas del polímero formado y los procesos de difusión y evaporación del agua [3,4]. El objetivo en este trabajo es realizar un estudio de la conducción iónica, atribuida en gran parte a los radicales H⁺, y los procesos de difusión de las moléculas de agua sobre un nuevo sistema polimérico formado por fluoruro de polivilideno (PVDF) y ácido fosfórico (H₃PO₄), cuyos procesos tanto de conducción eléctrica como de difusión y evaporación se encuentran íntimamente ligados en la aplicación y buen desarrollo de algún mecanismo tecnológico como lo es el caso particular de una celda combustible tradicional.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se prepararon diversas membranas poliméricas usando fluoruro de polivilideno (PVDF) como base polimérica contenido en perlas (Mw ~ 530000), ácido fosfórico H₃PO₄ con una pureza mayor al 85%, y tetrahidrofurano (THF) como disolvente. Todos los elementos fueron adquiridos a través de la compañía Sigma-Aldrich®. Se prepararon tres concentraciones (relación PVDF/H₃PO₄) 0.10, 0.15 y 0.20. En la preparación de cada muestra se pesó 300 mg de PVDF y se disolvió con 25 ml de THF, en un balón de vidrio durante 6 horas con agitación magnética permanente y a temperatura de 70 °C; seguidamente y después de reposar y llegar a una temperatura de 40 °C se agregó el contenido de ácido correspondiente a cada concentración y con agitación magnética durante otras 2 horas hasta obtener una solución homogénea. Luego esperamos a que la temperatura de la solución baje a la

temperatura ambiente y posteriormente se deposita en un recipiente petris, los cuales son llevados a una campana de secado con silice gel durante 6 días. Finalmente obtenemos membranas con espesor promedio de 0.2 mm, firmes y traslúcidas.

Medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron realizadas sobre cada muestra usando un equipo modelo SDT-Q600 TA Instruments. Este equipo permite medir, a la vez, las variaciones en la pérdida de masa con la temperatura (termogravimetría). Se usaron muestras entre 5 y 10 mg, con un flujo de gas constante de 10 l/min de nitrógeno como gas de purga. La tasa de calentamiento fue de 5 °C/min y se realizaron medidas entre los 25 °C y 500 °C para cada muestra.

Medidas de espectrometría de masas fueron realizadas sobre la muestra de concentración X = 0.20 con calentamiento hasta 500 °C. El equipo usado es un espectrómetro de masa cuadrupolar MS Discovery, el cual tiene una capacidad de rango de masas de 1-300, sensibilidad mayor de 0.005 unidad de masa atómica (uma), fuente de ionización menor de 100 ppb, con temperatura de línea de transferencia de 300°C. Este sistema funciona como sistema recolector de muestras acoplado con un equipo de termogravimetría TGA Q500 marca TA-Instruments [5].

Por otro lado, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia compleja usando un equipo HIOKI 3532-50 LCR Hitester en un rango de frecuencias de 42 Hz a 5 MHz y una amplitud de voltaje de 500 mV. Las muestras fueron cortadas en forma circular con un 1 cm de diámetro y colocadas entre dos electrodos de plata en un montaje Ag|muestra|Ag. La temperatura fue medida usando una termocupla tipo K situada tan cerca de la muestra como fue posible en la celda.

De los datos de admitancia $Y(\omega) = 1/Z(\omega) = G(\omega) + jB(\omega)$ (donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, $j = \sqrt{-1}$, G y B son la conductancia y susceptancia respectivamente), se obtuvo la parte real de la conductividad eléctrica como $\sigma' = (d/A)G(\omega)$, d es el grosor de la muestra y A el área de contacto de la muestra con los electrodos. Es importante recalcar que $\sigma(\omega) = (d/A)Y(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega)$ es la cantidad preferida para representar el comportamiento de la conductividad eléctrica en los materiales [6-8].

Finalmente se tomaron imágenes de las muestras desde 250X a 1000X usando un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) EVO MA10 Carl Zeiss operando en un voltaje de 10 KV y trabajando a distancias de 7.5 y 8.0 mm. Esto permitió analizar y comparar la morfología observando un alto grado de homogeneidad en la muestra con alto contenido de ácido (X = 0.20). Las muestras observadas fueron pre-cubiertas con una delgada capa de oro de 5 nm (medida con un mecanismo piezoeléctrico condicionado en un equipo de dispersión).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

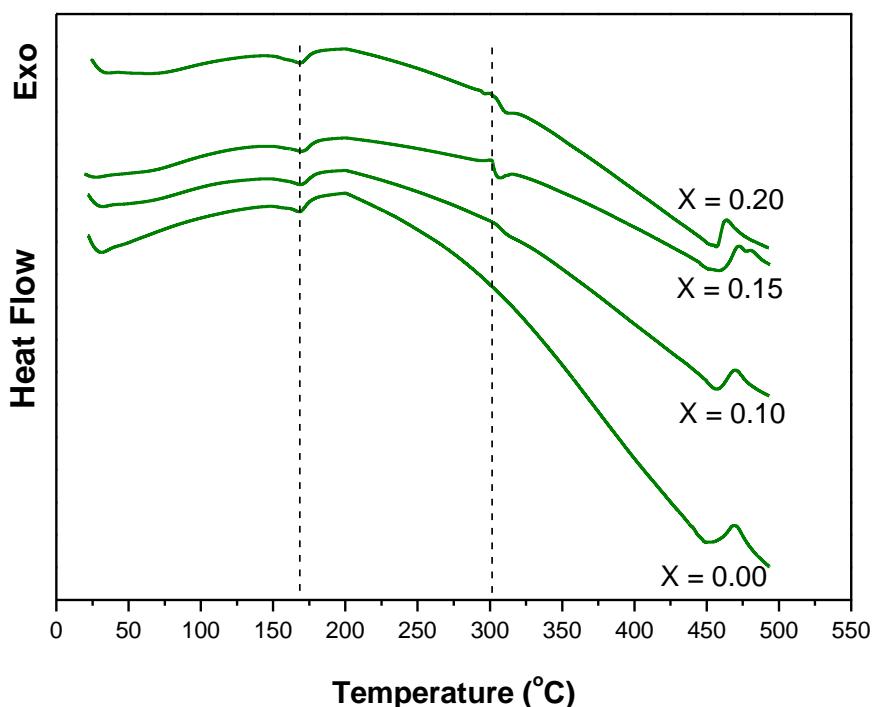


Figura 1. Diagramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las diferentes concentraciones

La figura 1 muestra los diagramas de calorimetría DSC de las diferentes concentraciones del sistema polimérico PVDF+H₃PO₄. La muestra X = 0.00 no contiene ácido y presenta solamente polímero (PVDF) y disolvente (THF); además presenta una anomalía térmica en forma de pico endotérmico alrededor de los 169 °C atribuida a la temperatura de reblandamiento (T_m) [9]. Por arriba de los 450 °C la muestra presenta degradación en forma de picos irregulares. Las concentraciones X = 0.10, 0.15 y 0.20 presentan una anomalía térmica adicional en forma de un pequeño pico exotérmico alrededor de los 300 °C la cual se acrecienta con la adición de ácido al polímero. La tabla 1 presenta los valores aproximados de energía asociada a cada transición. Se observan leves incrementos en la energía con el contenido de ácido.

Tabla 1. Valores de temperatura y energía asociada a cada anomalía térmica

X	T _m (°C)	E _m (Jul)	T _q (°C)	E _q (Jul)
0,00	168,56	180,33	---	---
0,10	169,23	317,22	304,06	47,06
0,15	170,06	472,07	301,63	150,30
0,20	168,86	416,04	303,63	127,85

La figura 2 muestra las diferentes pérdidas de masa con el aumento de la temperatura en cada muestra (TGA). Se observa una primera pérdida de masa no mayor al 10% en el rango de temperaturas entre los 20 °C y los 100 °C atribuido posiblemente y en gran parte al contenido de agua en cada membrana, esto por el carácter higroscópico que adquiere el sistema polimérico debido a la adición de ácido al polímero.

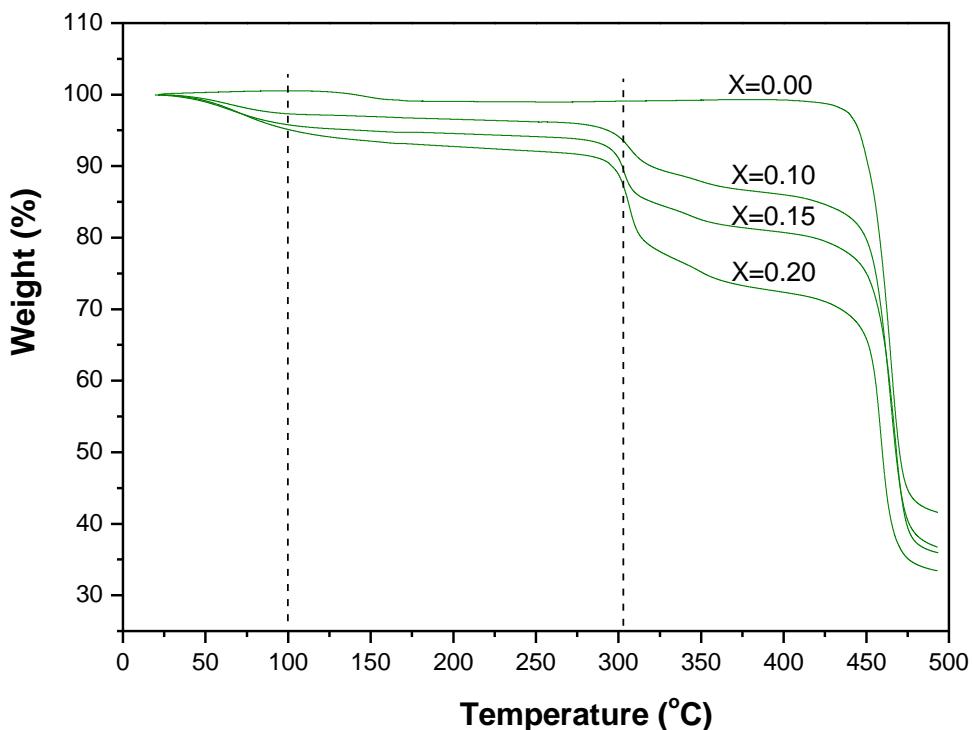


Figura 2. Diagramas de termogravimetría (TGA) para las diferentes concentraciones

Por otro lado, la concentración $X = 0.00$, la cual no contiene ácido, posee un cierto contenido de humedad menor que las muestras con ácido, esto debido posiblemente a la mezcla con el disolvente THF. También se puede observar una gran pérdida de masa en la transición alrededor de los 300 °C poco más del 10% para la concentración $X = 0.20$. Por encima de los 400 °C se observa una gran pérdida de masa mayor al 30% atribuida a la degradación del sistema polimérico.

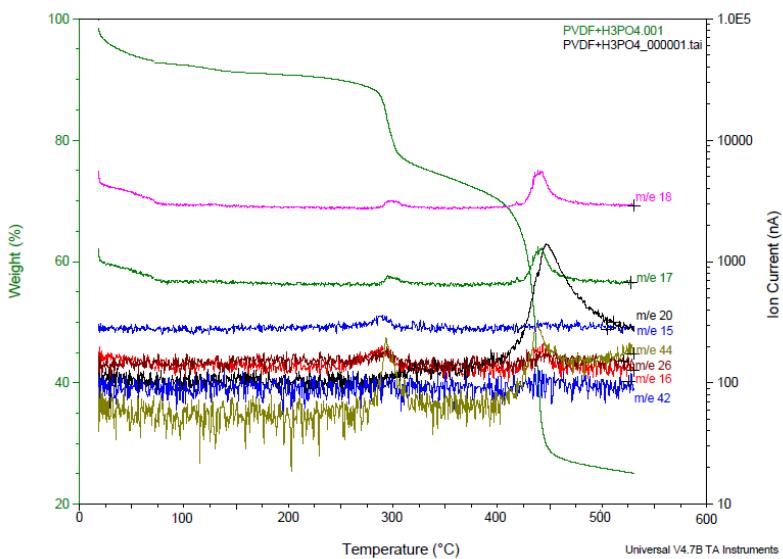


Figura 3. Elementos detectados por calentamiento usando la técnica de espectrometría de masas sobre la muestra de concentración X=0,20.

La figura 3 nos muestra los elementos detectados por calentamiento usando la técnica de espectrometría de masas para la muestra de concentración X = 0.20. Estos resultados identifican 8 elementos en el proceso de calentamiento de la muestra X=0.20, descritos en su orden: agua (H₂O, m/e 18), grupos hidróxilos (OH, m/e 17), grupos metil (CH₃, m/e 15), oxígeno (O, m/e 16), acetileno (C₂H₂, m/e 26), fluoruro de hidrogeno (HF, m/e 20), óxido de acetileno u exireno (C₂H₂O, m/e 42), óxido de etileno u oxirano (C₂H₄O, m/e 44), según los resultados en el análisis de gases. Estos identifican el agua como el elemento que mayor valor en corriente iónica (~3000 nA) representa por el calentamiento de la muestra, indicando una gran compatibilidad con los resultados en las técnicas de calorimetría TGA y DSC en el rango de temperaturas. Como ya es conocido, el comportamiento del agua en los sistemas poliméricos procede de agua superficial e intermedia que es detectada en rangos de temperaturas entre los 20 °C y 100 °C aproximadamente [10, 11], cambiando de estado líquido a vapor. Por arriba de los 100 °C el agua detectada se debe posiblemente a transformaciones del sistema polimérico con otros elementos como por ejemplo el disolvente (THF) y demás, en el proceso de calentamiento; se podría decir que son transformaciones, en gran parte, de tipo superficial en la muestra para obtener finalmente agua en vapor. Estos resultados reflejan la importancia del agua sobre la muestra, lo cual a su vez es muy relevante en aplicaciones tecnológicas como por ejemplo el uso en celdas de combustible ya que el agua en la membrana ayuda a promover los procesos de conductividad iónica en el sistema polimérico de la celda [12-15]. También es importante observar la detección de grupos hidróxilos (OH) que con la técnica empleada se detecta un valor en corriente iónica alrededor de los 700 nA en todo el rango de temperaturas y los grupos metil (CH₃) con 300

nA. Los demás elementos contienen valores alrededor de los 100 nA y menos. Esto indicaría que la corriente iónica detectada correspondiente a los grupos hidroxilos (OH) frente a la corriente iónica correspondiente al agua, según la figura 3, representa la cuarta parte, todo esto indicando entonces que el agua dominaría el proceso de desorción (difusión y evaporación) sobre la muestra al calentarla [16-19]. La figura 4 muestra los resultados obtenidos en la microscopía electrónica de barrido (SEM) y que nos permite observar una disminución en la cantidad y tamaño de poros. El tamaño de poro promedio de la membrana pura de PVDF fue de 4.0 μ m aproximadamente, mientras que las membranas con ácido se encuentran entre 0.5 μ m y 1.0 μ m en función de la concentración; es decir, esto se debe a la difusión del ácido en el polímero lo que posiblemente vuelve el sistema más higroscópico, y cuyo resultado concuerda con lo observado a través de las técnicas de calorimetría TGA y DSC, y también mediante el uso de la técnica de impedancia compleja (IS) observando el corrimiento de la resistencia dc con el aumento de la temperatura sobre cada muestra.

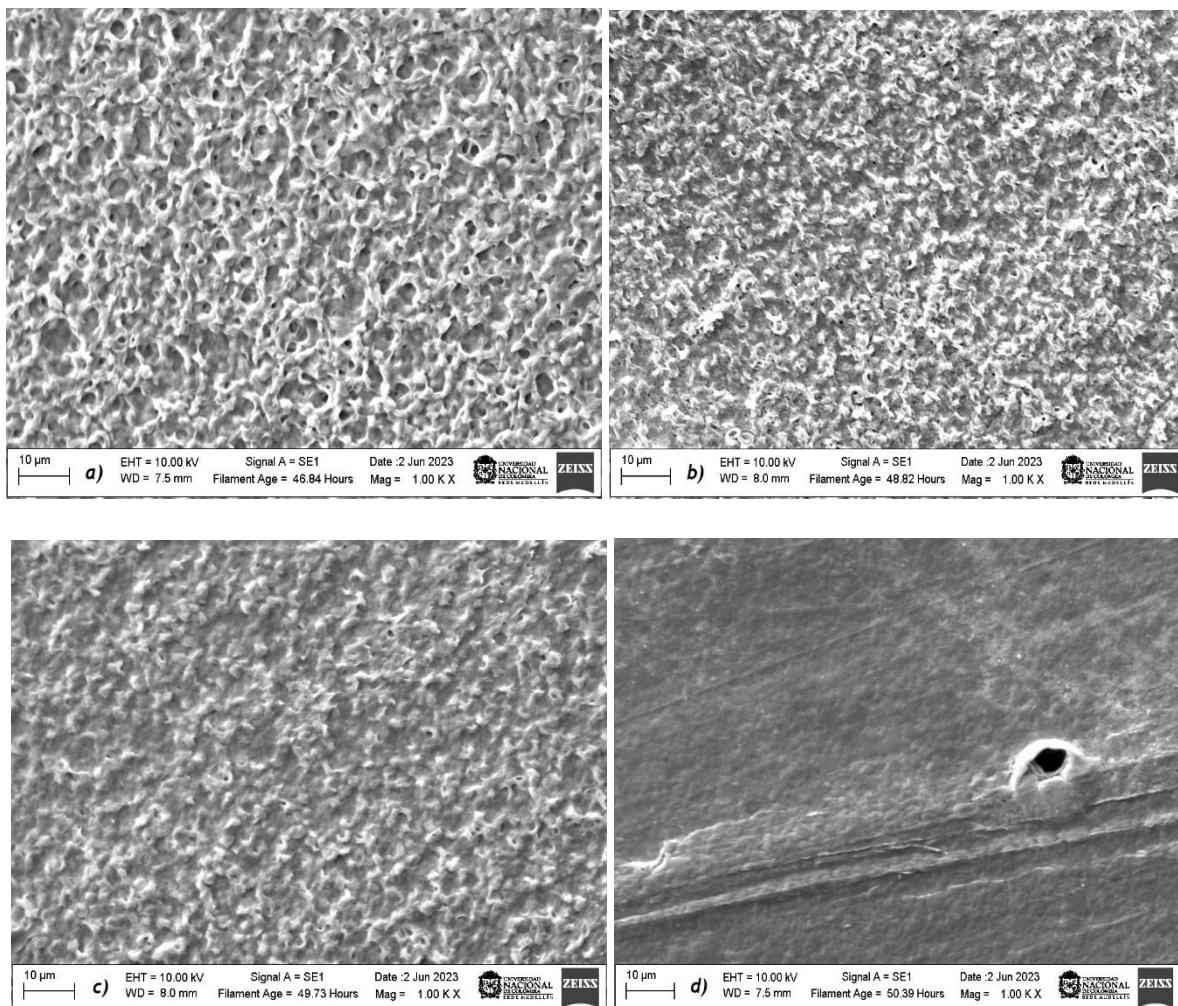


Figure 4. Fotografías SEM de las diferentes concentraciones de PVDF + H₃PO₄,

a) X=0,00, b) X=0,10, c) X=0,15 y d) X= 0,20

La figura 5 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja para la muestra $X=0.20$ a diferentes temperaturas. Esta figura presenta un comportamiento típico de muestras con mucha humedad muy cercano a una fase semilíquida observada en muestras higroscópicas mostrando varios procesos de movilidad de los iones (H^+) en diferentes capas del grosor de la membrana observando diversos procesos como la difusión, transferencia de carga y migración, todo esto relacionado con los rangos de frecuencia manejados por la técnica de medición [6]. La resistencia de la muestra del bloque o resistencia total R , la cual representa la suma de todos los procesos, puede ser determinada con el corte del semicírculo con el eje Z' hacia las bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist. Se observa que la resistencia R aumenta a medida que se incrementa la temperatura, esto posiblemente se debe al proceso de salida de agua (o evaporación) cuando calentamos la muestra polimérica. Este incremento en la resistencia R del material con el aumento en la temperatura es observado en algunos sistemas sólidos con alta presencia de agua, presentando un comportamiento tipo Arrhenius característico de los procesos de desorción de agua [20-23].

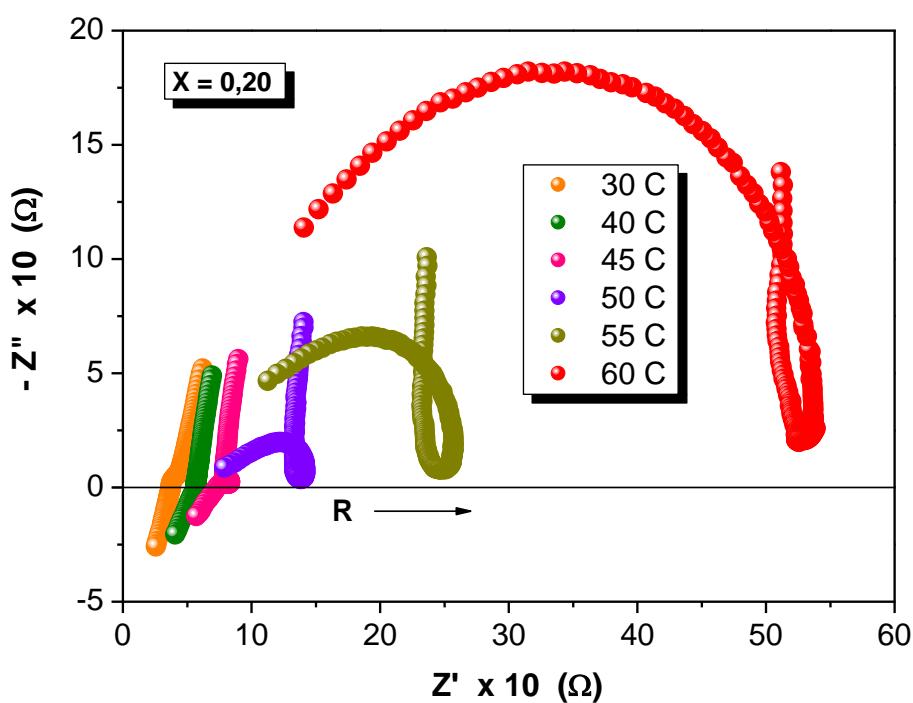


Figura 5. Curvas de espectroscopía de impedancia compleja para diferentes temperaturas sobre la muestra de alta concentración de ácido $X = 0,20$.

La figura 6 muestra los diagramas $\log \sigma$ vs. $1000/T(K)$ de acuerdo al modelo Arrhenius en la forma $\sigma = \sigma_0 \cdot \text{Exp}(-E_a/k_B T)$ [20], siendo σ el valor de la conductividad eléctrica de la muestra a cierta temperatura T , determinada mediante la relación $d/A \cdot R$, donde d es el grosor de la muestra y A el

área de la sección transversal, R es el valor de corte con el eje Z' hacia las bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist (ó Z'' vs. Z'), σ₀ un valor inicial constante de la conductividad, K_B la constante de Boltzmann, T es temperatura en Kelvin y E_a la energía de activación en electronvoltios de la especie móvil mayoritaria en el sistema polimérico (radicales H⁺) para las concentraciones X = 0.10, 0.15 y 0.20. De acuerdo con la figura 6 la concentración X=0.20 reporta los valores mas altos en conductividad eléctrica siendo del orden de 10⁻⁴ a 10⁻³ S/cm, esto posiblemente debido a la alta concentración de ácido. También se pueden observar los diferentes valores obtenidos en la energía de activación para las diversas concentraciones, siendo la muestra de concentración mas alta (X=0.20) la que menor energía de activación tiene con un valor de E_a = 0.60 eV aproximadamente. Este resultado es debido a la alta concentración de ácido lo cual transforma el sistema polimérico en una membrana muy higroscópica [9,13] y con un alto contenido de humedad, permitiendo una mayor coordinación y movilidad de los iones H⁺ con las moléculas de agua, lo que refleja una importancia para la aplicación en algunos dispositivos como por ejemplo en celdas de combustible.

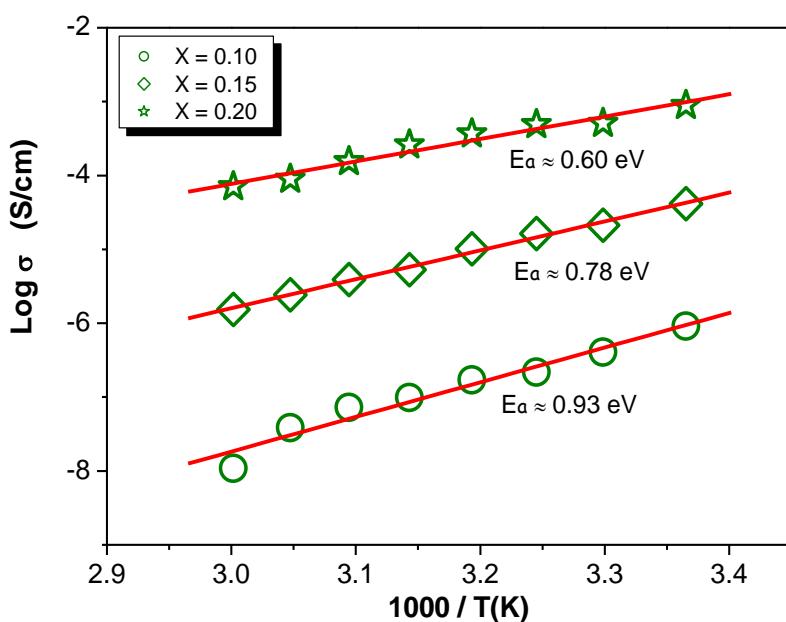


Figura 6. Linealización del modelo Arrhenius en la conductividad eléctrica

El doctor Barrer y colaboradores [20] investigaron la evaporación y desorción del agua en algunas Zeolitas a través del análisis de resultados de la técnica de termogravimetría (TGA) mostrando un caso inusual del modelo Arrhenius en el comportamiento de la difusión del agua. La figura 7 muestra los diagramas Ln D vs. 1000/T(K) de acuerdo al modelo Arrhenius en la forma D = D₀.Exp(+E_a/R_gT) [20,23], siendo D la difusión de las moléculas de agua por el proceso de calentamiento de la muestra polimérica, D₀ un valor constante de la difusión, R_g la constante de los gases, T es temperatura y E_a

la energía de activación en eV por molécula de agua. Los valores de difusión fueron obtenidos con los datos del análisis de los resultados de la técnica de termogravimetría TGA y mediante la relación [20]:

$$D = (\ell/\pi)^2 \cdot (1/w) \cdot (\Delta w/\Delta T) \cdot q \quad (1)$$

Donde w es la medida de masa de la muestra a cierta temperatura T , Δw es la pérdida de masa, es decir la diferencia en masa $w(T) - w_0$, siendo w_0 la masa correspondiente a la temperatura de 100 °C. Esta pérdida de masa corresponde, en gran parte, a la masa evaporada de agua de acuerdo a los resultados de calorimetría y análisis de gases. El valor de ℓ corresponde al valor aproximado del grosor de la cantidad de muestra, en nuestro caso de 1 mm aproximadamente. El factor q representa la variación de temperatura con el tiempo en el proceso de calentamiento de la muestra el cual es constante, esto con la técnica TGA ($\Delta T/\Delta t$). De acuerdo a la figura 7 los valores de la energía de activación del proceso de difusión del agua en el rango de temperaturas hasta los 65 °C aproximadamente no cambia y tiene un valor promedio de 0.30 eV/molécula de H₂O.

Un aspecto importante en relación a la cantidad de agua evaporada para el análisis del proceso de difusión proviene de la figura 3 el cual básicamente nos indica que las resultados obtenidos de las corrientes iónicas de los diferentes elementos detectados por la técnica de espectrometría de masas es aproximadamente una cantidad constante casi en todo el rango de temperaturas, esto indica que la variación de masa total de la muestra con la temperatura es proporcional con la variación de masa de agua evaporada lo cual permite inducir que los comportamientos en la energía de activación de la masa perdida de la muestra son similares al comportamiento energético del proceso de difusión de las moléculas de agua, todo siguiendo el comportamiento Arrhenius.

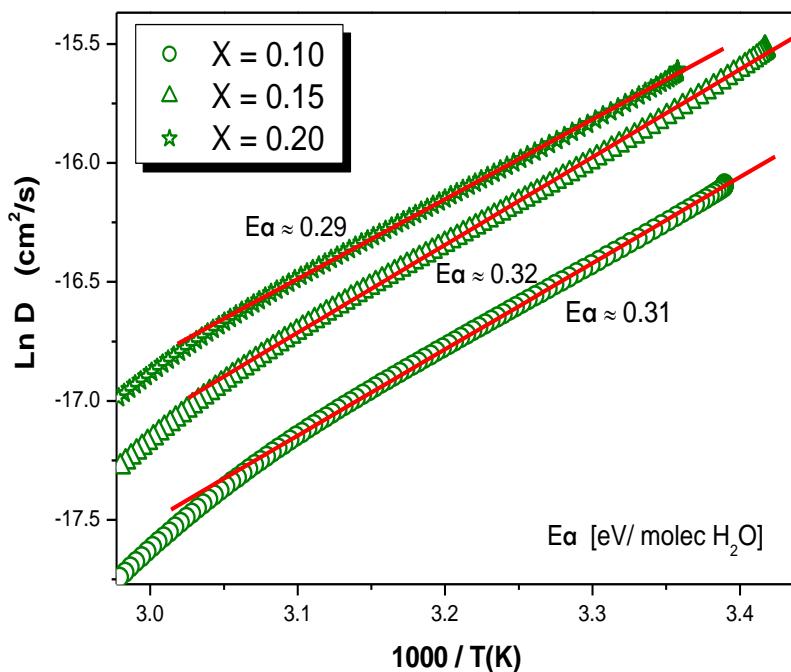


Figura 7. Linealización del modelo Arrhenius en la difusión del agua por el proceso de calentamiento

4. CONCLUSIONES

Los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitieron identificar tres anomalías térmicas alrededor de los 160 °C, 300 °C y 450 °C aproximadamente, atribuidas a la temperatura de fusión (ó reblandamiento), a una transición al parecer exotérmica atribuida posiblemente a la formación del nuevo complejo polimérico por la adición de ácido al sistema, y a la descomposición de la muestra respectivamente. Los resultados de termogravimetría permiten identificar una pérdida de masa no mayor al 10% en un rango de temperaturas entre los 20 y los 100 °C atribuida, en gran parte, al proceso de evaporación de agua. Los análisis de gases realizados con la espectrometría de masas conectada con la técnica TGA nos permitieron identificar ocho elementos detectados en todo el rango de temperaturas, registrando en gran parte, agua en estado vapor con una corriente iónica constante alrededor de los 3000 nA aproximadamente según la figura 3. Estos resultados en calorimetría permiten identificar el agua como la formación importante en la muestra polimérica posiblemente debido al carácter higroscópico adquirido del nuevo complejo polimérico. La técnica de espectroscopía de impedancia compleja permite identificar la muestra de concentración X=0.20 como la que presenta menor energía de activación de los radicales H⁺ y con un valor aproximado de 0.60 eV, y la cual presenta los mayores valores de conductividad eléctrica entre 10⁻⁴ a 10⁻³ S/cm, esto debido a la movilidad de los portadores de carga (H⁺), en gran parte, en coordinación con las moléculas de agua formada por el alto efecto higroscópico adquirido por la muestra en el proceso de síntesis con un alto contenido de ácido H₃PO₄. Por otro lado, el valor obtenido en la energía de

activación del proceso de difusión de las moléculas de agua y con ayuda de la técnica de termogravimetría, se obtuvo un valor pequeño de 0.30 eV/molécula de H₂O en comparación con la energía de activación de los radicales H⁺ los cuales se encuentran, en gran parte, en coordinación con el agua como es de esperar; esto debido a la cantidad de agua existente en comparación con el contenido de ácido de donde provienen los radicales H⁺.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el gran apoyo obtenido por el laboratorio de análisis térmico de la Universidad Autónoma de Occidente ubicado en Cali, Colombia, y dirigido por la profesora Gladis Miriam Aparicio líder del grupo de investigación Ginsai en el departamento de Física en dicha universidad. También extendemos los agradecimientos al profesor Miguel Iban Delgado Rosero del departamento de Física de la Universidad del Tolima por sus aportes en la comprensión de ciertos procesos electrodinámicos del sistema polimérico estudiado.

6. REFERENCIAS

- [1] Bandara, T. M. W. J., Weerasinghe, A. M. J. S., Dissanayake, M. A. K. L., Senadeera, G. K. R., Furlani, M., Albinsson, I., & Mellander, B. E. (2018). Characterization of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-HFP) nanofiber membrane based quasi solid electrolytes and their application in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 266, 276-283.
- [2] Nair, M. G., Mohapatra, S. R., Garda, M. R., Patanair, B., Saiter-Fourcin, A., & Thomas, S. (2020). Role of protic ionic liquid concentration in proton conducting polymer electrolytes for improved electrical and thermal properties. *Materials Research Express*, 7(6), 064005.
- [3] Farahani, H., Wagiran, R., & Hamidon, M. N. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, 14(5), 7881-7939.
- [4] Vargas, R. A., Zapata, V. H., Delgado, M. I., & Palacios, I. (2004). Effect of water vapor on the ion transport in polymer films of PVOH/LiH₂PO₄/H₂O. *Solid State Ionics*, 175(1-4), 729-732.
- [5] Alvarez, R. J. M. (2002). La Espectrometría de masas: nacimiento, desarrollo, evolución y aplicaciones modernas. *Anales de Química de la RSEQ*, (3), 5-15.
- [6] Narusawa, A. (2015). *Users guides*. HIOKI E.E. Corporation. pp. 1-6.
- [7] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 41.
- [8] Kurzweil, P. (2004, December). AC Impedance Spectroscopy—a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources. In *Proceedings The 12-th International Seminar on “Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices”*. Deerfield Beach. Florida. USA (Vol. 14, pp. 18-32).
- [9] Ortiz, J. S. D., Rosero, M. I. D., Meneses, N. M. J., & Rojas, G. M. A. (2018). Thermal analysis and mass spectrometry in protonic conductors (PVDF/H₃PO₄) for implementation in fuel cells. *DYNA: revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, 85(204), 143-149.
- [10] Hodge, R. M., Edward, G. H., & Simon, G. P. (1996). Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films. *Polymer*, 37(8), 1371-1376.

- [11] Higuchi, A., & Iijima, T. (1985). DSC investigation of the states of water in poly (vinyl alcohol) membranes. *Polymer*, 26(8), 1207-1211.
- [12] Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of membrane science*, 259(1-2), 10-26.
- [13] Díaz Ortiz, J. S., Delgado Rosero, M. I., & Jurado Meneses, N. M. (2023). *Physica Status Solidi A*, 2200614, 1–6.
- [14] Vargas, M. A., Vargas, R. A., & Mellander, B. E. (1999). New proton conducting membranes based on PVAL/H₃PO₂/H₂O. *Electrochimica Acta*, 44(24), 4227-4232.
- [15] Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. (2003). Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 225(1-2), 63-76.
- [16] Rosa, L. G., Jacobson, P. A., & Dowben, P. A. (2005). Water adsorption on and desorption from crystalline copolymers of vinylidene fluoride with trifluoroethylene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(1), 532-535.
- [17] Ostrovskii, D. I., Torell, L. M., Paronen, M., Hietala, S., & Sundholm, F. (1997). Water sorption properties of and the state of water in PVDF-based proton conducting membranes. *Solid State Ionics*, 97(1-4), 315-321.
- [18] Jeck, S., Scharfer, P., Schabel, W., & Kind, M. (2011). Water sorption in poly (vinyl alcohol) membranes: An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(5-6), 543-550.
- [19] Majsztrik, P. W., Satterfield, M. B., Bocarsly, A. B., & Benziger, J. B. (2007). Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), 93-106.
- [20] Barrer, R. M., & Bratt, G. C. (1960). Non-stoichiometric hydrates—I: Sorption equilibria and kinetics of water loss for ion-exchanged near-faujasites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 12(2), 130-145.
- [21] Pradipkanti, L., & Satapathy, D. K. (2018). Water desorption from a confined biopolymer. *Soft Matter*, 14(11), 2163-2169.
- [22] Gud, V. M., Zhukovskii, V. V., & Zhukovskaya, N. A. (2022). SORPTION-DESORPTION OF WATER VAPOR BY LINEAR AMORPHOUS POLYMERS. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 95(5), 1180-1187.
- [23] Freeman, E. S., & Carroll, B. (1958). The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(4), 394-397.