

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA CATÓDICO EN  
UNA CELDA FOTOELECTROQUIMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS CONTAMINADAS CON CIANURO**

**LIZBETH CAROLINA JACOME CONTRERAS  
YENIFFER PARDO CARDENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

**EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA CATÓDICO EN  
UNA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS CONTAMINADAS CON CIANURO**

**LIZBETH CAROLINA JACOME CONTRERAS  
YENIFFER PARDO CARDENAS**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**DIRECTORES**

**Mg. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS**

**Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

## DEDICATORIA

A Dios por ser quien iluminó mi camino durante toda mi carrera  
y derramó bendiciones sobre mí para alcanzar lo esperado.

A mis padres Oliva y Jorge quienes fueron mi fortaleza en los  
momentos difíciles, a quienes con una palabra de aliento  
me levantaban de mis tropiezos.

A mis hermanos Erik y Jefferson a quienes estuvieron ahí a pesar de los  
golpes de la vida y a quienes espero ser un ejemplo para ellos.

A mi abuelita Rosita que desde el cielo me iluminó y  
me protegió durante este largo camino.

A Giovanni quien con su constante paciencia y amor  
supo entenderme en los momentos difíciles.

A mis amigas de la universidad Yeniffer, Yeimmy, Erika y Lina por ser  
mis apoyos incondicionales y por brindarme momentos inolvidables.

A mis colegas Fredy y Carlos quienes no desvanecieron en el  
intento, al tiempo aprovecho para desearles muchos éxitos.

Y en general a todos los que en algún momento me dieron su  
apoyo para que hoy alcance este triunfo tan esperado.

LIZBETH CAROLINA JACOME CONTRERAS

## DEDICATORIA

A Dios por darme fortaleza y ser la luz que me guía.

A mi madre Beiba por su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos Stiven y Sebastián porque me han manifestado  
su afecto y felicidad.

A Miguel Castro gracias por ser tan bueno conmigo, por apoyarme y quererme  
todos esos días, en los cuales caminamos juntos.

A mis amigas Yeimmy, Ximena y Lizbeth por estar en momentos  
de alegría y tristeza.

A Juan David por haber llegado a mi vida y ser tan especial. Te quiero.

A todas las personas que contribuyeron a mi formación y me  
ayudaron a aprender nuevas cosas en cada etapa de mi vida.

YENIFFER PARDO CARDENAS

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander (UIS) por acogernos en su morada, para ser quienes somos hoy; en especial a la escuela de Ingeniería Química y a todos los docentes que de alguna manera contribuyeron a nuestra formación.

Al grupo de investigación en Materiales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS (GIMBA), por ser nuestro segundo hogar durante este año de trabajo, por el préstamo de equipos y la disponibilidad de sus integrantes.

Al grupo de investigaciones en Corrosión de la UIS (GIC), y especialmente al profesor Dario Yesid Peña, por prestarnos incondicionalmente sus instalaciones y equipos para culminar con éxito este proyecto.

A nuestro Director de Proyecto el Msc. Julio Elías Pedraza Rosas, quien con su dedicación y entrega hizo que este proyecto se culminara con éxito.

Al ingeniero Olger Mendoza por su constante ayuda y por sacarnos de apuros en el laboratorio.

A Colciencias por ser nuestro apoyo financiero durante este proyecto en equipos y materiales.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>2. CONCEPTOS TEORICOS.</b>	4
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	7
<b>3.1. Selección de materiales y reactivos para el sistema catódico.</b>	8
<b>3.1.1 Materiales para fabricación de cátodos.</b>	8
<b>3.1.2. Reactivos para preparación de electrolitos.</b>	9
<b>3.2. Estudio de la producción de hidrógeno por electrólisis convencional.</b>	9
<b>3.2.1. Selección y montaje de la celda electrolítica.</b>	9
<b>3.2.1.1. Electroodos para las pruebas electrolíticas.</b>	10
<b>3.2.1.2. Preparación de los electroodos</b>	11
<b>3.2.2. Estudio de las principales variables para producción catódica de hidrógeno.</b>	11
<b>3.3. Caracterización electroquímica del sistema catódico.</b>	13
<b>3.3.1. Selección de técnicas electroquímicas.</b>	13
<b>3.3.2. Montaje de las técnicas electroquímicas.</b>	13
<b>3.3.2.1. Electroodos para las pruebas electroquímicas.</b>	13
<b>3.3.2.2. Montaje de los sistemas electroquímicos.</b>	13
<b>3.3.3. Potencial de circuito abierto (OCP).</b>	14
<b>3.3.4. Técnica polarización catódica Potenciodinámica (CPP).</b>	15
<b>3.3.5. Técnica de Voltamperometría Cíclica (CV).</b>	15
<b>3.4. Análisis de los resultados experimentales y propuesta de un sistema catódico</b>	16
<b>3.5. Implementación en una celda fotoelectroquímica.</b>	16
<b>4. RESULTADO S Y ANALISIS</b>	17

4.1. Estudio de la producción de hidrógeno por electrólisis convencional.	17
4.1.1. Efecto de la composición del electrolito.	17
4.1.2. Efecto del Voltaje.	18
4.1.3. Evolución de hidrógeno en diferentes materiales catódicos	19
4.1.4. Efecto de la concentración de cianuro.	21
4.2. Resultados del estudio electroquímico.	24
4.2.1. Potencial de circuito abierto (OCP).	24
4.2.2. Técnica de polarización catódica.	25
4.2.3. Técnica de Voltamperometría Cíclica.	28
4.2.3.1. Comportamiento Voltamperométrico de los materiales catódicos en soluciones básicas de KOH y NaOH sin cianuro.	28
4.2.3.2. Comportamiento voltamperométrico de los materiales catódicos en soluciones básicas.	33
4.3. Análisis de resultados y propuesta del sistema catódico.	35
4.4. Implementación del sistema catódico en una celda fotoelectrolítica.	36
<b>5. CONCLUSIONES.</b>	37
<b>6. RECOMENDACIONES.</b>	39
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	40
<b>ANEXOS.</b>	44

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Conductividades de los diferentes materiales en estudio.	9
<b>Tabla 2.</b> Dimensiones de los cátodos para pruebas electrolíticas.	10
<b>Tabla 3.</b> Variables experimentales en la evaluación de pruebas electrolíticas.	11
<b>Tabla 4.</b> pH para NaOH y KOH y su respectiva concentración de la solución.	12
<b>Tabla 5.</b> Dimensiones de los electrodos para pruebas electroquímicas.	13
<b>Tabla 6.</b> Resultados del efecto de la concentración en el desprendimiento de la primera burbuja de hidrógeno, aplicando un voltaje de 2.0 V.	17
<b>Tabla 7.</b> Resultados del efecto del voltaje en el desprendimiento de la primera burbuja de hidrógeno en el cátodo a una concentración de 0.1 M.	19
<b>Tabla 8.</b> Conductividades eléctricas y pH de las soluciones cianuradas de KCN a diferentes concentraciones.	22
<b>Tabla 9.</b> Conductividades eléctricas y pH de soluciones cianuradas de NaCN a diferentes concentraciones.	24
<b>Tabla 10.</b> El potencial en circuito abierto medido contra el electrodo de referencia Ag/AgCl en 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.	25
<b>Tabla 11.</b> El potencial en circuito abierto medido contra el electrodo de referencia Ag/AgCl en 0.1 M NaOH + diferentes concentraciones de NaCN.	25
<b>Tabla 12.</b> Pendientes y densidades de corriente de intercambio para el Platino, Plata y Acero Inoxidable en 0.1 M de NaOH a diferentes concentraciones de NaCN y 0.1 M	

KOH a diferentes concentraciones de KCN.	28
<b>Tabla 13.</b> Evolución de la concentración del hidrógeno en el compartimiento catódico de la celda electrolítica.	35
<b>Tabla 14.</b> Evolución de la concentración de hidrógeno en el compartimiento catódico de la celda fotoelectroquímica.	36

## LISTA DE GRÁFICAS

- Gráfica 1.** Conductividad eléctrica de soluciones con NaOH y KOH vs. la concentración de la solución. 18
- Gráfica 2.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en los diferentes materiales catódicos en 0.1 M de KOH y NaOH, aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 20
- Gráfica 3.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Platino a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 21
- Gráfica 4.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Plata a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 21
- Gráfica 5.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Acero Inoxidable 316 a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 22
- Gráfica 6.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Platino a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 23
- Gráfica 7.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Plata a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V. 23
- Gráfica 8.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno

en Acero Inoxidable 316 a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.	24
<b>Gráfica 9.</b> Curva de polarización catódica del Platino a 0.1 M de KOH, a temperatura ambiente.	26
<b>Gráfica 10.</b> Curva de polarización catódica del Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 a 0.1 M de KOH, a temperatura ambiente.	27
<b>Gráfica 11.</b> Curva de polarización catódica del Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 a 0.1 M de NaOH, a temperatura ambiente.	27
<b>Gráfica 12.</b> Voltagramas obtenidos para un electrodo de acero inoxidable 316 a 25 mV/s en los diferentes electrolitos (NaOH y KOH)	29
<b>Gráfica 13.</b> Parte catódica de voltagramas obtenidos para los electrodos platino, plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en 0.1 M KOH	30
<b>Gráfica 14.</b> Voltagramas cíclicos consecutivos para un electrodo del Platino a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH.	31
<b>Gráfica 15.</b> Voltagramas cíclicos consecutivos para un electrodo del Plata a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH	32
<b>Gráfica 16.</b> Voltagramas cíclicos consecutivos para un electrodo de acero inoxidable 316 a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH	32
<b>Gráfica 17.</b> Parte catódica de los voltagramas obtenidos para el Platino a 25 mV/s en soluciones de 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.	33
<b>Gráfica 18.</b> Parte catódica de los voltagramas obtenidos para la Plata a 25 mV/s en soluciones 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN	34
<b>Gráfica 19.</b> Parte catódica de los voltagramas obtenidos para el Acero Inoxidable 316 a 25 mV/s en 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.	34
<b>Gráfica 20.</b> Desplazamiento de la reacción de evolución de hidrógeno a	

0.1 M KOH + 200 ppm KCN para el electrodo de platino en presencia y ausencia de luz.

36

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Celda simple para la electrólisis convencional.	6
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental.	7
<b>Figura 3.</b> Celda electrolítica.	10

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Figuras de los electrodos utilizados en pruebas electrolíticas .	45
<b>ANEXO B.</b> Montaje de la celda electrolítica provista con un manómetro de tubo en U.	46
<b>ANEXO C.</b> Probetas electroquímicas.	47
<b>ANEXO D.</b> Software utilizado en las pruebas electroquímicas	48
<b>D1.</b> NIDAQ Pine Chemical	48
<b>D2.</b> Gill AC.	48
<b>ANEXO E.</b> Montaje para pruebas electroquímica	49
<b>ANEXO F.</b> Detector de gases CROWCON	50
<b>ANEXO G.</b> Montaje de la celda fotoelectrolítica.	51
<b>ANEXO H.</b> Reactividades relativas en varios metales y aleaciones comerciales.	52
<b>ANEXO I.</b> Graficas de las curvas de polarización catódica para platino, Plata y acero inoxidable 316 en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 Y 1000 ppm de KCN y NaCN respectivamente.	53
<b>ANEXO J.</b> Graficas de voltametría cíclica para el platino y la plata en soluciones de 0.1 M de KOH y NaOH, respectivamente.	56
<b>ANEXO K.</b> Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, Plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones electrolítica 0.1 M de KOH	57
<b>ANEXO L.</b> Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, Plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones de KCN a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm.	58
<b>ANEXO M.</b> Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, Plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones de NaCN a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm.	59

## RESUMEN

### TITULO

EVALUACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA CATÓDICO EN UNA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS CONTAMINADAS CON CIANURO\*.

### AUTORES

JACOME CONTRERAS LIZBETH CAROLINA  
PARDO CARDENAS YENIFFER\*\*

### PALABRAS CLAVES

Materiales catódicos, reacción evolución hidrógeno (HER), producción hidrógeno, electrólisis agua, soluciones cianuradas, KOH, NaOH, fotoelectrólisis.

Hace mucho tiempo se conocen tecnologías básicas para producir hidrógeno por electrólisis del agua. Sin embargo, hay desventajas de tipo económico usando este proceso. El proceso de electrólisis puede realizarse de forma que se combine la energía eléctrica con energía renovable. Por esto se están desarrollando celdas donde ocurran procesos combinados, como fotoelectrólisis que utiliza de forma adicional la energía solar. El objetivo de este trabajo fue seleccionar el sistema catódico para la producción fotoelectroquímica de hidrógeno en soluciones alcalinas (NaOH y KOH) y soluciones cianuradas (NaCN y KCN), por la variación de materiales catódicos. Se escogieron materiales más baratos y versátiles como la plata, cobre, grafito, acero inoxidable 316 y platino material que es utilizado en producción de hidrógeno.

Primero se realizó un estudio electrolítico con todos los materiales catódicos y electrolitos escogidos, para determinar las condiciones de voltaje y composición del electrolito en la producción eficiente de hidrógeno, que luego fueron implementadas en la celda fotoelectrolítica. El comportamiento electroquímico de la reacción evolución de hidrógeno de los materiales catódicos seleccionados en el estudio electrolítico, fue realizado por técnicas de voltamperometría cíclica y polarización catódica potenciodinámica.

Los resultados obtenidos en la investigación fueron, como material catódico eficiente el platino, seguido por la plata y el acero inoxidable y como electrolito 0.1 M de KOH + 200 ppm de KCN. Tanto el estudio de electrólisis convencional como el de técnicas electroquímicas revelaron que el empleo del KOH como electrolito base y el platino como material catódico, son más eficientes para la producción de hidrógeno; a su vez la presencia de cianuro, a concentraciones específicas, como agente de sacrificio mejora la producción de hidrógeno. Como conclusión general se puede decir que la realización de técnicas electroquímicas en conjunto con pruebas electrolíticas garantizan alta confiabilidad para evaluar sistemas tanto anódicos como catódicos.

---

\* Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: M. Sc. Julio Elías Pedraza Rosas. Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Centro de Investigaciones en minerales, Biohidrometalurgia y ambiente.

## ABSTRACT

### TITLE

A CATHODIC SYSTEM EVALUATION AND IMPLEMENTATION IN A PHOTOELECTROCHEMICAL CELL FOR PRODUCING HYDROGEN FROM CYANIDE CONTAMINATED WATERS.\*

### AUTHORS

JACOME CONTRERAS LIZBETH CAROLINA

PARDO CARDENAS YENIFFER\*\*

### KEY WORDS

Cathode materials, hydrogen evolution reaction (HER), hydrogen production, water electrolysis, cyanide solutions, KOH, NaOH, photoelectrolysis.

Basic technology to produce hydrogen by water electrolysis is been well known for a long time. However, there are economic disadvantages using the process. The electrolysis process can be used in such a way that combined processes occur, as photoelectrolysis that uses, in an additional way, solar energy. The aim of this work was to select a cathode system for the photoelectrochemical hydrogen production in alkaline solutions (NaOH and KOH) and cyanided solutions (NaCN and KCN) due to cathode materials variation. Cheaper and versatile materials were used i.e. silver, copper, graphite, stainless steel 316 and platinum which are used in hydrogen production.

First, an electrolytic study was carried out with all the cathode materials and chosen electrolytes to determine voltage conditions and electrolyte composition to efficiently produce hydrogen, which were later implemented in the photoelectrolytic cell. Electrochemical behavior of the hydrogen evolution reaction of the cathode materials chosen at the electrolytic study was achieved by cyclic voltamperometric techniques and potentiodynamic cathodic polarization.

Obtained results at the investigation were, as efficient cathode material, platinum, followed by silver and stainless steel and electrolyte 0.1 M of KOH + 200 ppm KCN. Conventional electrolysis study as electrochemical techniques revealed that the use of KOH as basic electrolyte and platinum as cathode material, are more efficient for hydrogen production; at the same time, cyanide presence at specific concentrations, acting like sacrifice agent, improves hydrogen production. As a general conclusion, we can say that the use of electrochemical techniques, together with electrolytic tests can guarantee a high reliance to evaluate anodic and cathode system.

---

\* Degree Project

\*\* Physical-Chemistry Engineering. Directors: Msc. Julio Elías Pedraza Rosas. Dra. Elcy María Córdoba Tuta. Center of investigation in minerals, Biohidrometalurgia and environment

## INTRODUCCIÓN

Por el creciente desarrollo industrial y el avance tecnológico alcanzado en las últimas décadas, se ha originado un problema preocupante por el aumento de la demanda de energía y por los altos índices de contaminación ambiental. Junto a esto, está presente el agotamiento de los combustibles fósiles. Lo anterior ha incentivado la búsqueda de fuentes energéticas alternativas, no contaminantes, que puedan disminuir el consumo de petróleo y los altos costos de la energía.

En la búsqueda de soluciones para tal fin se han planteado novedosas formas de obtener energía a través de lo que se conoce como fuentes de energías renovables y limpias. Estas nuevas maneras comprenden celdas de combustible, energía eólica, combustión de hidrógeno, energía solar y nuclear entre otras [1,2]. Sin embargo, éstas tienen sus problemas particulares al momento de la implementación en masa.

El hidrógeno es considerado como el combustible ideal, por su combustión limpia poco contaminante y porque tiene el más alto contenido energético de todos los combustibles 120 kJ/g; siendo alto, comparado con los 45.26 kJ/g de la gasolina y los 50.19 kJ/g del gas natural [3].

La electrólisis alcalina de agua representa una de las mejores opciones para la producción de hidrógeno, ya que éste es un método técnicamente probado y está basado en un proceso industrial desde hace 200 años, cuando, en el año 1800, Nicholson y Carlisle descubrieron la posibilidad de romper electrolíticamente la molécula de agua [4]. El proceso de electrólisis puede realizarse de forma que se combine la energía eléctrica con otro tipo de energía no eléctrica como la fotoelectrólisis que utiliza de forma adicional la energía solar [5].

En los últimos años se han desarrollado diversas celdas fotoelectroquímicas que emplean un electrodo semiconductor (ánodo) de Dióxido de Titanio

donde el agua reacciona con los huecos fotogenerados y se oxida a oxígeno, mientras que se reduce a hidrógeno con los electrones que llegan al contraelectrodo. Este fue un avance fundamental en la fotoelectroquímica que se produjo en 1972, cuando Fujishima y Honda consiguieron producir pequeñas cantidades de hidrógeno iluminando una celda electrolítica con luz solar [6].

La evolución de hidrógeno fotocatalítico del agua en presencia de agentes de sacrificio ha sido un tema de investigación pertinente en varios laboratorios con el propósito de la recolección de la energía solar. Como uno de los semiconductores de óxido metálico para fotocátalisis, el TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente utilizado a pesar de su bajo rendimiento cuántico en la descomposición fotocatalítica del agua [7]. Con el fin de aumentar el rendimiento cuántico en la descomposición fotocatalítica del agua se han desarrollado nuevos materiales semiconductores entre los cuales se destacan los titanatos, niobatos, tantalatos y los pirocloros. Estos últimos se están evaluando en el macro proyecto “EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> (M = AL, GA, IN) PREPARADOS POR SOL-GEL, EN LA PRODUCCIÓN FOTOASISTIDA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA”, proyecto adelantado por el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente UIS, el cual está financiado por COLCIENCIAS.

Puesto que este trabajo de grado hace parte del anterior macro proyecto; el objetivo general de este trabajo fue evaluar e implementar un sistema catódico (electrodo y electrolito) para producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro en una celda fotoelectroquímica. Para dar cumplimiento al anterior objetivo, se desarrolló un estudio por electrólisis para la selección de un eficiente sistema catódico. Se realizó también, una caracterización electroquímica del sistema catódico con el propósito de encontrar la mejor propuesta catódica, para luego ser implementada en una celda fotoelectroquímica.

Este estudio reveló que el platino es el material por excelencia más eficiente en el proceso de electrólisis para producción de hidrógeno, pero existen materiales que pueden ofrecer condiciones parecidas y más económicas que el platino, como es el caso de la plata y el acero inoxidable 316.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

El proceso más simple para disociar el agua empleando el uso de la energía eléctrica es conocido como la electrólisis. Cuando dos metales se ponen en el agua en presencia de un catalizador y se conectan a una fuente de electricidad, las moléculas de agua son separadas en hidrógeno y oxígeno. Las burbujas de hidrógeno se producen en el electrodo negativo (cátodo) mientras las burbujas de oxígeno se recogen en el electrodo positivo (ánodo) [8,9].

En primer lugar, para llevar a cabo el proceso de electrólisis es necesario añadir un electrólito al agua. En una celda de electrólisis simple, cualquier cantidad de ácido clorhídrico (HCl) o de hidróxido de potasio (KOH) puede usarse como electrólito [10]. Cuando incluso una pequeña cantidad del material de electrólito se agrega al agua, la corriente eléctrica empieza a fluir. Los materiales que se introducen al electrólito sirven únicamente como intermediarios para que en su superficie se realice la transferencia de carga y se oxiden o se reduzcan las especies presentes en el electrólito. Según la ley de Faraday aplicada a la electrólisis, a mayor corriente habrá mayor producción de hidrógeno (cátodo) y oxígeno (ánodo):

$W(\text{teórico}) = \frac{I \times t \times W_{\text{equivalente}}}{96500}$ ; donde,  $W$  (teórico) es en gramos de hidrógeno

producido,  $I$ , la intensidad de corriente, en Amperios, de la celda;  $t$ , el tiempo de electrólisis, en segundos;  $W_{\text{equivalente}}$ , es el peso equivalente del hidrógeno [11]. Típicamente, la celda operará con un dispositivo de voltaje entre 1.5 y 2 voltios. Entre más alto el voltaje más rápido será la evolución

del hidrógeno y el oxígeno, según la ley de ohm;  $I = \frac{V}{R} = \frac{V \times k}{l}$  donde,  $V$  en voltios;  $k$  en mS/cm;  $l$  en cm; y  $Q$  mayor es la cantidad del calor generado por la electricidad [12]. Una celda simple de electrólisis de agua para producción de hidrógeno y oxígeno se muestra en la Figura 1.

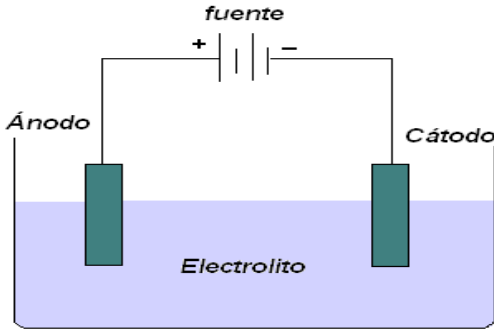
Los temas de tratamiento de los residuos inorgánicos, así como la evolución de hidrógeno han sido también temas de interés en el ámbito de la fotocatalisis. En particular, el cianuro ecológicamente es dañoso y ha sido el material objetivo para ser convertido en una sustancia inofensiva. La presencia de  $\text{CN}^-$  en la evolución de hidrógeno fotocatalítico dio resultados con alta actividad. Para hacerlo mejor, se sabe que el ion  $\text{CN}^-$  es nocivo y puede ser fácilmente convertido a ion  $\text{OCN}^-$  inofensivo durante la fotocatalisis. Estas consideraciones sugieren que las aguas residuales cianuradas tóxicas podrían ser de importante utilidad para producir hidrógeno económicamente, mientras que estas aguas residuales se están tratando al mismo tiempo [13].

Las posibilidades actuales que brinda la electrónica en relación al manejo de señales eléctricas, ha favorecido el desarrollo de un número importante de técnicas electroquímicas. Estas técnicas tienen en común, la aplicación de una perturbación al electrodo bajo estudio, y el posterior análisis de la respuesta del sistema [14].

La voltametría cíclica VC, es una técnica electroquímica de microelectrólisis, de tipo transitorio (donde el transporte de materia al electrodo se produce por difusión). Se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo, cuyas condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución. Una de las características más importantes de la VC es su gran versatilidad, permitiendo trabajar con una buena sensibilidad en un rango amplio de potenciales con una escala de tiempo variable [15,16]. Con esta técnica se pueden estudiar las reacciones tanto de reducción como de oxidación que pueden ocurrir en un sistema determinado.

Otra técnica muy empleada para estudiar los sistemas electroquímicos, como es el caso de la electrólisis, es la técnica de polarización. Las curvas de polarización se conocieron a través de un artículo publicado por Wagner y Traud [17] en 1938, donde se proponía la teoría de los potenciales mixtos, que se basa en reacciones catódicas y anódicas que ocurren sobre un metal que pueden tratarse como reacciones separadas. La polarización catódica es

afectada por las condiciones ambientales de temperatura, velocidad y concentración de oxidantes.



**Figura 1.** Celda simple para la electrólisis convencional

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 2 se presenta el diagrama de flujo del desarrollo experimental utilizado en este estudio.

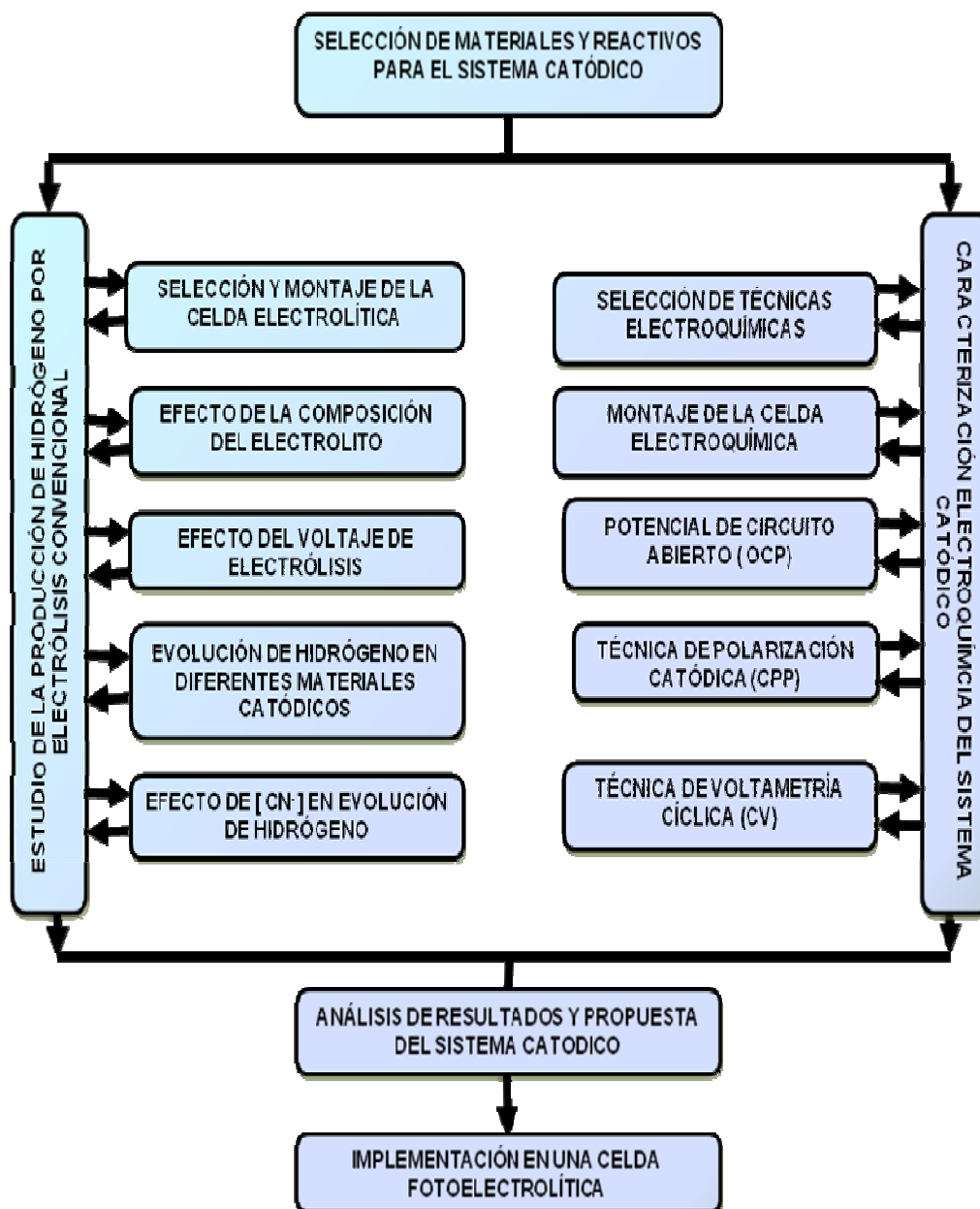


Figura 2. Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental.

Para trabajar e implementar el sistema catódico de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro, se decidió trabajar experimentalmente con ensayos de electrólisis convencional complementados con ensayos de algunas técnicas de evaluación electroquímica, valorando fundamentalmente la parte catódica.

### **3.1 Selección de materiales y reactivos para el sistema catódico.**

#### ***3.1.1 Materiales para fabricación de cátodos.***

Los electrodos generalmente deben ser de material que tengan buena conductividad eléctrica, que sean resistentes a la corrosión y que además sean de bajo costo en lo posible. Por tanto para este trabajo se seleccionaron los siguientes materiales: Grafito grado comercial utilizado en los hornos eléctricos (96% C y 4% Fe); Acero Inoxidable 316, austenítico (0.08% C, 2% Mn, 0.045% P, 0.03% S, 1% Si, 2.5% Mo, 0.31% Cu, 17.85% Cr, 12.0% Ni y 64.18% Fe); Cobre electrolítico (99.99% Cu); Plata (99.99% Ag) y Platino (99.98% Pt). Según la literatura técnica, por lo general se propone que los electrodos para producción de hidrógeno sean de platino como material ideal, por ser un metal noble extremadamente resistente a la oxidación y a la corrosión a elementos químicos, al mismo tiempo que es un muy buen conductor de la electricidad; pero el platino es demasiado costoso. El Acero Inoxidable 316 por tener alto contenido de Ni resulta de gran importancia por sus propiedades electrocatalíticas, es un material comúnmente empleado como electrodo en la mayoría de procesos electroquímicos, presenta una alta conductividad eléctrica, lo cual proporciona una excelente distribución de la corriente por toda la superficie electrónica. La plata por ser un metal noble posee una invulnerabilidad a la fácil oxidación, es un excelente conductor del calor y de la electricidad. El cobre que después de la plata, es el mejor conductor de la electricidad pero es menos resistente a la oxidación y el grafito como material conductor de

menor costo. En la Tabla 1 se presenta el valor de la conductividad de los 5 materiales a estudiar.

**Tabla 1.** Conductividades de los diferentes materiales en estudio.

<b>MATERIALES</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (S/m)</b>
PLATA	$63.01 * 10^6$
COBRE	$59.6 * 10^6$
ACERO INOXIDABLE 316	$13.51 * 10^6$
PLATINO	$9.66 * 10^6$
GRAFITO	$0.2 * 10^6$

### **3.1.2. Reactivos para preparación de electrolitos.**

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua destilada. Los reactivos empleados fueron: Hidróxido de Potasio (85% pureza); Hidróxido de Sodio (99.9% pureza); Cianuro de Sodio (99% pureza) y Cianuro de Potasio (99.2% pureza).

## **3.2. Estudio de la producción de hidrógeno por electrólisis convencional.**

### **3.2.1. Selección y montaje de la celda electrolítica.**

El diseño optado para el desarrollo de los ensayos de electrólisis se basó en una celda rectangular en acrílico de dimensiones 15x5x3 cm, con 150 ml de volumen; la cual estuvo compuesta de dos celdas unitarias de 7.5 x5x3 cm cada una, separadas por una membrana de intercambio iónico (NEOSEPTA AMX) de dimensiones 2.5x4 cm, con características como: Anión permeable fuertemente básico; Resistencia eléctrica 2.0-3.5; Grosor 0.12-1.18; Resistencia mecánica alta; Resistencia al rompimiento  $\geq 0.3$ . Cada uno de los compartimientos o celdas unitarias contenía 3 orificios, en el compartimento de generación de hidrógeno, un orificio por donde se introducía el conector del electrodo de trabajo (cátodo), la salida del hidrógeno y el otro totalmente sellado; y en el compartimento de generación de oxígeno, un orificio por donde se introducía el conector del ánodo y los otros dos orificios abiertos. En la Figura 3, se observa el montaje del sistema

electrolítico que se trabajó. Los electrodos se conectaron a una fuente de voltaje continuo Hewelett Packard modelo 17-15-A de 24 Voltios.

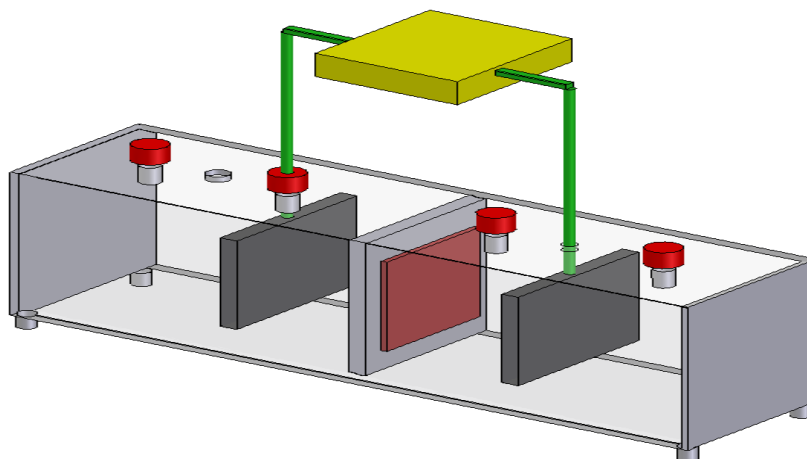


Figura 3. Celda electrolítica

### 3.2.1.1. Electrodo para las pruebas electrolíticas.

Con el diseño de la celda ya propuesto se fabricaron los cátodos en los diferentes materiales ya mencionados con una geometría en forma de láminas rectangulares (Ver Anexo A) y sus dimensiones se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones de los cátodos para pruebas electrolíticas.

MATERIAL	ALTO (cm)	ANCHO (cm)	ESPESOR (cm)	AREA DE CONTACTO (cm <sup>2</sup> )
PLATA	4.024	2.577	0.144	18.76
COBRE	4.106	2.633	0.298	20.64
ACERO INOXIDABLE 316	4.081	2.575	0.273	18.62
GRAFITO	3.928	2.508	0.427	20.95
PLATINO	2.00	2.02	0.002	8.092

El ánodo utilizado para las pruebas electrolíticas fue fabricado también en forma de lámina rectangular en material de Plomo (grado analítico) de dimensiones 25.33x33.87x2.73 cm con un área de 20.39 cm<sup>2</sup>.

### 3.2.1.2. Preparación de los electrodos

Sobre cada uno de los electrodos se hizo un pulido con lijas No. 400 y No. 1500 para obtener un pulido especular. Es decir, que cuando se acaba el pulido, uno se debería ver reflejado en la cara pulida y esto con el mínimo de rayas posible. Para eliminar las trazas de Carburo de Silicio de las lijas y la grasa que quedaba en la superficie del electrodo se hizo un lavado con alcohol y agua destilada.

### 3.2.2. Estudio de las principales variables para producción catódica de hidrógeno.

Las variables de entrada que se utilizaron para evaluar los materiales catódicos por electrólisis fueron: concentración de soluciones alcalinas, concentración de soluciones básicas cianuradas y el voltaje de electrólisis. Los valores de estas variables se especifican en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Variables experimentales en la evaluación de pruebas electrolíticas.

SET DE PRUEBAS	MATERIAL		ELECTROLITOS	CONCENTRACION	VOLTAJES
	ÁNODO	CÁTODO			
I	PLOMO	ACERO INOXIDABLE 316	KOH NaOH	0.01 M	1.5 V
		GRAFITO		0.05 M 0.1 M	2.0 V 2.5 V
II	PLOMO	PLATINO	KOH NaOH	0.1 M	2.5 V
		PLATA			
		COBRE			
III	PLOMO	PLATINO	0.1 M KOH + KCN y 0.1 M NaOH + NaCN	50 ppm 200 ppm 500 ppm 1000 ppm	2.5 V
		ACERO INOXIDABLE 316			
		PLATA			

Las concentraciones de las bases fueron escogidas porque presentan un valor de pH  $\geq 11$  reportado en la literatura para producción de hidrógeno en soluciones alcalinas [18] (Ver Tabla 4).

**Tabla 4.** pH para NaOH y KOH y su respectiva concentración en la solución.

ELECTROLITO	CONCENTRACION (M)	pH
KOH	0.01	11.66
	0.05	12.39
	0.1	12.41
NaOH	0.01	11.41
	0.05	12.13
	0.1	12.56

El rango de concentraciones de las soluciones cianuradas fue escogido según las características de algunos efluentes industriales de electrorrecubrimientos [19].

Los voltajes fueron escogidos porque se sabe que el potencial de una celda está dado por la siguiente ecuación:  $E_{\text{celda}} = E_{\text{eq}} + \eta$ , y el potencial de equilibrio  $E_{\text{eq}}$  de la celda es el que está dado por la reacción de equilibrio entre los electrodos en este caso de producción de hidrógeno a partir de agua es (-1.23V) y el sobrepotencial, es el potencial adicional para que ocurra la reacción, ya que en -1.23 V la reacción de descomposición del agua esta en equilibrio. El sobrepotencial ( $\eta$ ) está dado por la suma del necesario para vencer las resistencias que oponen los componentes al sistema como el sobrevoltaje catódico, el sobrevoltaje anódico, la caída de tensión en el electrolito y el sobrevoltaje del sistema (resistencia por membrana, uniones de los cables conductores, etc.). Estiman en la literatura que el sobrevoltaje está alrededor de 1 V. Con lo cual el valor máximo aproximadamente escogido es 2.5 V y el mínimo valor es 1.5 V.

La variable respuesta o de salida para el set de pruebas I, estudio del efecto del voltaje de electrólisis y de la composición del electrolito, fue el tiempo de desprendimiento de la primera burbuja de hidrógeno. La variable de salida para las pruebas de los sets II y III, estudio de la evolución de hidrógeno con todos los materiales, incluyendo el efecto de la concentración de cianuro, fue el desplazamiento manométrico en mm de aceite mineral en un tubo capilar en U [20]. Para normalizar esta respuesta del desplazamiento en mm/cm<sup>2</sup>, se dividió por unidad de área de los diferentes materiales catódicos seleccionados, debido a que los materiales no presentaban las mismas

dimensiones. El montaje de la celda electrolítica provista del manómetro de aceite mineral para medir la evolución de hidrógeno se puede apreciar en el Anexo B.

### 3.3. Caracterización electroquímica del sistema catódico

#### 3.3.1. Selección de técnicas electroquímicas.

Buscando determinar las técnicas electroquímicas más favorables para caracterizar el sistema catódico electroquímicamente, se seleccionaron un grupo de técnicas con base en la revisión bibliográfica [21, 22]. Esta selección fue reforzada con la ejecución de pruebas preliminares que corroboraron su aplicabilidad a la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

#### 3.3.2. Montaje de la celda electroquímica.

##### 3.3.2.1. Electrodo para las pruebas electroquímicas.

Para las pruebas electroquímicas, las probetas o electrodos de experimentación fueron escogidas de los mejores resultados que se obtuvieron en las pruebas electrolíticas. Estos fueron fabricados en Acero Inoxidable 316, Plata y Platino de geometría cilíndrica (Ver Anexo C) y sus dimensiones se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Dimensiones de los electrodos para pruebas electroquímicas.

MATERIAL	ALTO (cm)	DIAMETRO (cm)	AREA (cm <sup>2</sup> )
PLATA	0.8	0.5411	0.23
ACERO INOXIDABLE 316	0.8	0.5411	0.23
PLATINO	0.8	0.4995	0.196

Sobre cada una de las probetas se hizo un pulido con lijas No. 600 y No. 1500 para obtener un pulido especular, tal como se hizo con los electrodos para electrólisis. Adicionalmente se hizo un lavado con alcohol y se sometieron a baño de ultrasonido con agua destilada, durante 15 minutos.

##### 3.3.2.2. Montaje de los sistemas electroquímicos.

Las pruebas de potencial de circuito abierto (OCP) y las pruebas de Polarización Potenciodinámica Catódica (CPP), para obtener las curvas

Potencial vs. Tiempo y Potencial vs. Logaritmo de la Densidad de Corriente, se realizaron utilizando un potenciostato ACM Instrument, conectado a un computador provisto de un software.

Para la adquisición de datos de los valores de la técnica OCP y CPP, se utilizó el software Gill AC, el cual permite mediante un panel de control manejar las condiciones a las cuales se va a llevar a cabo la experimentación. De este modo, pueden variarse las velocidades de barrido de potencial y los límites de potencial aplicado (Ver Anexo D).

Las pruebas de Voltamperometría Cíclica (VC), para la obtención de las curvas Potencial vs. Corriente, se llevaron a cabo en un bipotenciostato Pine Instrument Company modelo AFCBP1, conectado a un computador provisto del software. Para la adquisición de datos de VC se utilizó el software NIDAQ Pine Chemical, el cual también permite mediante un panel de control manejar las condiciones a las cuales se va a llevar a cabo la experimentación. De este modo, pueden variarse las velocidades de barrido de potencial y los límites de potencial aplicado (Ver Anexo D).

Para realización de las pruebas electroquímicas OCP, CPP y VC se usó una celda de vidrio de 250 ml de volumen, provista de cuatro boquillas, de modo que el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el conducto de inyección de nitrógeno pudieran ser sumergidos en la solución. Los tres electrodos fueron: un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodos de trabajo los elaborados con los materiales en estudio: platino, Plata, Acero Inoxidable 316 (Ver Anexo E).

### **3.3.3. Potencial de circuito abierto (OCP).**

Las pruebas de potencial de circuito abierto se llevaron a cabo con el fin de conocer el potencial inicial en el cual la superficie del material a caracterizar no ha sufrido cambio alguno, es decir, no ha ocurrido ninguna reacción de oxidación ni de reducción, por tanto no se ha modificado la superficie inicial

de los electrodos. Se debe determinar experimentalmente, con el fin de conocer su valor. Es de este valor que se debe iniciar el barrido de potencial de la mayoría de técnicas electroquímicas. El potencial de circuito abierto se mide entre los electrodos, el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

#### **3.3.4. Técnica de polarización catódica Potenciodinámica (CPP).**

Las pruebas de polarización catódica se llevaron a cabo con el fin de determinar las condiciones de generación de hidrógeno. Esta prueba se realizó en varias soluciones de trabajo, mencionadas anteriormente, a temperatura ambiente, desaireadas constantemente con nitrógeno y los respectivos electrodos de trabajo sumergidos en el electrolito.

Una vez establecido el potencial de circuito abierto (OCP), se tomó una ventana de potencial desde el OCP hasta -2 V, a una velocidad de barrido de 60 mV/min, para la polarización catódica. La aplicación del potencial se hace entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. Por último se trazaron las curvas de polarización catódica potenciodinámica del Logaritmo de Densidad de Corriente vs. Potencial.

#### **3.3.5. Técnica de Voltamperometría Cíclica (CV)**

Las pruebas de Voltamperometría Cíclica se llevaron a cabo con el fin de determinar las condiciones de generación de hidrógeno y otras posibles reacciones o picos de oxidación y reducción que pudieran ocurrir en los diferentes materiales evaluados. Esta prueba se realizó en varias soluciones de trabajo, mencionadas anteriormente, a las mismas condiciones que la prueba anterior y los respectivos electrodos de trabajo sumergidos en el electrolito.

Una vez establecido el potencial de circuito abierto, se tomó una ventana de potencial desde el OCP hasta -1.5 V, en dirección catódica y desde -1.5 V hasta +1 V en dirección anódica, a una velocidad de barrido de 25 mV/seg. La aplicación del potencial es entre el contraelectrodo y el electrodo de

trabajo. Por último se obtienen los trazos de las curvas de Potencial vs. Densidad de Corriente.

#### ***3.4. Análisis de los resultados y propuesta del sistema catódico.***

Del análisis de los resultados tanto del estudio de producción de hidrógeno por electrólisis como de los de la caracterización electroquímica del sistema catódico, se escogió el mejor material catódico y las mejores condiciones de voltaje, concentración tanto de electrolito soporte como de cianuro para una producción de hidrógeno eficiente, con el fin de implementar este sistema catódico en la celda fotoelectroquímica. Además, de estos estudios se midió la evolución de concentración de hidrógeno producido en el compartimiento catódico con un detector de gases CROWCON gas detection multigas modelo M07237 con un rango de 0-1000 ppm de H<sub>2</sub> (Ver anexo F).

#### ***3.5. Implementación del sistema catódico en una celda fotoelectrolítica.***

La implementación de la propuesta catódica se hizo en la celda fotoelectroquímica diseñada y construida en otro trabajo de grado **“Diseño, construcción y evaluación de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno”**, a cargo de José Luis Hernández y Nathalia Gómez, estudiantes de Ingeniería Química UIS. Se utilizó como fotoánodo de la celda fotoelectrolítica, una película de pirocloro del tipo Bi<sub>2</sub>GaNbO<sub>7</sub>, área 3.125 cm<sup>2</sup> preparado por Sol-Gel soportada sobre vidrio conductor ITO. Este fotoánodo se obtuvo mediante deposición del pirocloro sobre una placa de vidrio conductor, utilizando la técnica de dip-coating, preparado por Kevin Rosas, estudiante de Maestría en Ingeniería Química UIS, como parte de su trabajo de investigación.

En esta celda fotoelectrolítica se utilizó como cátodo el platino, y como electrolito; solución de KOH (0.1M) y KCN (200 ppm) que de acuerdo a los resultados de este proyecto fue el sistema catódico que mejor se comportó para la producción de hidrógeno (Ver anexo G).

## 4. RESULTADOS Y ANALISIS

### 4.1. Estudio de la producción de hidrógeno por electrólisis convencional.

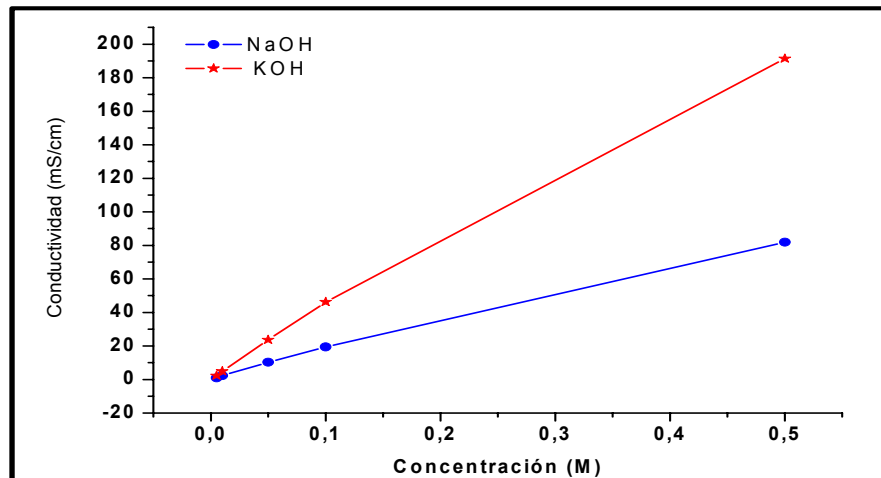
#### 4.1.1. Efecto de la composición del electrolito.

En la Tabla 6, se muestran los resultados obtenidos para el estudio del efecto de la composición del electrolito en los diferentes materiales.

**Tabla 6.** Resultados del efecto de la concentración en el desprendimiento de la primera burbuja de hidrógeno, aplicando un voltaje de 2.0 V

MATERIAL	ELECTROLITO	CONCENTRACION (M)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	TIEMPO (S)
ACERO INOXIDABLE 316	KOH	0.01	0,4081	36,21
		0.05	1,4338	7,12
		0.1	2,3040	2,21
	NaOH	0.01	0,1825	39,57
		0.05	1,2567	8,38
		0.1	2,1868	3,48
GRAFITO	KOH	0.01	0.0763	192.20
		0.05	0,7064	34,39
		0.1	1,0931	2,97
	NaOH	0.01	0.0621	936,79
		0.05	0,6396	48,36
		0.1	0,7828	5,29

Según los resultados observados en la Tabla 6, se puede inferir que al incrementar las concentraciones tanto de NaOH como de KOH las densidades de corriente aumentan viéndose favorecida la reacción de evolución de hidrógeno. Los valores de densidad de corriente con electrolito de NaOH son más bajos que con KOH. Para entender este efecto se procedió a medir la conductividad eléctrica (Gráfica 1), observando que ambos electrolitos presentan una amplia diferencia en las conductividades.



**Grafica 1.** Conductividad eléctrica de soluciones con NaOH y KOH vs. La concentración de la solución

En la Tabla 6 también se puede observar que el grafito es, entre los dos materiales evaluados, el menos eficiente porque necesita un tiempo más largo para que haya un desprendimiento de la primera burbuja en la concentración de 0.01 M que en el acero inoxidable 316, por lo tanto, se escogió la concentración de 0.1 M tanto, de KOH como de NaOH, porque arroja los mejores resultados en el desprendimiento de burbujas de hidrógeno.

#### **4.1.2. Efecto del Voltaje de electrólisis.**

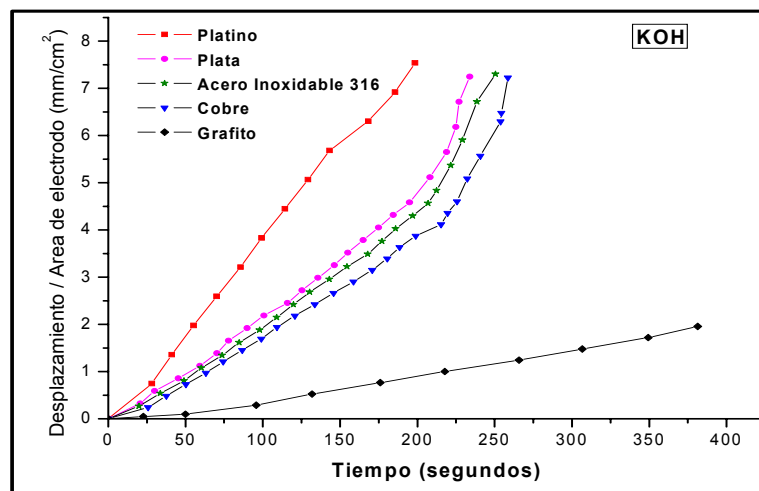
Un voltaje superior a 2.5 V implicaría un aumento en la producción de hidrógeno pero a su vez un aumento en los costos de producción por los costos de energía eléctrica. En la Tabla 7, se muestra que el mayor voltaje de 2.5V es el que presenta mayor densidad de corriente en menor tiempo, ya que en este voltaje el burbujeo de hidrógeno en el cátodo fluye rápidamente brindando una mayor eficiencia del proceso.

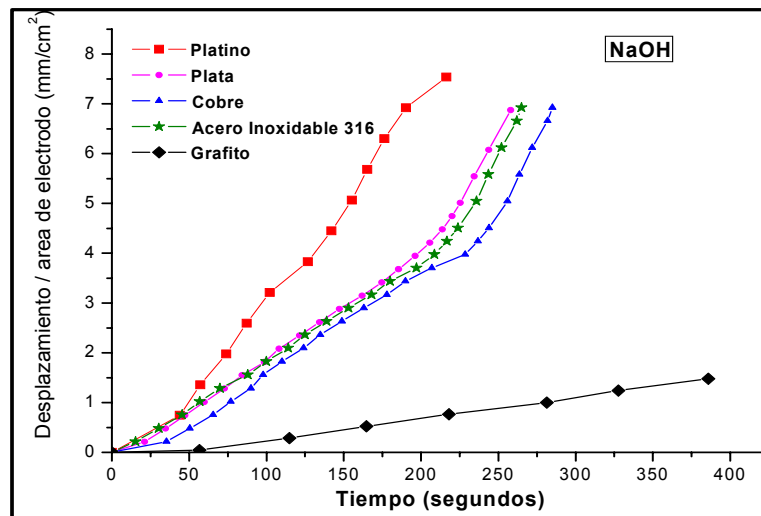
**Tabla 7.** Resultados del efecto del voltaje en el desprendimiento de la primera burbuja de hidrógeno en el cátodo a una concentración de 0.1 M.

MATERIAL	ELECTROLITO	VOLTAJE (V)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	TIEMPO (s)
ACERO INOXIDABLE 316	KOH	1.5	1,6434	5,50
		2.0	2,3040	2,21
		2.5	2,3899	1,29
	NaOH	1.5	0,5209	6,21
		2.0	2,1868	3,48
		2.5	2,2825	3,13
GRAFITO	KOH	1.5	0,7971	40,86
		2.0	1,0931	2,97
		2.5	1,7470	2,19
	NaOH	1.5	0,7255	65,10
		2.0	0,7828	5,29
		2.5	0,9928	3,74

#### 4.1.3. Evolución de hidrógeno en diferentes materiales catódicos

En la Gráfica 2, se muestra el desplazamiento de aceite mineral en función del tiempo, comparando los diferentes tipos de materiales catódicos, en las mismas condiciones experimentales: voltaje, corriente y concentración de electrolito. Se puede observar que el platino es el mejor electrodo catódico para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, ya que se produce la misma cantidad de hidrógeno en menor tiempo. Este hecho es atribuido a que en el cátodo de platino se presenta un efecto electrocatalítico de formación de hidrógeno.





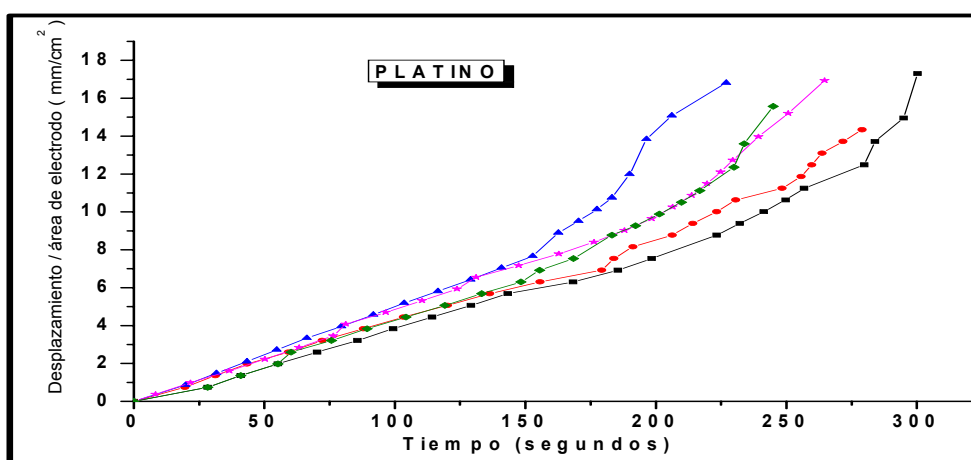
**Gráfica 2.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en los diferentes materiales catódicos en 0.1 M de KOH y NaOH, aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.

Por otro lado, a raíz que el platino es un material muy costoso, el segundo material posible a utilizar para producir hidrógeno es la plata ya que posee una alta conductividad (Ver Tabla 1) y una alta resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas. Se nota que, el cobre siendo más conductor que el acero inoxidable, su producción no mejora debido a la fácil corrosión que sufre el material en las soluciones alcalinas con pH superior a 9.0, mientras que el acero inoxidable, la corrosión solo se ve favorecida siempre y cuando haya presencia de cloruros en medios muy alcalinos. Por otro lado, se sabe que la corrosión en materiales sigue este orden: Acero Inoxidable tipo 316 soporta más la corrosión que el Acero Inoxidable tipo 304 y a su vez el Acero Inoxidable tipo 304 soporta más la corrosión que el Cobre (ver Anexo H).

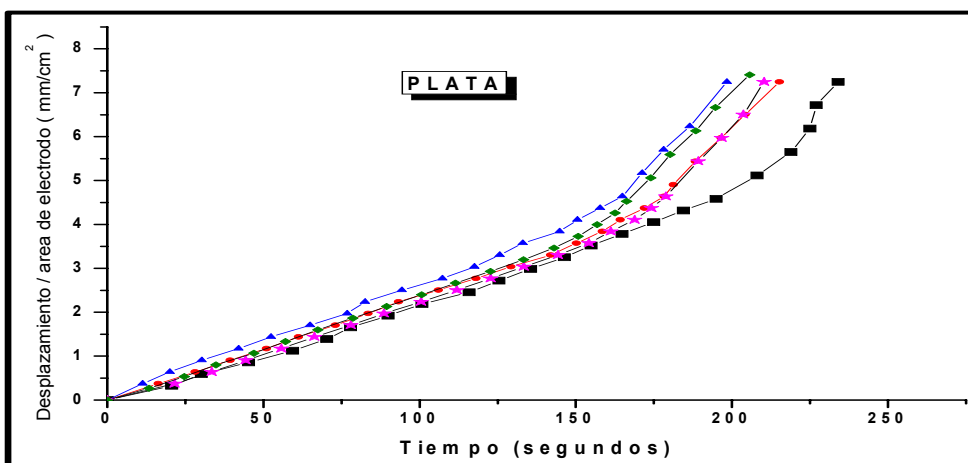
Según estos resultados los materiales catódicos que presentan un mejor comportamiento en la reacción de evolución de hidrógeno en menor tiempo son: platino, plata y acero inoxidable 316, materiales que luego se utilizaron para el estudio del efecto del cianuro y la caracterización electroquímica.

#### 4.1.4. Efecto de la concentración de cianuro en evolución de hidrógeno.

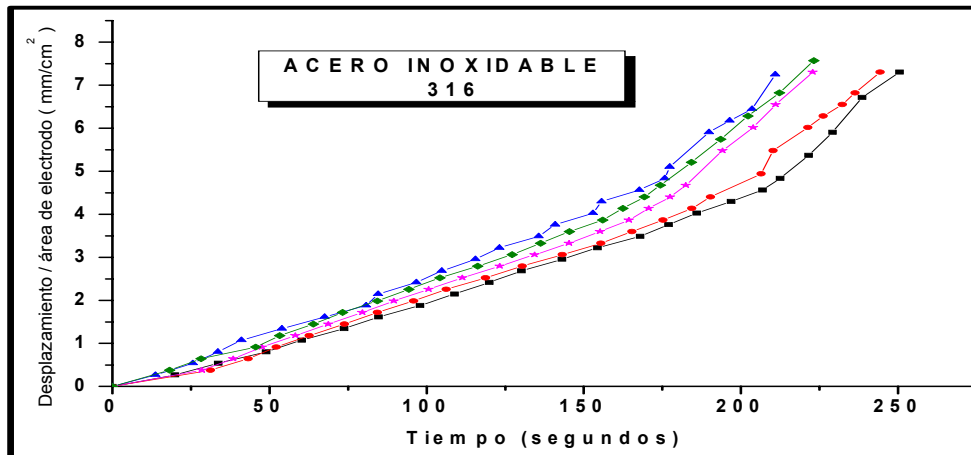
En las gráficas 3, 4 y 5 se observa el efecto de la concentración de cianuro de potasio KCN sobre la evolución de hidrógeno. En la tabla 8, se presentan los valores de las conductividades eléctricas y los pHs de las soluciones cianuradas de KCN a diferentes concentraciones (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm).



**Gráfica 3.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Platino a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.



**Gráfica 4.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Plata a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.



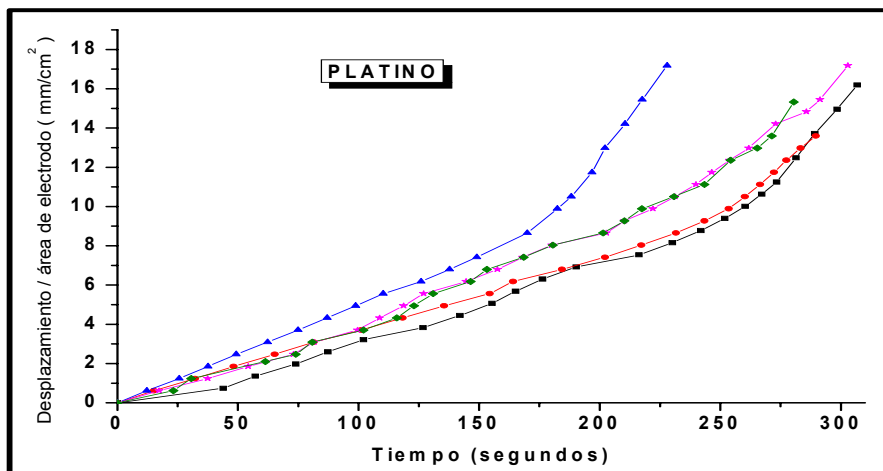
**Gráfica 5.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Acero Inoxidable 316 a las concentraciones de 0.1 M KOH + KCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.

KCN			
SIMBOLO	CONCENTRACION	pH	CONDUCTIVIDAD (mS/cm)
— ■ —	0 ppm	12,41	46,26
— ● —	50 ppm	12,77	33,25
— ▲ —	200 ppm	12,72	35,55
— ★ —	500 ppm	12,69	37,98
— ◆ —	1000 ppm	12,61	39,43

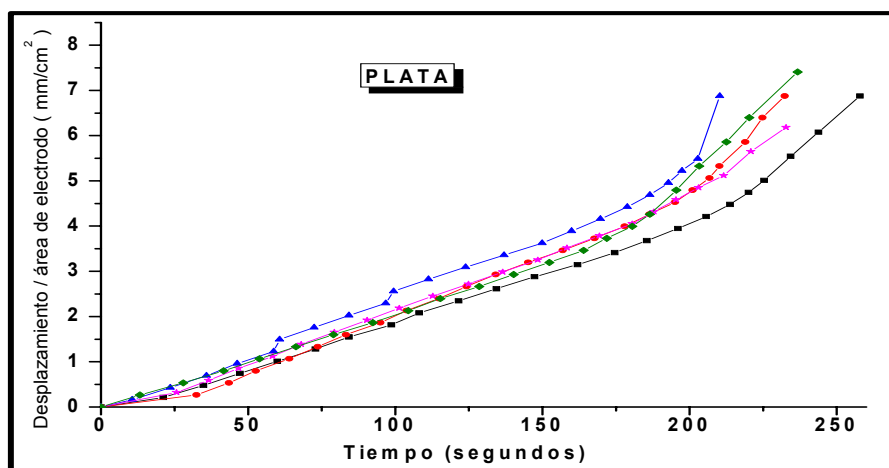
**Tabla 8.** Conductividades eléctricas y pH de las soluciones cianuradas de KCN a diferentes concentraciones.

De las gráficas correspondientes a los materiales de Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 (gráficas 3, 4 y 5) puede observarse que la producción de hidrógeno está estrechamente relacionado con la oxidación del ión cianuro como agente de sacrificio, ya que mejora la producción de hidrógeno, pero la mejora hasta cierta concentración de  $[CN^-]$  ya que a partir aproximadamente de 0.1M de KOH + 500 ppm de KCN la producción de hidrógeno comienza a disminuir. Este fenómeno es debido a que el ión cianuro a partir de esa concentración comienza a actuar como un ión no de sacrificio sino como un ión desfavorable, posiblemente porque a altas concentraciones de ese ión se desarrollan otras reacciones diferentes a la de evolución de  $H_2$ .

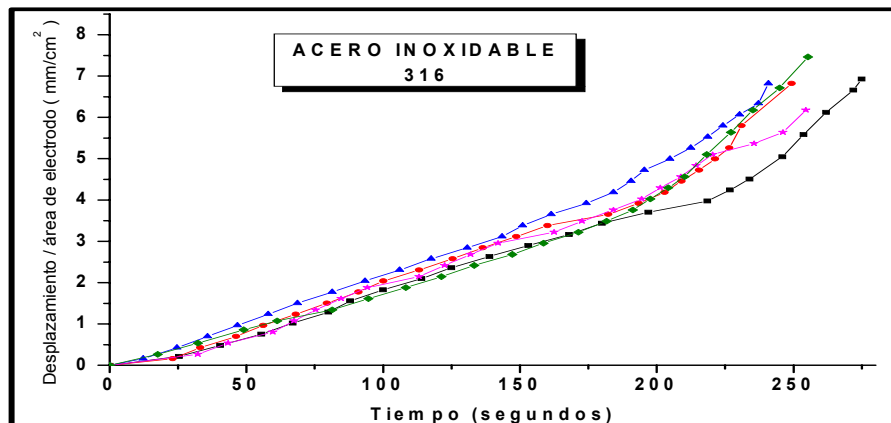
El mismo fenómeno ocurre cuando se utiliza cianuro de sodio NaCN, gráficas 6, 7 y 8, pero que también se observa, que demora más tiempo para hacer el mismo desplazamiento. En la tabla 9, se presentan los valores de conductividad eléctrica y los pHs de las soluciones cianuradas de NaCN a diferentes concentraciones (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm).



**Gráfica 6.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Platino a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.



**Gráfica 7.** Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Plata a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.



Gráfica 8. Desplazamiento manométrico por evolución de hidrógeno en Acero Inoxidable 316 a las concentraciones de 0.1 M NaOH + NaCN (0, 50, 200, 500 y 1000 ppm), aplicando un voltaje de electrolisis de 2.5 V.

NaCN			
SIMBOLO	CONCENTRACION	pH	CONDUCTIVIDAD (mS/cm)
— ■ —	0 ppm	12,56	39,46
— ● —	50 ppm	12,72	30,22
— ▲ —	200 ppm	12,67	31,28
— ★ —	500 ppm	12,66	32,8
— ◆ —	1000 ppm	12,64	34,94

Tabla 9. Conductividades eléctricas y pH de soluciones cianuradas de NaCN a diferentes concentraciones.

## 4.2. RESULTADOS DEL ESTUDIO ELECTROQUIMICO

**4.2.1. Potencial de circuito abierto (OCP):** El OCP de los cátodos de platino, plata y acero inoxidable medido contra el electrodo de referencia de Ag/AgCl está dado en las tablas 10 y 11.

**Tabla 10.** El potencial en circuito abierto medido contra el electrodo de referencia Ag/AgCl en 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN

Material	E(mV vs. Ag/AgCl)				
	0 ppm pH (12.41)	50 ppm pH(12.77)	200 ppm pH(12.72)	500 ppm pH(12.69)	1000 ppm pH(12.61)
Platino	-55,099	-87,38	-120,65	-196,78	-230,78
Plata	-67,003	-353,95	-430,34	-470,45	-500,56
Acero inoxidable 316	-523,36	-506,05	-485,77	-535,87	-497,13

**Tabla 11.** El potencial en circuito abierto medido contra el electrodo de referencia Ag/AgCl en 0.1 M NaOH + diferentes concentraciones de NaCN.

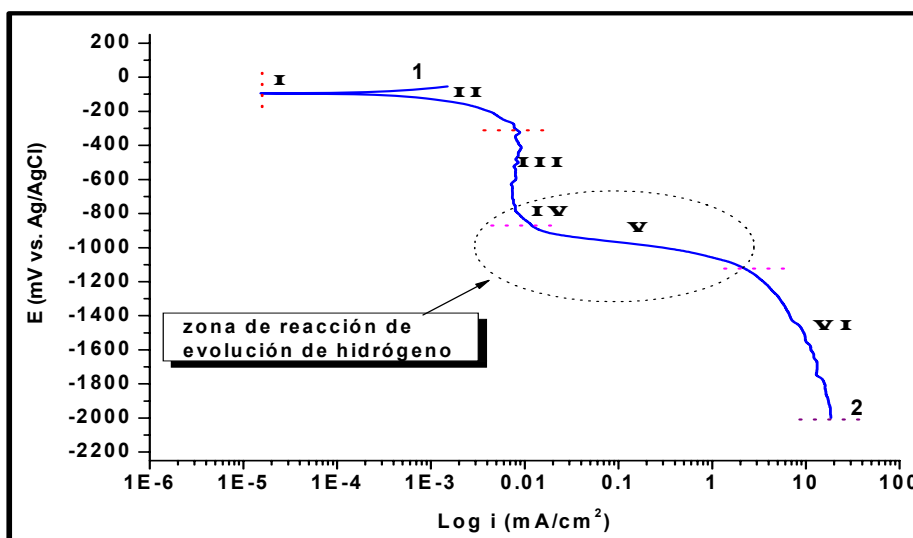
Material	E(mV vs. Ag/AgCl)				
	0 ppm pH (12.56)	50 ppm pH(12.72)	200 ppm pH(12.67)	500 ppm pH(12.66)	1000 ppm pH(12.64)
Platino	-95.76	-127.89	-160.87	-208.78	-256.98
Plata	-176.23	-377.34	-470.76	-510.98	-540.76
Acero inoxidable 316	-563,67	-508,93	-502,16	-564,35	-492,98

Como se observa en las tablas 10 y 11, el metal más noble (el menos negativo) es el platino y uno de los más activos (más negativo) es el acero inoxidable. El potencial medido para la plata está entre estos dos materiales (platino y acero inoxidable).

#### 4.2.2. Técnica de polarización catódica potenciodinámica.

En la Gráfica 9, para el electrolito de solo KOH, se observa el barrido catódico potenciodinámico variando los potenciales desde el punto 1 hasta el punto 2: El potencial de circuito abierto está localizado en el punto **I**, depende del pH. La región **II** representa la reacción de reducción de oxígeno, limitada por la rápida difusión en la solución. La región **III**, en donde una disminución en el potencial aplicado, no causa ningún cambio en la densidad de corriente  $i$ , lo que se traduce en que no existe un cambio en la velocidad de reacción, y de ahí la corriente aproximadamente constante, la cual involucra una electro-oxidación metálica, es decir, la formación de una película sobre la superficie del metal. En el punto **IV** el potencial aplicado

es suficientemente negativo para que ocurra otra reacción, pues hay la suficiente fuerza motriz termodinámica para que comience a ocurrir una reacción adicional catódica. En la región **V** la fuerza motriz y el potencial se incrementan y hay una reacción dominante, esta reacción es típicamente la reducción de otra especie en el medio, tal como la reacción de evolución de hidrógeno o como la reacción de reducción del agua.

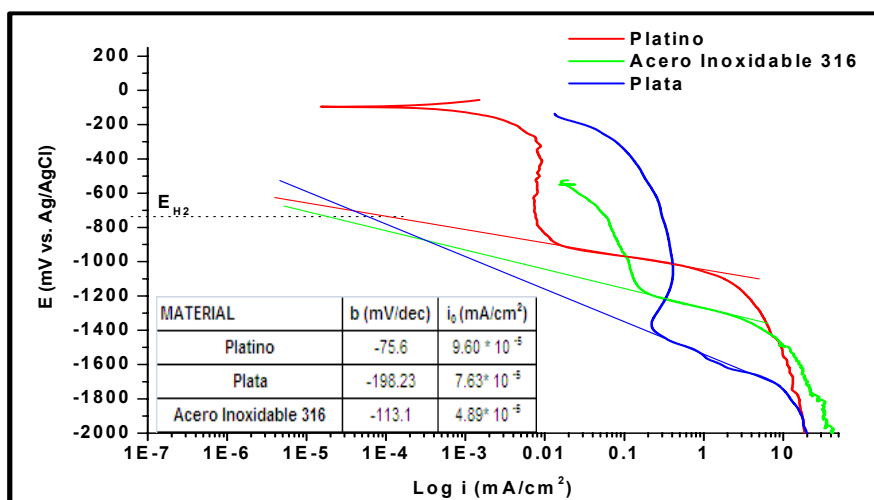


Gráfica 9. Curva de polarización catódica del Platino a 0.1 M de KOH, a temperatura ambiente.

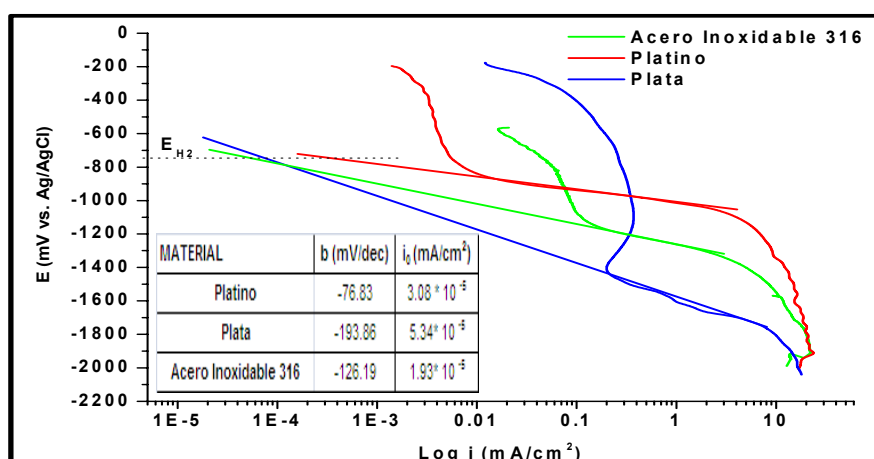
Y por último la región **VI** que resulta cuando la reacción catódica está controlada por la difusión de los reactantes a la superficie metálica, donde la corriente es constante y no es función del potencial.

En la Gráfica 10, se puede observar que la plata es el material que requiere un sobrepotencial más alto que el acero inoxidable. Esto indicaría que el acero inoxidable sería mejor en producción de hidrógeno que la plata, y esto no fue reflejado en las pruebas electrolíticas; por lo tanto se buscó otro parámetro para justificar este fenómeno, donde se pueda analizar solamente la reacción de evolución de hidrógeno sobre el material. Un parámetro que está relacionado con el potencial de equilibrio de evolución de hidrógeno es la densidad de corriente de intercambio, la cual circula en ambos sentidos a este potencial. La densidad de corriente de intercambio, para la reacción de

evolución de hidrógeno, a su potencial termodinámico  $E_{H_2}$ , es hallado por la ecuación de Nernst ( $E_{H_2} = -0.0591 \cdot \text{pH}$ ) para los tres materiales. Se observa (gráfica 10, en la tabla incluida), que el platino es el mejor material catódico pues presenta una mayor densidad de corriente de intercambio, por lo tanto, una rápida reacción. El electrodo de plata presenta un valor casi cercano al del platino y el acero inoxidable es el que presenta el valor más bajo de densidad de corriente, haciendo más lenta la reacción y por ende la producción de hidrógeno más baja. Este fenómeno puede deberse a la alta actividad electrocatalítica de la superficie del metal.



Gráfica 10. Curva de polarización catódica del Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 a 0.1 M de KOH, a temperatura ambiente.



Gráfica 11. Curva de polarización catódica del Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 a 0.1 M de NaOH, a temperatura ambiente.

Así mismo, en la gráfica 11, se muestra la curva resultante y los valores hallados de la densidad de corriente de intercambio para el electrolito de NaOH, presentándose el mismo comportamiento pero en valores de densidad de corriente de intercambio más bajos que para el KOH.

El efecto de la concentración de cianuro sobre la densidad de corriente de intercambio se muestra en la Tabla 12. Se observa que con las soluciones de 200 ppm tanto de KCN como de NaCN son con las que más altos valores de densidad se obtienen para los tres materiales metálicos. Estos valores fueron extrapolados a partir de las gráficas obtenidas por la técnica de polarización catódica del Anexo I.

**Tabla 12.** Pendientes y densidades de corriente de intercambio para el Platino, Plata y Acero Inoxidable 316 en 0.1 M de NaOH a diferentes concentraciones de NaCN y 0.1 M KOH a diferentes concentraciones de KCN.

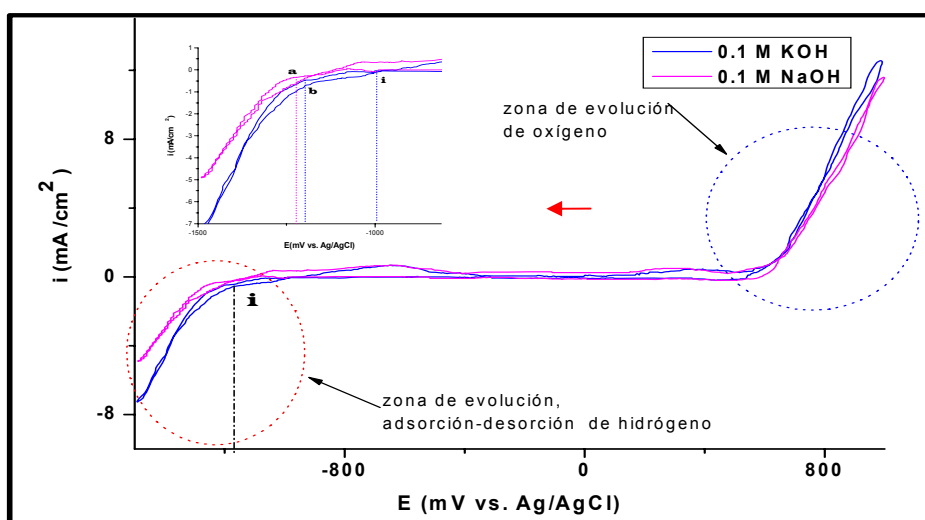
MATERIAL	50 ppm KCN	200 ppm KCN	500 ppm KCN	1000 ppm KCN
	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Platino	$3.28 * 10^{-4}$	$3.92 * 10^{-4}$	$2.36 * 10^{-4}$	$3.22 * 10^{-4}$
Plata	$8.01 * 10^{-5}$	$8.48 * 10^{-5}$	$6.02 * 10^{-5}$	$6.48 * 10^{-5}$
Acero Inoxidable	$6.48 * 10^{-5}$	$7.06 * 10^{-5}$	$5.62 * 10^{-5}$	$5.17 * 10^{-5}$
MATERIAL	50 ppm NaCN	200 ppm NaCN	500 ppm NaCN	1000 ppm NaCN
	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Platino	$7.14 * 10^{-5}$	$9.69 * 10^{-5}$	$7.56 * 10^{-5}$	$8.41 * 10^{-5}$
Plata	$6.68 * 10^{-5}$	$6.97 * 10^{-5}$	$5.81 * 10^{-5}$	$5.72 * 10^{-5}$
Acero Inoxidable	$2.08 * 10^{-5}$	$3.69 * 10^{-5}$	$2.85 * 10^{-5}$	$2.58 * 10^{-5}$

### 4.2.3. Técnica de Voltamperometría Cíclica.

#### 4.2.3.1. Comportamiento Voltamperométrico de los materiales catódicos en soluciones básicas de KOH y NaOH sin cianuro.

El efecto de la composición de los electrolitos alcalinos se muestra en la Gráfica 12.

Se observa que hay una significativa diferencia entre el voltagrama cíclico obtenido en los electrolitos de NaOH y KOH a la concentración de 0.1 M para la reacción electroquímica de evolución de hidrógeno HER. Especialmente en la zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (zona encerrada en el círculo y ampliada en gráfica interior); ya que para la solución de NaOH la reacción de evolución de hidrógeno necesita más sobrepotencial (**a**) que el KOH (**b**).



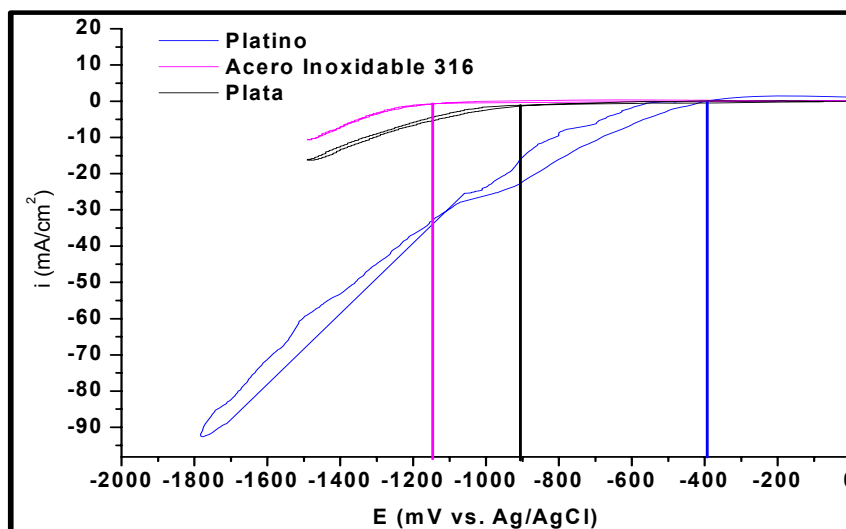
**Gráfica 12.** Voltagramas obtenidos para un electrodo de acero inoxidable 316 a 25 mV/s en los diferentes electrolitos (NaOH v KOH)

También se puede observar que al realizar el barrido inverso la curva se regresa por debajo, cruzando la curva ya obtenida durante el barrido directo en un potencial cercano a -1169 V vs. Ag/AgCl de potencial (**i**) en solución de KOH, lo que indica que ha ocurrido un cambio interfacial en la superficie del electrodo de acero inoxidable.

En estos voltagramas se pueden definir la zona de evolución de hidrógeno y la zona de evolución de oxígeno, en la región la catódica a un rango de potencial de -1130 a -1500 mV vs. Ag/AgCl y en la región anódica de 590 a 1000mV vs. Ag/AgCl, respectivamente. Se observa que al reducirse el agua aumenta la densidad de corriente; haciéndose más notoria en el electrolito

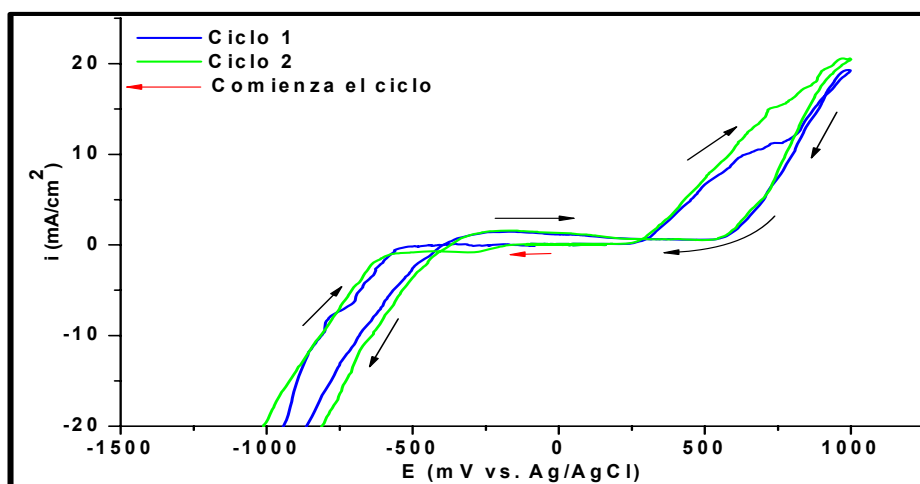
de KOH que en el de NaOH. También se puede observar en los electrodos de plata y platino el mismo comportamiento del acero inoxidable, al realizar el barrido inverso, cuando se cruza la curva ya obtenida en el barrido directo (-865 mV electrodo de plata y -399 mV electrodo de platino). La zona de evolución de hidrógeno tanto para el electrodo de plata como para el electrodo de platino están definidas en: -918 a -1500 mV vs. Ag/Ag/Cl y -556 a -1776 mV vs. Ag/Ag/Cl, respectivamente (Ver Anexo J).

En la Gráfica 13, se muestra el comportamiento voltamperométrico en la zona catódica (extraído de gráficas de Anexo K) de los tres materiales en estudio, observándose que el platino presenta una densidad de corriente que aumenta rápidamente, evidenciando la máxima actividad de la reacción de evolución de hidrógeno sobre el cátodo; mientras que el acero inoxidable presenta una menor densidad de corriente y por lo tanto una menor producción de hidrógeno. Este estudio voltamperométrico comprueba que el platino es el mejor material catódico para la producción de hidrógeno.



**Gráfica 13.** Parte catódica de voltagramas obtenidos para los electrodos platino, plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en 0.1 M KOH

En el voltagrama de la Gráfica 14, al realizar la caracterización del material se observa que no ocurren reacciones de oxidación ni de reducción, diferentes a la evolución de  $H_2$  y  $O_2$ , sobre la superficie del platino después de aplicar dos ciclos voltamperométricos [23, 24].

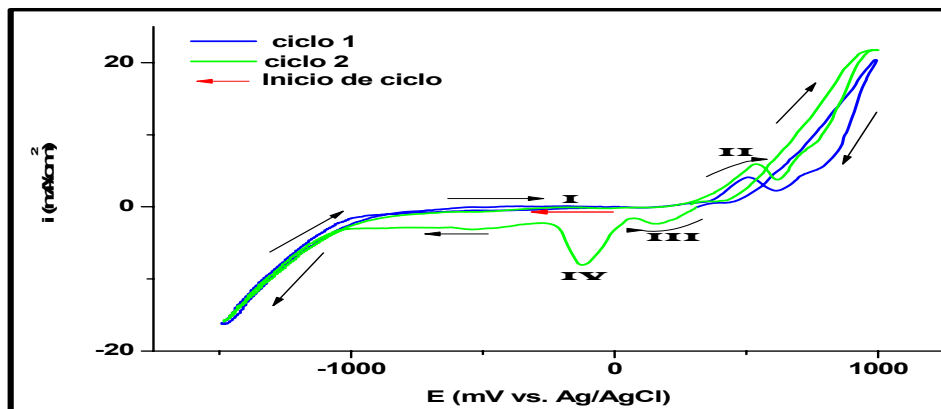


Gráfica 14. Voltogramas cíclicos consecutivos para un electrodo del Platino a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH.

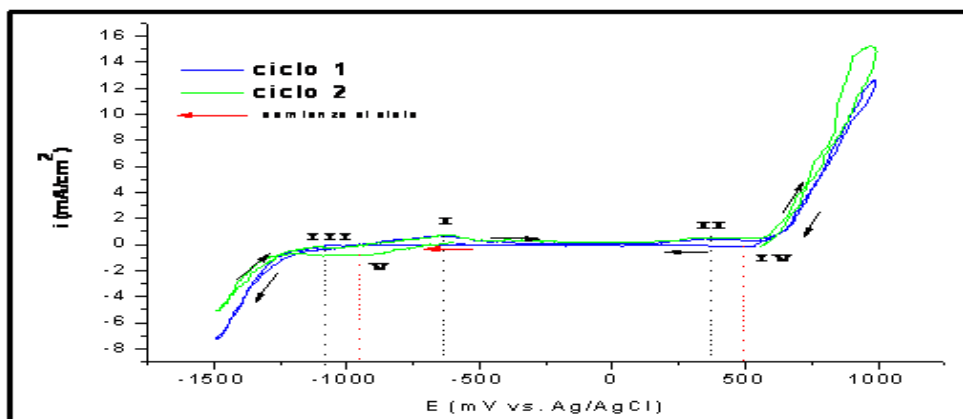
En el voltagrama de la Gráfica 15, se observa que para la plata después del primer ciclo, se forma, y de acuerdo a varios investigadores [21,22], el pico anódico hacia -232 vs Ag/AgCl de potencial (I), asociado a la oxidación de la plata  $Ag/Ag_2O$ , y un segundo pico anódico hacia 505 mV vs Ag/AgCl de potencial (II), lo cual puede asociarse a la oxidación de  $Ag_2O/AgO$ . Puede apreciarse claramente en la zona catódica la formación de dos nuevos picos que pueden corresponder a la reducción de  $AgO/Ag_2O$  cerca a un potencial de 157 mV vs Ag/AgCl de potencial (III), y un segundo pico asignado a la reducción de  $Ag_2O/Ag$  hacia -125 mV vs Ag/AgCl de potencial (IV) sobre la superficie del electrodo de plata.

Los voltogramas de la Gráfica 16 corresponden al barrido cíclico consecutivo del acero inoxidable. En él se observa que después del primer ciclo, se pronuncia el pico anódico hacia -638 vs Ag/AgCl de potencial (I), el cual según varios investigadores [25,20] está asociado a la oxidación del hierro

$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$  depositado en el primer barrido; también se observa la aparición de nuevos picos anódicos hacia 375 mV vs Ag/AgCl de potencial (II), lo cual puede asociarse a la oxidación del cromo  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$  y hacia -1080 mV vs Ag/AgCl de potencial (III), que indicaría la oxidación del níquel  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{+2}$ . Puede apreciarse claramente en la zona catódica la aparición de dos nuevos picos que corresponden a la reducción del níquel  $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$  cerca a un potencial de 492 mV vs Ag/AgCl de potencial (IV) y un segundo pico asignado a la reducción del hierro  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0$  hacia -950mV vs Ag/AgCl de potencial (V) sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable.



Gráfica 15. Voltagramas cíclicos consecutivos para un electrodo del Plata a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH



Gráfica 16. Voltagramas cíclicos consecutivos para un electrodo de acero inoxidable 316 a 25 mV/s en solución de 0.1 M KOH

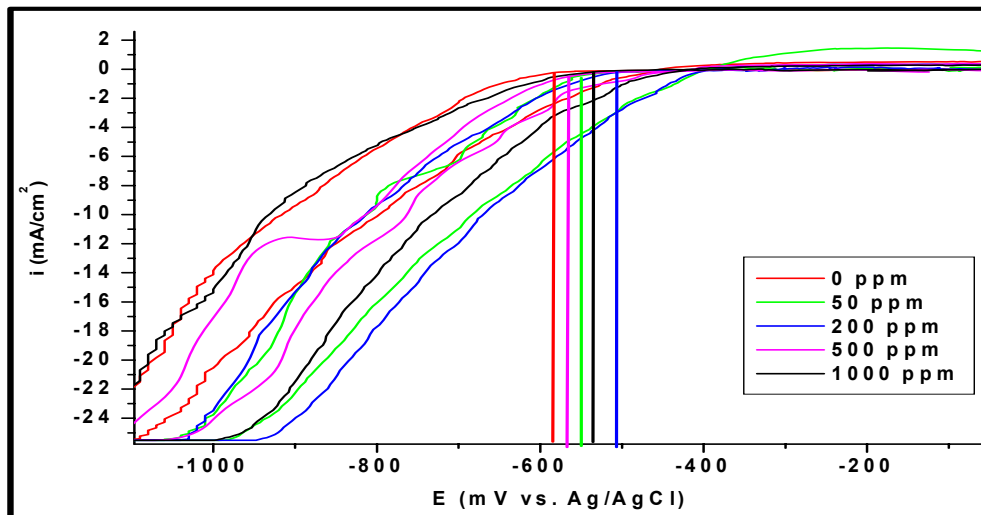
A pesar de que el acero inoxidable contiene muchos compuestos, los picos que se observan en los voltagramas son de los compuestos que en mayor

porcentaje se encuentran, como se describió en el numeral 3.1.1 (64,18% Fe; 17.85% Cr; 12.0% Ni).

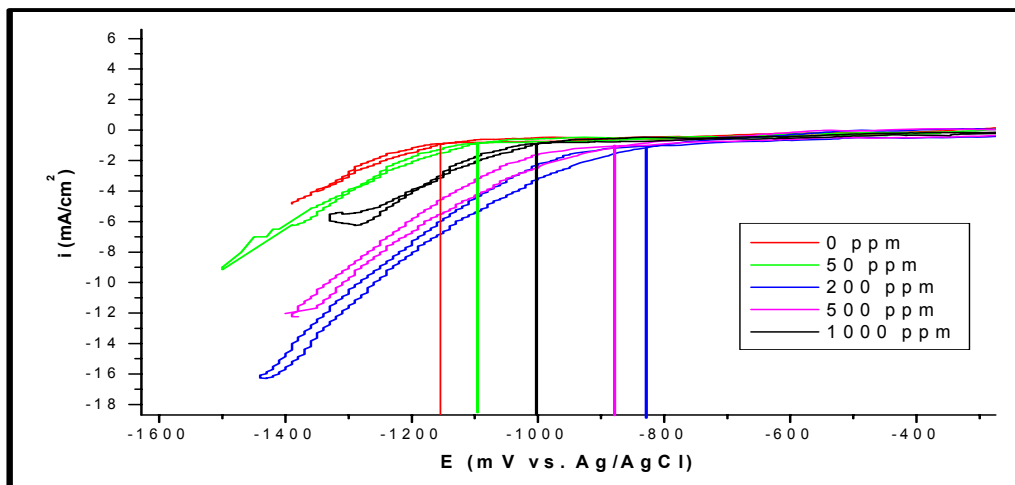
Por último, hacia la zona más catódica del barrido en el acero inoxidable (mayores a -1130 mV), donde está la reacción de evolución de hidrógeno, se observa que la densidad de corriente tiende a disminuir en el segundo ciclo. Esto puede deberse a que la capa de óxidos que se ha depositado sobre el acero inoxidable, tales como óxidos de níquel, óxidos de cromo y óxidos de hierro, pueden retardar un poco la producción de hidrógeno. Este fenómeno también es visto en el electrodo de plata debido a la formación de sus respectivos óxidos.

#### 4.2.3.2. Comportamiento voltamperométrico de los materiales catódicos en soluciones básicas.

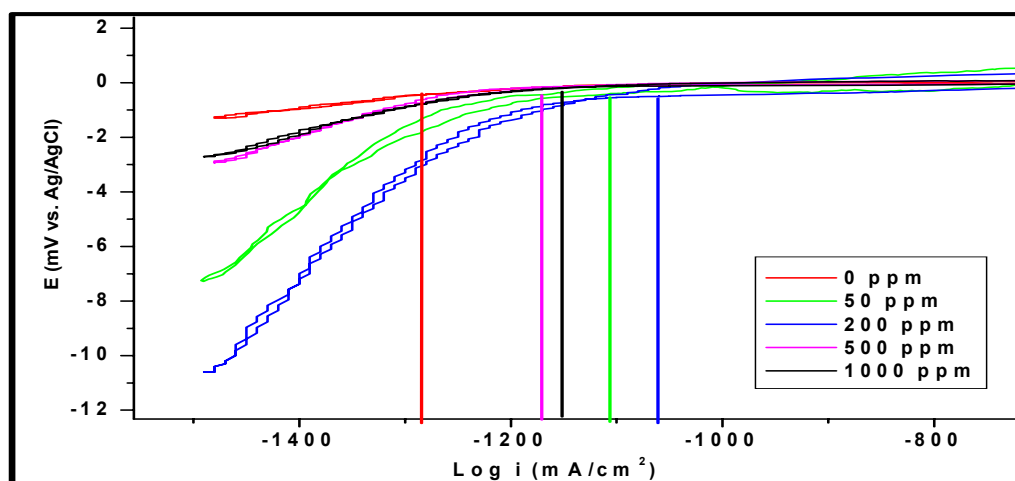
En las gráficas 17, 18,19 se presenta solo la zona catódica de los voltagramas del Anexo L, para estos sistemas, en donde ocurre la producción de hidrógeno.



Gráfica 17. Parte catódica de los voltagramas obtenidos para el Platino a 25 mV/s en soluciones de 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.



**Gráfica 18.** Parte catódica de los voltogramas obtenidos para la Plata a 25 mV/s en soluciones 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.



**Gráfica 19.** Parte catódica de los voltogramas obtenidos para el Acero Inoxidable 316 a 25 mV/s en 0.1 M KOH + diferentes concentraciones de KCN.

En las gráficas 17, 18 y 19 se observa que la reacción de evolución de hidrógeno en los materiales Platino, Plata y Acero Inoxidable mejora en soluciones cianuradas, porque se requieren menos sobrepotenciales para comenzar la reacción de evolución de hidrógeno. Además, la solución que presenta este menor sobrepotencial es la de 200 ppm de KCN, comprobándose los resultados obtenidos anteriormente en la evaluación electrolítica (efecto del cianuro).

A las distintas concentraciones de NaCN se observa este mismo comportamiento pero con sobrepotenciales mas altos que para el KCN (Ver anexo M).

#### 4.3. Análisis de resultados y propuesta del sistema catódico.

En los estudios electrolítico y electroquímico realizados a los diferentes electrodos confirma que la reacción de evolución de hidrógeno es fuertemente dependiente de las características electrocatalíticas de los materiales. En los sistemas de electrólisis donde se usa el Platino, Plata, Acero Inoxidable, Cobre y Grafito como cátodo, se mostró que el Platino es el mejor material catódico para llevar a cabo la producción de hidrógeno en medio alcalino; como segundo material, la plata seria una opción viable económicamente, ya que la plata posee una alta conductividad eléctrica, es el metal más noble después del platino. Con lo que respecta al electrolito, el KOH es más eficiente en la reacción de evolución de hidrógeno y es útil para obtener corrientes de producción más alta buscando reducir los tiempos de generación. Y por ultimo para solucionar problemas de contaminación de aguas con contenido de cianuro, es conveniente emplear procesos electrolíticos que adicione el cianuro como agente de sacrificio, como se mostró en los estudios previos que hubo un mejoramiento en la actividad de evolución de hidrógeno, siendo la concentración de 200 ppm la que mejores resultados arrojó.

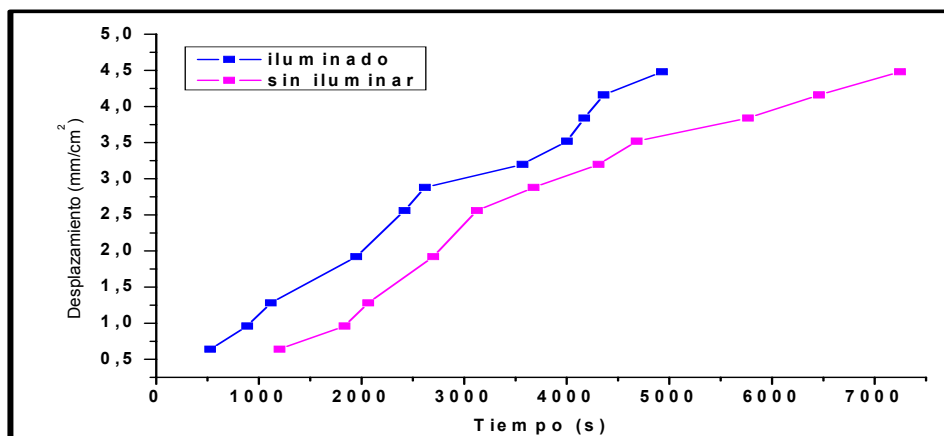
**Tabla 13.** Evolución de la concentración del hidrógeno en el compartimiento catódico de la celda electrolítica.

	0.1 M KOH					0.1 M KOH + 200 ppm KCN				
TIEMPO (seg)	39	60	120	180	300	24	60	120	180	300
CONCENTRACIÓN (ppm) de H <sub>2</sub>	1	7	46	54	56	1	18	47	94	208

En la Tabla 13, se observa que la evolución de la concentración de hidrógeno aumenta a medida que transcurre el tiempo, corroborándose que en realidad lo que se está produciendo es hidrógeno.

#### 4.4. Implementación del sistema catódico en una celda fotoelectrolítica.

En la Gráfica 20 y en la Tabla 14, se muestran los resultados, respecto a la evolución de la producción de hidrógeno, al implementar la propuesta del sistema catódico en una celda fotoelectrolítica.



**Gráfica 20.** Desplazamiento de la reacción de evolución de hidrógeno a 0.1 M KOH + 200 ppm KCN para el electrodo de platino en presencia y ausencia de luz.

El comportamiento de la incidencia de la luz sobre el fotoánodo de pirocloro se muestra en la gráfica 20, observándose que sin la presencia de luz, la reacción de evolución de hidrógeno es más lenta que cuando se le hace incidir rayos de luz UV.

	0.1 M KOH + 200 ppm KCN				
<b>TIEMPO (seg)</b>	600	720	900	1080	1200
<b>CONCENTRACIÓN (ppm) de H<sub>2</sub></b>	1	7	17	26	36

**Tabla 14.** Evolución de la concentración de hidrógeno en el compartimiento catódico de la celda fotoelectroquímica

En la tabla 14, se puede observar que la evolución de la concentración de hidrógeno en la celda fotoelectroquímica aumenta con el tiempo y es menos concentrado que los valores de electrolisis debido a la poca producción

## 5. CONCLUSIONES

El estudio de electrólisis convencional reveló que el platino es el material por excelencia más eficiente en el proceso de electrólisis para producción de hidrógeno, pero existen materiales que pueden ofrecer condiciones parecidas y más económicas que el platino, como es el caso de la plata y el acero inoxidable.

El empleo del KOH como electrolito base, asegura que la producción de hidrógeno por electrólisis sea más eficiente que con electrolito de NaOH.

Con este estudio, también se comprobó que la producción de hidrógeno está estrechamente relacionada con la oxidación del ión cianuro como agente de sacrificio, a bajas concentraciones, menores a 500 ppm, ya que mejora la producción de hidrógeno.

El estudio del comportamiento electroquímico del sistema catódico, mediante las técnicas de voltamperometría y de polarización catódica potenciodinámica, indicó que el material que presentó una mayor densidad de corriente de intercambio o cinética más alta, y un menor sobrepotencial o termodinámica más favorable, en la zona de reacción de evolución de hidrógeno es el platino, seguido de la plata, lo que indica que éstos serán los materiales catódicos más favorables para que se realice el proceso, coincidiendo con lo obtenido en el estudio de electrólisis.

Se comprobó que las técnicas electroquímicas empleadas, voltamperometría cíclica y de polarización catódica potenciodinámica, estudiadas son una buena herramienta para caracterizar sistemas en procesos de electrólisis.

En la implementación de la propuesta catódica en una celda fotoelectrolítica, se constató que la incidencia de la luz sobre el fotoánodo empleado, mejora la producción de hidrógeno.

## **6. RECOMENDACIONES**

Con el fin de incrementar la producción de hidrógeno y las eficiencias de corriente obtenidas con los procesos electrolíticos y fotoelectrolíticos, se recomienda realizar estudios empleando cátodos tridimensionales, esponjas u otras geometrías, con el objeto de trabajar con áreas superficiales de contacto significativamente mucho más grandes que las de los electrodos bidimensionales o en forma de placas rectangulares.

También se recomienda, realizar estudios experimentales, con el fin de buscar alternativas para mejorar la conductividad eléctrica de los electrolitos, y así incrementar la densidad de corriente y con ello hacer más eficiente los procesos de electrólisis y de fotoelectrólisis.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. W. Hu. Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 2, (2000) p. 111–118.
2. UDAGAWA J., AGUIAR P. Hydrogen production through steam electrolysis: model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(2006) p. 2435-2438.
3. VEGAS S., Alberto. El hidrógeno y las pilas de combustible. En *Revista del Colegio Oficial de Físicos No. 16 (Sep., 2005) p. 42*
4. ALONSO V. Nicolás. Electroquímica y electrocatálisis. *Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ib. Buenos Aires, (mayo 2003).*
5. BILMES, Sara A., CANDAL, Roberto J. Fotocatálisis asistida por potencial. Ed. Miguel A. Blesa. (2001) Cap.8.
6. FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* (1972) p. 238:37-8.
7. BISQUERT, Juan. Células solares de titanio nanoestructurado sensitivizado. Alternativas para la generación fotovoltaica. *Departament de Ciències Experimentals Universitat Jaume I, (Junio 2002).*

8. MARCELO, Daniel, DELL'ERA, Alessandro. Economical electrolyser solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33. (2008) p. 3041 – 3044
9. ALONSO V., Nicolás. Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ia. Buenos Aires, (mayo 2003).
10. VIANA, Wilmar, GIRALDO O., Óscar H. La termodinámica de las soluciones electrolíticas, *Revista Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales*, (Junio de 2007).
11. BARD, Allen., FAULKNER, Larry. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. Second edition. United States of America.* (2001) p. 226-260.
12. NIÑO, G M.A., Sánchez C.I. y otros. Consideraciones de caracterización de una celda de combustible con electrodos de grafito platino y membrana de intercambio protónico PE. *Revista colombiana de física*, VOL. 39, No. 1, (23 de abril 2007).
13. LEE, Sang G. LEE Sangwha y otros. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing  $CN^-$  as a hole scavenger. *Applied Catalysis*, No. 207, (2001) p. 173-181
14. ORTIZ, Reynaldo, MARTINEZ, Yris. *Técnicas electroanalíticas Parte II. Mérida Universidad de los andes* (2006).

15. C.W. Wagner and W. Traud. *Elektrochemie*. Vol. 44 No. 7 (1938) p. 391. Citado por E. L. Liening. *Electrochemical Corrosion testing techniques*. En: *Procces industries corrosion*. Michigan p. 42.
16. KELLY. Robert G and SCULLY. John R. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York. (2002). Cap 6.
17. MANSFELD F., "Don't be afraid to electrochemical techniques – but use them with care ", *Corrosion*. Vol. 44 No. 12. (1944) p. 856.
18. LEE. Koo, SEOK N. Woo. Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1: Parameter study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29. (2004) p.1343-1347.
19. BALLESTEROS C. E., MARTINEZ M R. D. Diseño de alternativas para la oxidación de cianuros y remoción de metales presentes en los efluentes de la empresa de electrorrecubrimientos fantaxias Ltda. Tesis universidad industrial de Santander. (2007).
20. OLIVARES M. J.M., CAMPOS C. M.L. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32. (2007) p. 3170-3173.
21. EBERHARDT. D., SANTOS E. Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes—first results. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 46. (1999) p. 76–79.

- 22.** YU Robert, BEK, Nikola. Kinetics of electrochemical processes in the system: silver:cyanide solutions. J. of Electroanalytical Chemistry, 447. (1998) p.109–115.
- 23.** RADHAKRISHNAMURTHY. P., SATHYANARAYANA. S. Kinetics of hydrogen evolution on a stainless steel electrode reaction. J. Of applied electrochemistry, 7. (1977) p. 51-55.
- 24.** BETTS. A.J, DOWLING. D.P. The influence of platinum on the performance of silver–platinum anti-bacterial coatings. Materials and Design, 26. (2005) p.217–222.
- 25.** ABREU, C.M. LOSADA, R. The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. Electrochimica Acta, 51. (2006) p. 2991- 3000.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

Figuras de los electrodos utilizados en pruebas electrolíticas

- **Ánodo:**



PLOMO

- **Cátodos:**



ACERO INOXIDABLE 316



PLATA



PLATINO



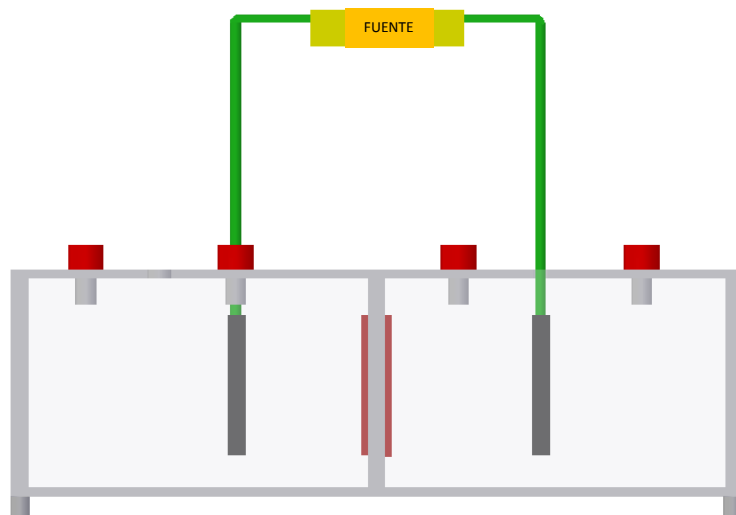
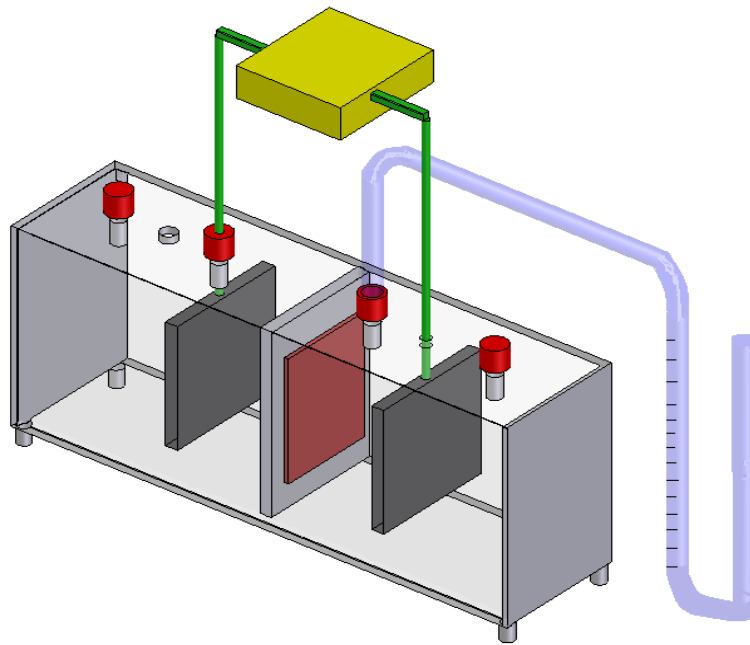
COBRE



GRAFITO

## ANEXO B

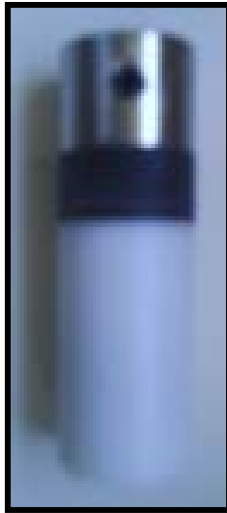
Montaje de la celda electrolítica provista con un manómetro de tubo en U con aceite Mineral.



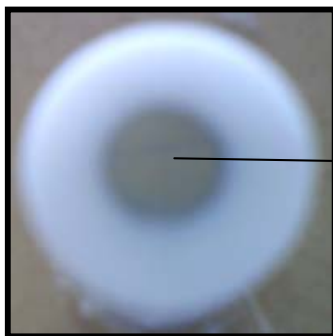
Vista frontal de la celda electrolítica

## ANEXO C

### Probetas electroquímicas



### Vista frontal



→ Área de contacto electrodo/electrolito

Acero inoxidable 316: 0.23 cm<sup>2</sup>

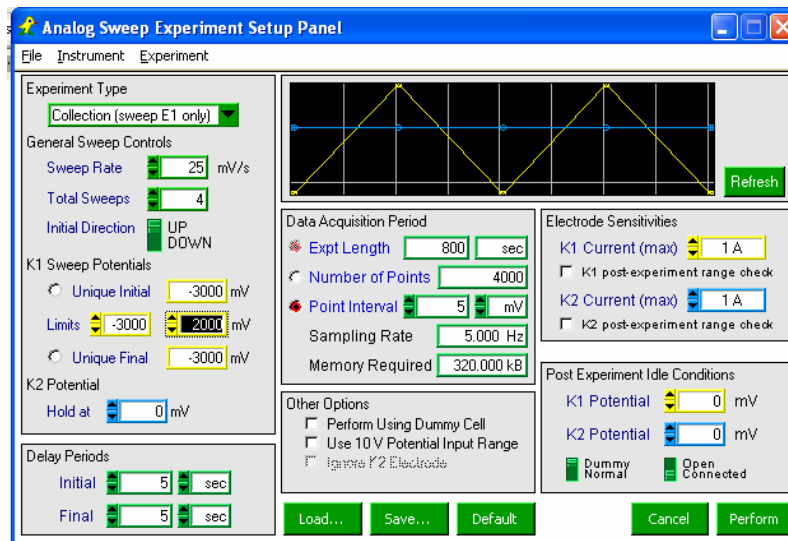
Plata: 0.23 cm<sup>2</sup>

Platino: 0.196 cm<sup>2</sup>

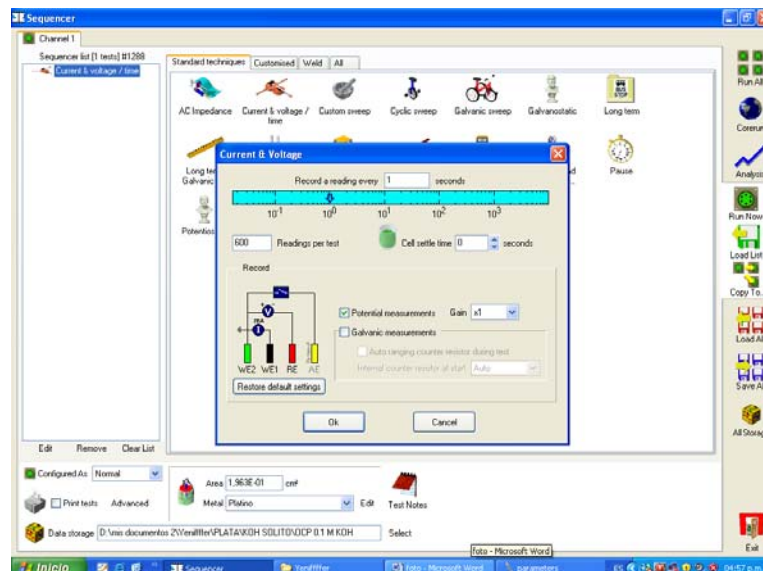
## ANEXO D

Software utilizado en las pruebas electroquímicas

- NIDAQ Pine Chemical



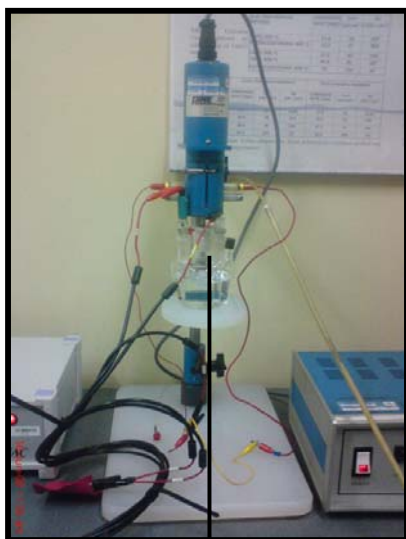
- Gill AC.



## ANEXO E

### Montaje para pruebas electroquímica

Dispositivo rotatorio



Bipotenciostato adquirido para la realización del estudio electroquímico de voltametría.



Potenciostato adquirido para la realización del estudio electroquímico de polarización potenciodinámica y OCP.



Entrada de nitrógeno

Electrodo de referencia Ag/AgCl

Contraelectrodo: alambre de platino

Electrodo de trabajo: plata, platino, acero inoxidable 316

Solución: volumen 250 ml

Celda electroquímica

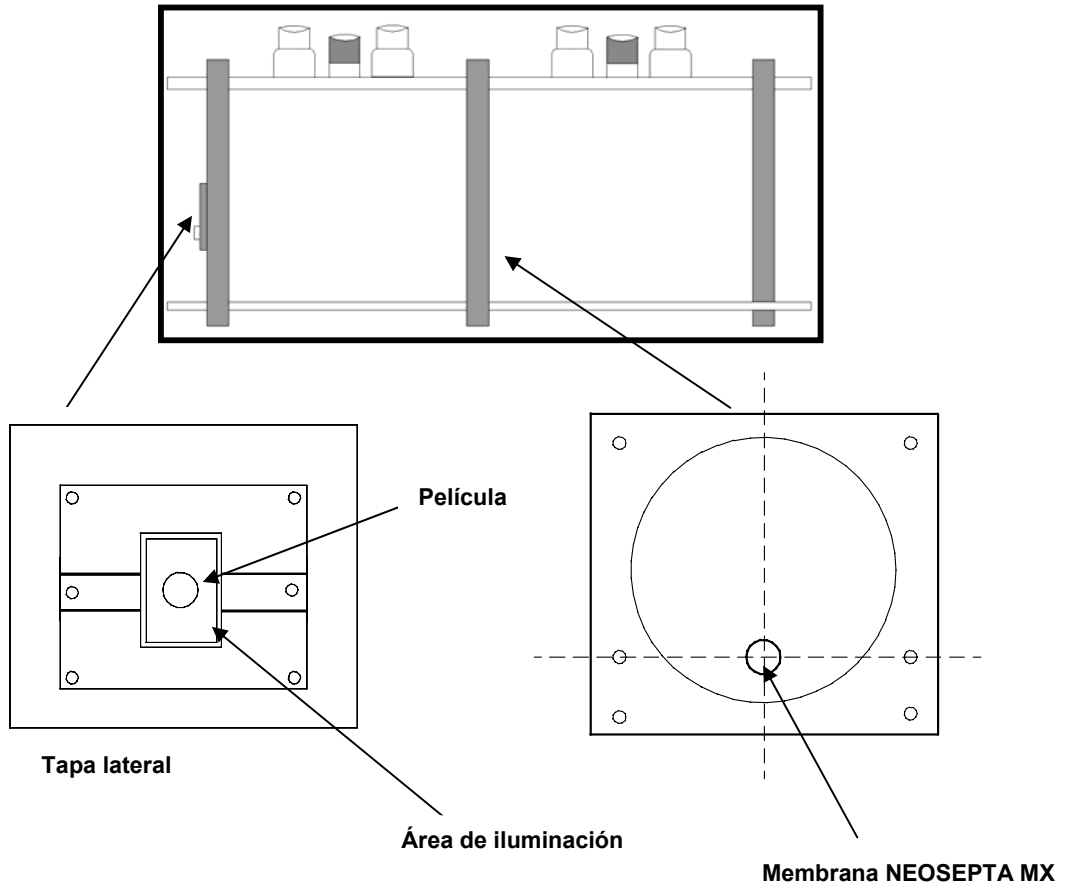
## ANEXO F

Detector de gases CROWCON



## ANEXO G

Montaje de la celda fotoelectrolítica.



Ánodo



PELÍCULA DE PIROCLORO ( $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ )

Cátodo



PLATINO

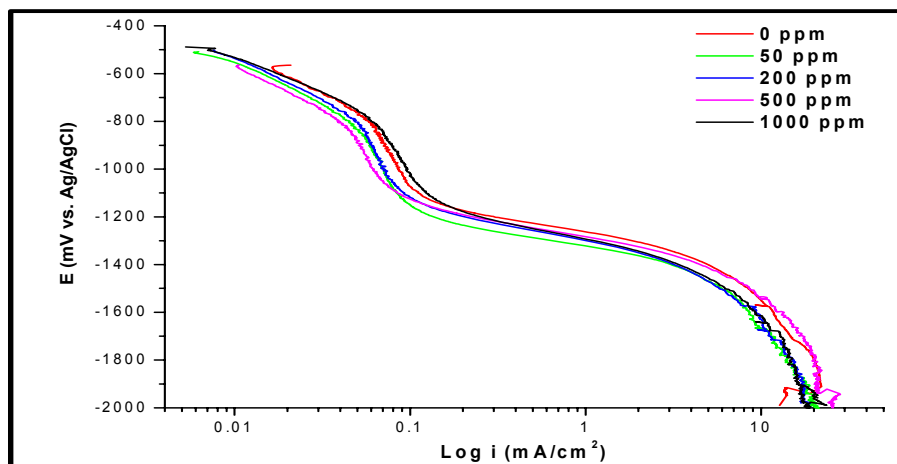
## ANEXO H

Reactividades relativas en varios metales y aleaciones comerciales

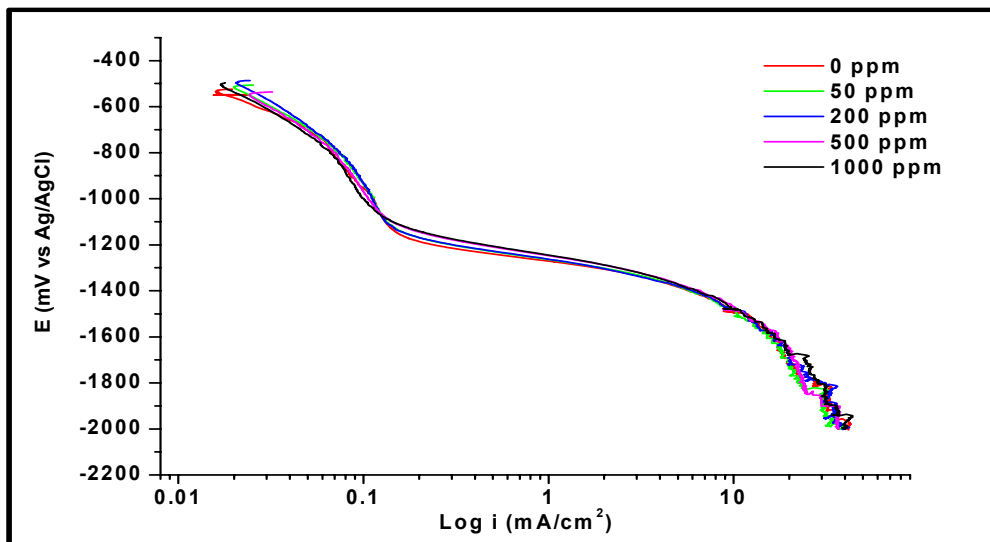
Serie Galvanica	
Inactividad creciente (catódicos) ↑	Platino
	Oro
Actividad creciente (anódicos) ↓	Grafito
	Titanio
	Plata
	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Acero inoxidable 304 (pasivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Aleaciones cobre-níquel
	Bronce (Cu-Sn)
	Cobre
	Latón (Cu-Zn)
	Inconel (activo)
	Níquel (activo)
	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable 316 (activo)
	Acero inoxidable 304 (activo)
	Fundición
	Hierro y acero
Aleaciones de aluminio	
Cadmio	
Aluminio comercialmente puro	
Zinc	
Magnesio y aleaciones de magnesio	

## ANEXO I

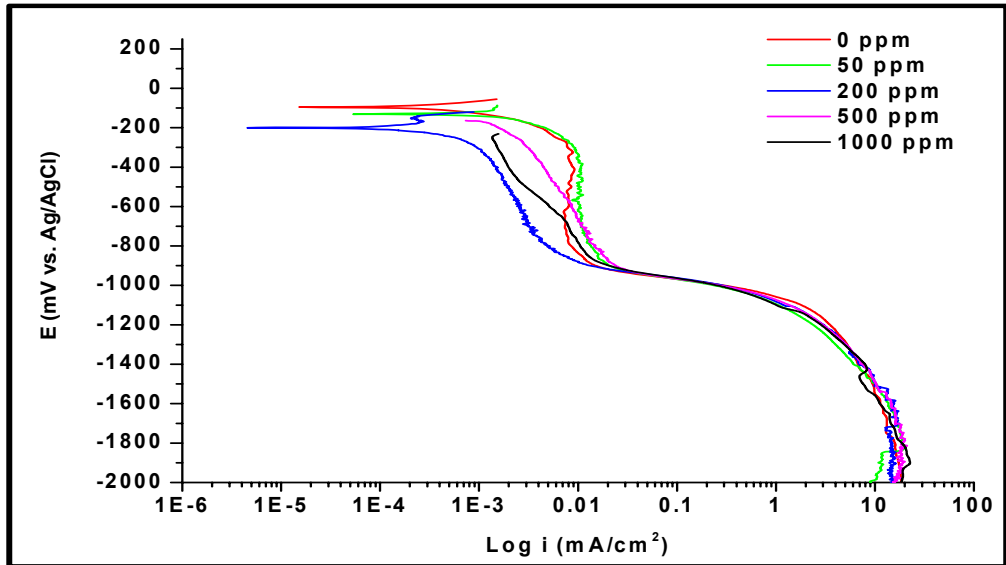
Graficas de las curvas de polarización catódica para platino, plata y acero inoxidable 316 en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 Y 1000 ppm de KCN y NaCN respectivamente.



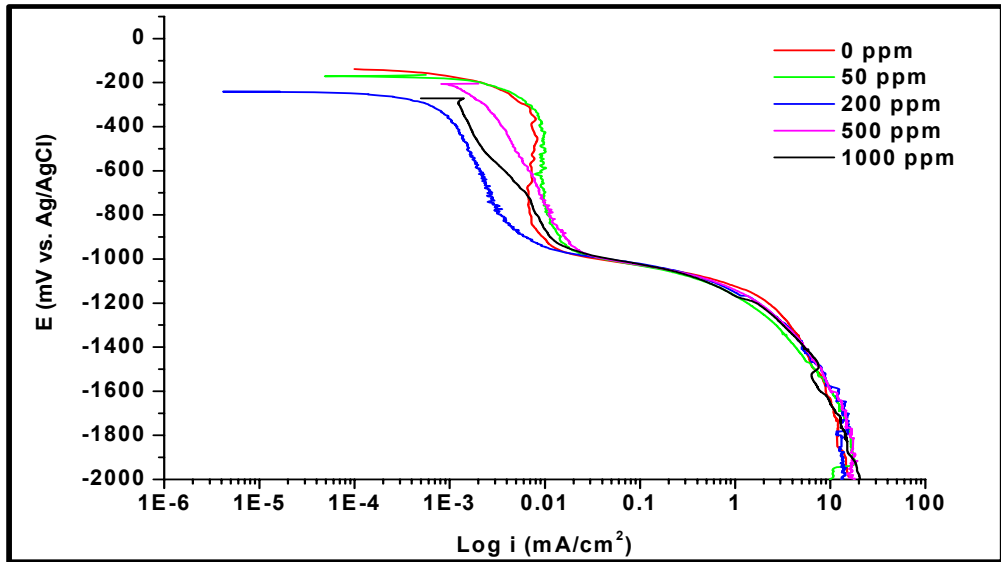
**Gráfica I1.** Curva de polarización catódica del Acero Inoxidable 316 en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de NaCN, a temperatura ambiente



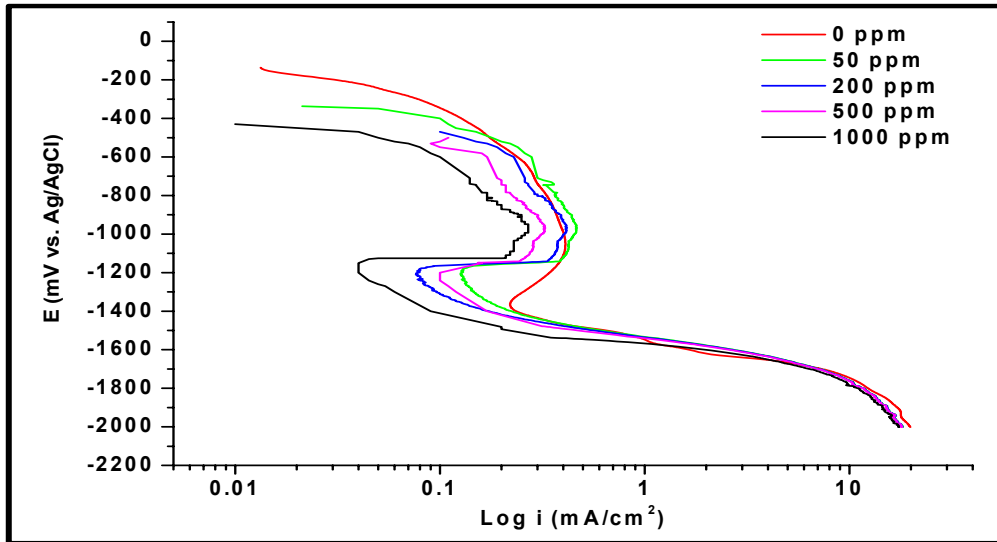
**Gráfica I2.** Curva de polarización catódica del Acero Inoxidable 316 en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de KCN, a temperatura ambiente



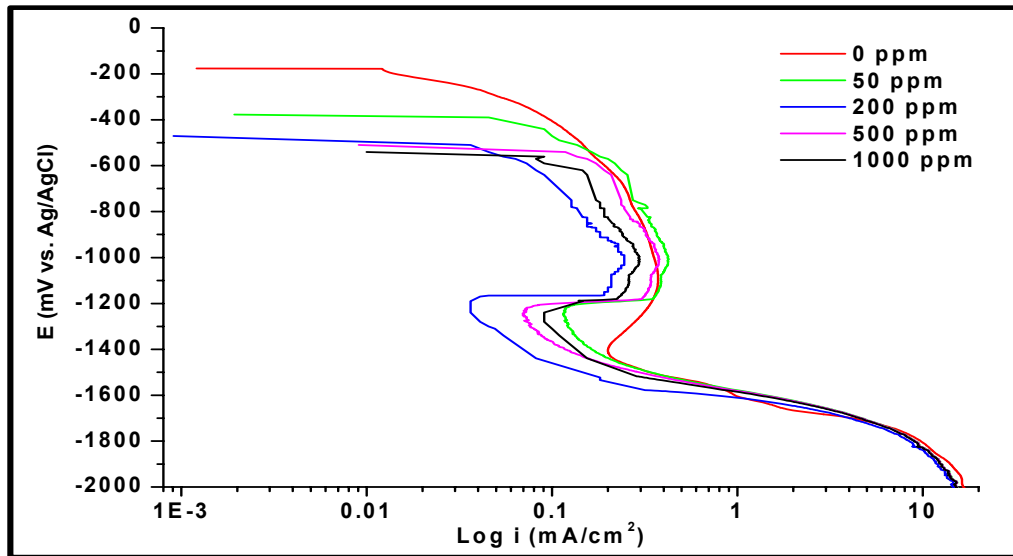
**Gráfica I3.** Curva de polarización catódica del platino en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de KCN, a temperatura ambiente.



**Gráfica I4.** Curva de polarización catódica del Platino en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de NaCN, a temperatura ambiente



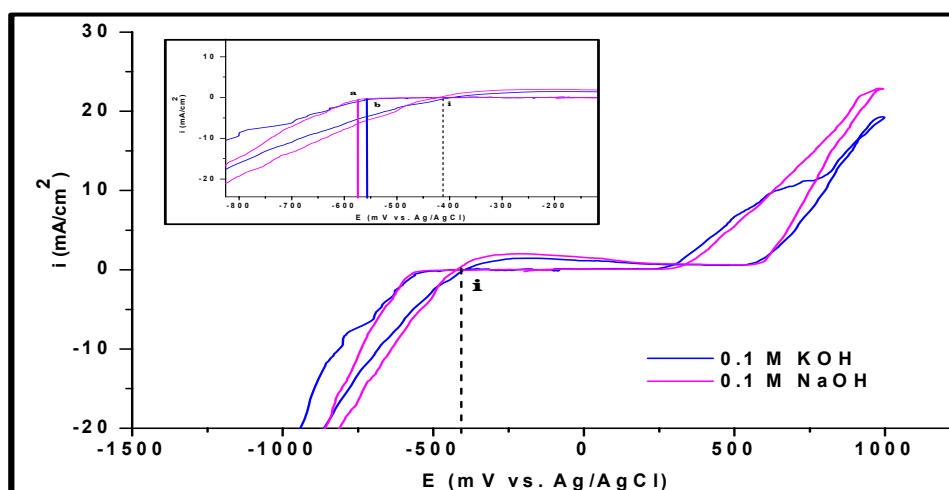
**Grafica I5.** Curva de polarización catódica de la Plata en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de KCN, a temperatura ambiente.



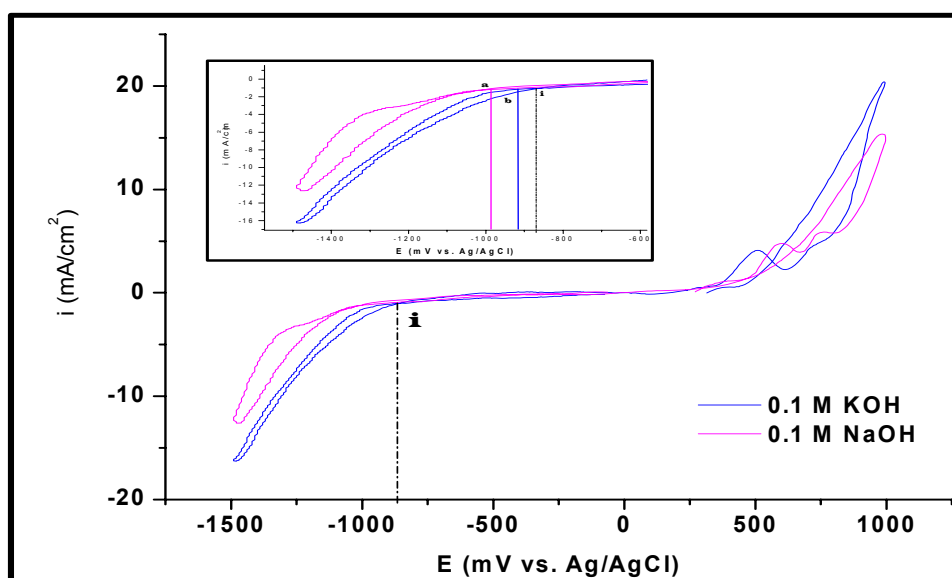
**Grafica I6.** Curva de polarización catódica de la Plata en soluciones cianuradas a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm de NaCN, a temperatura ambiente.

## ANEXO J

Graficas de voltametría cíclica para el platino y la plata en soluciones de 0.1 M de KOH y NaOH, respectivamente.



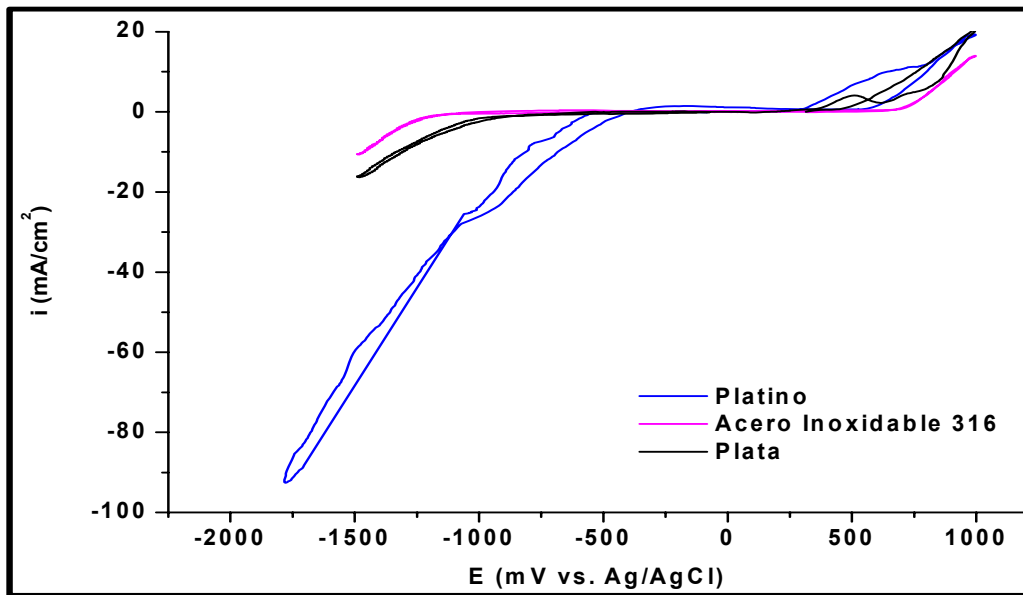
Gráfica J1. Voltagramas obtenidos para un electrodo de Platino a 25 mV/s en los diferentes electrolitos (NaOH y KOH)



Gráfica J2. Voltagramas obtenidos para un electrodo de Plata a 25 mV/s en los diferentes electrolitos (NaOH y KOH)

## ANEXO K

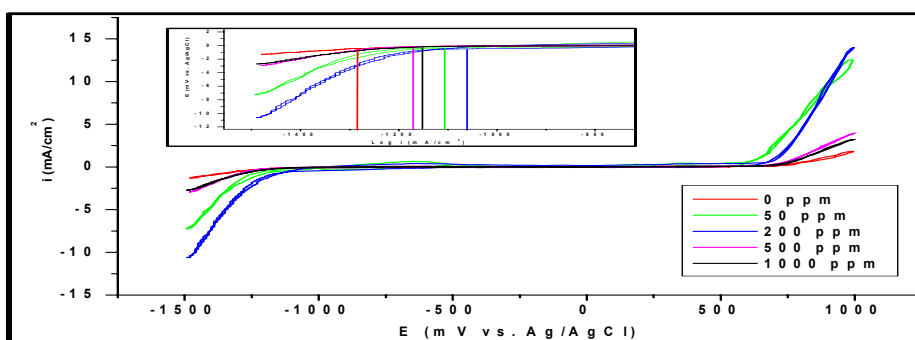
Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones electrolítica 0.1 M de KOH.



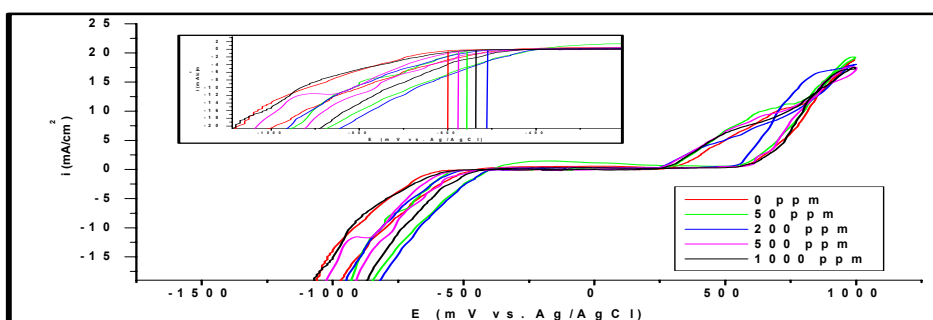
**Gráfica K1.** Voltagramas obtenidos para los electrodos en estudio Plata, Platino y Acero Inoxidable 316 a 25 mV/s en el electrolito 0.1 M KOH.

## ANEXO L

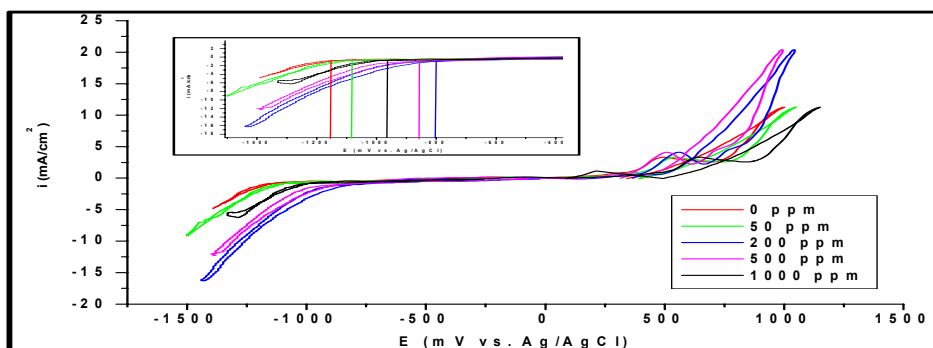
Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones de KCN a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm.



**Gráfica L1.** Voltagramas obtenidos para Acero Inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de KCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm



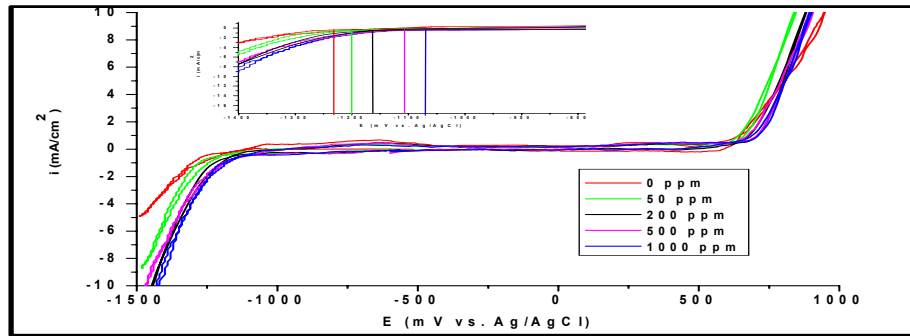
**Gráfica L2.** Voltagramas obtenidos para platino a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de KCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm



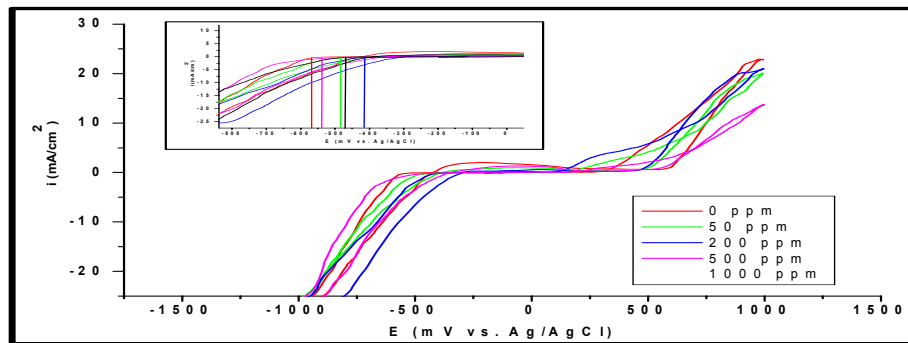
**Gráfica L3.** Voltagramas obtenidos para plata a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de KCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm

## ANEXO M

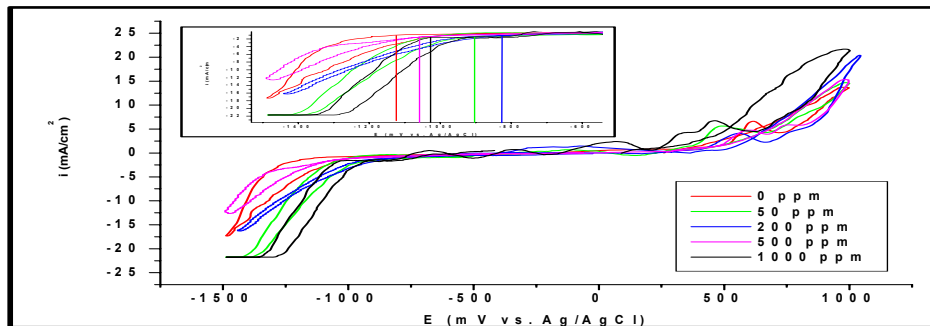
Gráficas de voltametría cíclica para los electrodos de platino, plata y acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones de NaCN a concentraciones de 50, 200, 500 y 1000 ppm.



**Gráfica M1.** Voltagramas obtenidos para acero inoxidable 316 a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de NaCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm



**Gráfica M2.** Voltagramas obtenidos para platino a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de NaCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm



**Gráfica M3.** Voltagramas obtenidos para plata a 25 mV/s en soluciones cianuradas a diferentes concentraciones de NaCN; 50, 200, 500 Y 1000 ppm