

**ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS SOBRE AGUA DE PRODUCCIÓN DE
PETRÓLEO UTILIZANDO FOTOÁNODOS DE TiO_2 /ACERO INOXIDABLE PARA
LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO**

SHARDAINE JOHANA JIMÉNEZ CERRO

LIBARDO ANDRÉS LIZARAZO HURTADO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS SOBRE AGUA DE PRODUCCIÓN DE
PETRÓLEO UTILIZANDO FOTOÁNODOS DE TiO_2 /ACERO INOXIDABLE PARA
LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO**

SHARDAINE JOHANA JIMÉNEZ CERRO

LIBARDO ANDRÉS LIZARAZO HURTADO

**TRABAJO DE GRADO, PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO**

DIRECTORES

Dr. JULIO ANDRES PEDRAZA AVELLA

Mg. JULIO ELIAS PEDRAZA ROSAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

A mi tía Martha que con su confianza, soporte y perseverancia me enseñó que todo lo que se desea, con trabajo y dedicación se puede lograr.

A Andrés que desde el principio hasta el final, ha sido mi compañero, mi cómplice, y quien con su paciencia y amor me ha proveído el impulso y la fuerza para terminar este proceso.

A mi madre Sorlenys y a José, quienes a pesar de las adversidades siempre me apoyaron en las decisiones que he tomado y están siempre a mi lado.

A mis hermanos Cristian y Zachiel quienes me sorprenden cada día

A los amigos y amigas, permanentes u ocasionales compañeros de la vida, sencillamente porque a ellos se les quiere: Francy, Diana Rojas, Fernanda, Eliecer, Cindy Luna, Juan Eduardo, Harrison, Julián Salamanca, quienes me asombraron con su calidad, humildad y brillantez. En fin a todos los que faltaron por nombrar y que deben estar, un agradecimiento enorme.

A los nuevos personajes, admirables en el relato de la vida

Shardaine Johana Jiménez Cerro

A Dios por darme fuerzas cuando veía las metas tan lejos.

A mi Mamá MARIA ANTONIA por haber creído en mí todo este tiempo, porque con su ejemplo me enseñó el valor de las cosas que se ganan con esfuerzo y dedicación, y sobre todo por su inagotable amor y comprensión.

A Shar por haber sido una parte muy importante de este trabajo y porque con su amor y paciencia hizo más llevaderos los momentos difíciles.

A mis hermanos Jhon, Elkin, Luz y Yeimy; cuando se trabaja duro, los sacrificios que se hacen son sólo cuotas para alcanzar grandes metas.

Al ingeniero Javier Ricardo Sánchez por ser más que un amigo, un confidente y casi un hermano.

ANDRÉS

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente (GIMBA) y en especial a la Dra. *Elcy María Córdoba* por prestar sus instalaciones y equipos para la realización de este proyecto.

A nuestro director, el Dr. *Julio Andrés Pedraza* por su guía y por brindarnos sus conocimientos para hacer de este un mejor trabajo.

A nuestro codirector, el Mg. *Julio Elías Pedraza* por permitirnos trabajar en este proyecto y por la ayuda brindada durante todo este tiempo.

A la Doctora *Martha Eugenia Niño* por su ayuda y acompañamiento durante el proceso.

Al profe *Ángel Meléndez* por sus asesorías y por no solo ser un excelente profesor sino también un amigo.

A la ingeniera química *María Inés Jaramillo* por ser una parte vital y constante del trabajo y también una amiga.

A la auxiliar de laboratorio del grupo GIMBA *Yury López* por estar pendiente de nuestro trabajo y ayudarnos en la realización de las pruebas.

A la *Universidad Industrial De Santander* por permitirnos la formación profesional de alta calidad humana y académica.

Y en general a todas las personas que colaboraron de alguna manera en la culminación de esta meta.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	20
1.1. GENERAL	20
1.2. ESPECÍFICOS	20
2. MARCO CONCEPTUAL	21
2.1. ELECTRÓLISIS	21
2.1.1. Electrólisis del agua.	21
2.2. SEMICONDUCTORES	23
2.2.1. Estructura electrónica de semiconductores.	23
2.2.2. Estructura de bandas.....	23
2.2.3. TiO ₂ como semiconductor.....	25
2.3. FOTOELECTRÓLISIS	26
2.3.1. Agua de producción de petróleo como electrolito	27
2.4. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS	27
2.4.1. <i>Sandblasting</i>	27
2.4.2. Método <i>dip-coating</i>	27
2.5. PREPARACIÓN DEL CÁTODO	28
2.6. MÉTODOS DE ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS	29
2.6.1. Voltamperometría de barrido lineal	29
2.6.2. Cronoamperometría	30
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1. ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS	32
3.1.1. Preparación del sol de TiO ₂	32
3.1.2. Fabricación del fotoánodo.....	32
3.1.3. Tratamiento térmico del fotoánodo	33
3.1.4. Fabricación del cátodo	33
3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA PELÍCULA DE TiO₂	33
3.3. DETERMINACIÓN DEL ÁREA ELECTROACTIVA DE LOS ELECTRODOS	34

3.4. EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LOS ELECTRODOS EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO	34
3.4.1. Voltamperometría lineal	34
3.4.2. Cronoamperometría.....	35
3.4.3. Potencial a circuito abierto (OCP) con y sin iluminación.....	35
3.5. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON FOTOÁNODOS DE TiO₂ Y CÁTODOS NIQUELADOS A PARTIR DE AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO	36
3.5.1. Diseño y montaje de la celda fotoelectrolítica	36
3.5.2. Efecto de la distancia de separación de los electrodos	36
3.5.3. Medición del potencial del fotoánodo a través del tiempo.....	37
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE FOTOÁNODOS DE TiO₂.....	38
4.1.1. Medición de área electroactiva	42
4.2. EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LOS ELECTRODOS EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO	45
4.2.1. Fotoactividad de las películas de TiO ₂	45
4.2.2. Voltamperometría lineal	47
4.2.3. Cronoamperometría	50
4.3. CÁLCULO DE LA CORRIENTE DE CELDA	53
4.4. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.	54
4.4.1. Distancia entre el ánodo y el cátodo.	54
4.4.2. Medición del potencial en el fotoánodo a través del tiempo.....	54
5. CONCLUSIONES	60
6. RECOMENDACIONES.....	61
BIBLIOGRAFÍA	62
ANEXOS.....	64

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Principales características del agua de producción de petróleo usada como solución de trabajo.	35

TABLA DE ILUSTRACIONES

		Pág.
Ilustración 1	Esquema de la configuración electrónica según la teoría de bandas para a) un metal a 0 K, b) un semiconductor a 0 K, c) esquema simplificado para un semiconductor a 0 K y d) esquema simplificado para un semiconductor a temperatura superior a 0 K.	24
Ilustración 2	Esquema de una celda fotoelectrolítica con división utilizando ánodo de TiO ₂ .	26
Ilustración 3	Etapas del proceso <i>dip-coating</i> .	28
Ilustración 4	Metodología empleada para el desarrollo del proyecto.	31
Ilustración 5	Preparación del sol de TiO ₂ .	32
Ilustración 6	Intersección de dos alambres en una malla de uniones móviles.	38
Ilustración 7	Micrografía a 100x de una película de TiO ₂ sobre una malla de acero AISI 304 sin pulir.	39
Ilustración 8	Micrografías a 400x de un sustrato de acero AISI 304 a) sin recubrimiento y b) con doble capa de TiO ₂ .	40
Ilustración 9	Micrografías de SEM de un sustrato de acero sin <i>sandblasting</i> con a) una capa y b) dos capas de TiO ₂ .	40
Ilustración 10	Micrografías de SEM a 5000x para sustratos de acero con <i>sandblasting</i> y con a) una y b) dos capas de TiO ₂ .	42
Ilustración 11	Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un fotoánodo de TiO ₂ a 25°C y diferentes velocidades de barrido.	43

Ilustración 12	Correlación lineal de la corriente de pico vs. La velocidad de barrido obtenida a partir de los experimentos de voltamperometría cíclica mostrados en la Ilustración 11.	45
Ilustración 13	Evolución del OCP en agua de producción de una doble capa de TiO ₂ sobre sustrato a) con <i>sandblasting</i> y b) sin <i>sandblasting</i> .	47
Ilustración 14	Voltamperograma característico con de un fotoánodo de TiO ₂ sumergido en agua de producción desaireada y bajo iluminación.	49
Ilustración 15	Voltamperograma característico con polarización catódica para a) un electrodo de acero inoxidable y b) un electrodo niquelado, sumergido en agua de producción desaireada.	50
Ilustración 16	Cronoamperograma característico obtenido a 0,7 V vs. SCE de una película de TiO ₂ en agua de producción a) con iluminación y b) sin iluminación.	51
Ilustración 17	Cronoamperograma característico obtenido a -2 V vs. SCE para a) un cátodo de acero inoxidable y b) un cátodo niquelado, sumergidos en agua de producción.	52
Ilustración 18	Potencia eléctrica en la celda para diferentes distancias de separación de los electrodos.	55
Ilustración 19	Evolución de la corriente de celda en función del tiempo a diferentes distancias de separación de los electrodos.	56
Ilustración 20	Masa generada en el ánodo a diferentes distancias de separación entre electrodos.	57
Ilustración 21	Cambio de pH en función de la distancia de separación entre los electrodos.	59

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo A	Composición del agua de producción de petróleo.	65
Anexo B	Diseño de la celda fotoelectrolítica para macroelectrólisis.	69
Anexo C	Montaje de la celda.	72
Anexo D	Evolución del hidrógeno en agua de producción de petróleo.	72
Anexo E	Monitoreo del potencial del fotoánodo en las pruebas de macroelectrólisis.	73

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS SOBRE AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO UTILIZANDO FOTOÁNODOS DE TiO_2 /ACERO INOXIDABLE PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO. *

AUTORES: JIMÉNEZ CERRO, Shardaine Johana, LIZARAZO HURTADO, Libardo Andrés. **

PALABRAS CLAVE: Agua de producción, Electroquímica, Fotelectrólisis, Producción de hidrógeno, Semiconductor.

DESCRIPCIÓN: El hidrógeno es un combustible con el cual se puede generar energía eléctrica y su utilización podría satisfacer las necesidades en lugares remotos donde no existe interconexión eléctrica, como es el caso de algunos campos petroleros. En tales sitios, el hidrógeno se podría generar a través de un proceso electrolítico asistido con radiación solar a partir del agua de producción, un subproducto contaminante que se genera en grandes cantidades durante la extracción de petróleo.

En el presente trabajo se realizó un estudio de microelectrólisis para determinar los parámetros operacionales adecuados (potencial de trabajo, relación de áreas cátodo/ánodo y corriente de celda) que permiten obtener una alta producción de hidrógeno. Se utilizaron cátodos con diferentes geometrías (laminas y mallas) y superficies (acero inoxidable AISI 304 desnudo y niquelado), y ánodos recubiertos con TiO_2 bajo radiación de luz visible.

Con la implementación de un pulido por *sandblasting* se obtuvieron películas de TiO_2 estables sobre mallas de acero inoxidable para el ánodo. El uso de mallas y la electrodeposición de níquel en el cátodo condujeron a un aumento de la producción de hidrógeno. Además la relación de área cátodo/ánodo de 0,43 permitió controlar las densidades de corriente ($4,73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el cátodo y $2,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el ánodo) para simultáneamente asegurar la producción de hidrógeno y evitar la evolución de oxígeno.

*Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

Codirector: Mg. Julio Elías Pedraza Rosas

ABSTRACT

TÍTULO: STUDY OF MICROELECTROLYSIS ON PRODUCED WATER FROM OIL WELLS USING TiO₂/STAINLESS STEEL PHOTOANODES FOR HYDROGEN GENERATION.*

AUTORS: JIMÉNEZ CERRO, Shardaine Johana, LIZARAZO HURTADO, Libardo Andrés. **

KEY WORDS: Water production, Electrochemistry, photo-electrolysis, Hydrogen production, Semiconductor.

DESCRIPTION: Hydrogen is a fuel which can generate electrical energy and could be used to meet the needs in remote locations where there is no electrical interconnection, as is the case in some oilfield. In such sites, hydrogen could be generated by a solar assisted electrolytic process from produced water, a by-product pollutant which is generated in large quantities during oil extraction.

In this work, a micro-elctrolysis study was made to determine the appropriate operational parameters (working potential, cathode/anode area ratio and cell current) to obtain high production of hydrogen. There were used cathodes with different geometries (foils and meshes) and surfaces (stainless steel AISI 304 bare and nickelled) and TiO₂ coated anodes under visible light radiation.

With the implementation of a sandblasting polishing were obtained stable TiO₂ films on stainless steel mesh anode. The use of meshes and electrode-position of nickel in the cathode led to an increase in the production of hydrogen. Furthermore, the ratio area of cathode/anode of 0.43 allowed to control the current densities (4.73 mA.cm⁻² in the cathode and 2.05 mA.cm⁻² in the anode) to simultaneously ensure the hydrogen production and avoid the oxygen evolution

* Project of degree

** Faculty of Physical Chemistry Engineerings. School of Metallurgical Engineering and Material Science.

Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

Codirector: Mg. Julio Elías Pedraza Rosas

INTRODUCCIÓN

En cualquier industria es necesario el consumo de energía para la elaboración de productos o prestación de servicios. Esta necesidad es también evidente en los pozos petroleros, y en muchos casos en Colombia puede implicar un costo elevado puesto que buena parte de ellos están alejados de las ciudades y no cuentan con interconexión eléctrica. Para solucionar este problema se utilizan plantas autónomas que queman combustibles fósiles y generan energía eléctrica.

La utilización de combustibles fósiles implica un costo elevado y problemas de contaminación atmosférica (producción de CO₂ y gases invernadero). En este sentido resulta importante la búsqueda de fuentes alternativas de energía que sean ambientalmente amigables y económicamente rentables. El hidrógeno es uno de los combustibles con mayor potencial pues su combustión no genera contaminantes (únicamente se produce H₂O como subproducto) y tiene un poder calorífico de 120161 kJ/kg, casi tres veces mayor que el de la gasolina que es de 42260 KJ/Kg⁽¹⁵⁾.

En los pozos petroleros el hidrógeno puede ser obtenido por electrólisis a partir del agua asociada a la producción de petróleo. La existencia de agua de producción es inevitable; globalmente, con cada barril de petróleo se generan como mínimo tres barriles de agua. El exceso de agua representa un pasivo y su tratamiento de descontaminación genera significativos costos para las compañías productoras de petróleo y gas⁽²⁾.

Si bien la electrólisis del agua de producción permite simultáneamente producir hidrógeno (por reducción del agua) y descontaminar el agua (por oxidación de los contaminantes), la principal limitación para su implementación es su alto requerimiento energético. Esto puede verse reducido con la implementación de la fotoelectrólisis debido a que ante la exposición a la luz un material semiconductor

genera una fotocorriente que disminuye la corriente que debe ser aplicada externamente.

Dentro de los materiales considerados aptos para este tipo de procesos se encuentra el TiO_2 . Este semiconductor es económicamente asequible, presenta buenas propiedades fotocatalíticas, estabilidad química y alta fotosensibilidad⁽²³⁾.

Para que la electrólisis del agua sea un proceso económico y eficiente, el potencial de reducción de la celda electrolítica debe ser suficientemente bajo⁽¹⁷⁾. El voltaje requerido en la celda depende principalmente del sobrepotencial del hidrógeno y oxígeno, y de la resistencia electrolítica del electrolito usado. Se puede disminuir el sobrepotencial con el uso de un electrocatalizador apropiado, mientras que la resistencia del electrolito se puede disminuir adicionando sustancias que aumenten la conductividad de la solución. Se han obtenido resultados que demuestran que el níquel tiene un mejor desempeño como catalizador para la evolución de hidrógeno que otros materiales como el acero inoxidable o el platino⁽¹²⁾. Además la geometría del electrodo es también importante, estudios han demostrado que la utilización de electrodos tridimensionales (mallas) aumenta la generación de hidrógeno pues estos son promotores de turbulencia⁽³⁰⁾.

Teniendo en cuenta lo anterior, se propone utilizar como fotoánodo una malla de acero inoxidable recubierta de TiO_2 y como cátodo una malla de acero inoxidable niquelada, con agua de producción de petróleo como electrolito. La producción de hidrógeno en la celda fotoelectroquímica se llevará a cabo partiendo de condiciones de potencial y densidad de corriente obtenidas a partir de estudios microelectrolíticos.

Este trabajo es sólo el inicio de un macroproyecto que busca utilizar el agua de producción de los pozos petroleros para producir hidrógeno mediante la técnica de fotoelectrólisis, el cual podrá ser usado en celdas de combustible que abastecerán de energía eléctrica los lugares donde se está haciendo la extracción del petróleo. Todo lo anterior por supuesto “*in situ*” y con iluminación solar.

1. OBJETIVOS

1.1. GENERAL

Evaluar mediante pruebas electroquímicas la generación de hidrógeno por fotoelectrólisis a partir de agua producida durante la extracción de petróleo empleando películas semiconductoras de TiO_2 soportadas sobre mallas de acero inoxidable AISI 304.

1.2. ESPECÍFICOS

- ◆ Preparar fotoánodos estables depositando películas de TiO_2 sobre mallas de acero inoxidable por la técnica dip-coating.
- ◆ Mejorar el cátodo para lograr una mayor generación de hidrógeno.
- ◆ Determinar el potencial de los electrodos y la corriente de celda necesarios para la producción de hidrógeno en el sistema de estudio.
- ◆ Estimar el efecto de la distancia de separación entre los electrodos sobre la producción de hidrógeno.

2. MARCO CONCEPTUAL

Uno de los procesos más utilizados para descomponer el agua es el conocido como electrólisis empleando la energía eléctrica.

2.1. ELECTRÓLISIS

La circulación de corriente en el circuito de electrólisis se debe a la aplicación de un potencial entre dos electrodos que están inmersos en un electrolito, el electrodo con polaridad negativa se llama cátodo y, el que tiene polaridad positiva se llama ánodo. Por migración los iones cargados positivamente se mueven hacia el cátodo, y los que están cargados negativamente se mueven hacia el ánodo, donde ocurren las respectivas reacciones de reducción y oxidación⁽¹⁹⁾.

Las leyes relacionadas con la descomposición de líquidos por corriente eléctrica fueron enunciadas por Michael Faraday en 1834, las cuales son:

- La cantidad de electrolito descompuesto es proporcional a la cantidad de electricidad que está circulando.
- La masa de cualquier sustancia liberada por una determinada cantidad de electricidad es proporcional al peso equivalente químico de la sustancia.

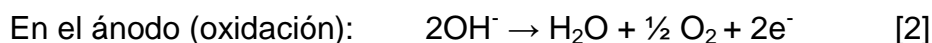
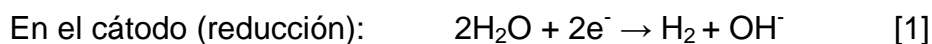
De las leyes de Faraday se puede ver que si se conocen la corriente aplicada, el tiempo de aplicación y el peso equivalente de una sustancia, se puede conocer teóricamente la masa de sustancia que se produce bajo esas condiciones.

2.1.1. Electrólisis del agua. El agua pura no es un electrolito puesto que no tiene gran cantidad de portadores libres de carga (solo 1×10^{-7} iones H^+ y 1×10^{-7} iones OH^- por litro), y con el fin que pueda convertirse en un conductor se debe disolver en ella una pequeña cantidad de ácido, álcali o una sal soluble. Mientras que el agua pura tiene una conductividad de 0,5 a 3 $\mu s/cm$ medida a $25^\circ C$ ⁽²⁵⁾, el agua de

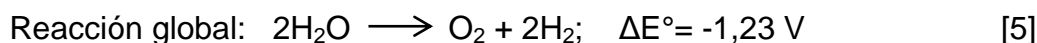
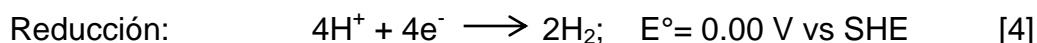
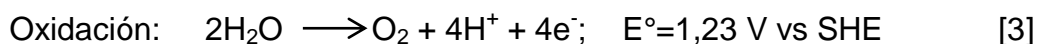
producción con la que se realizó este estudio tiene una conductividad de 131 $\mu\text{s}/\text{cm}$ medida a 25°C.

Con el paso continuo de la corriente, y con una diferencia de potencial de cerca de 1,23 V entre los dos electrodos sumergidos en la solución, un determinado volumen de hidrógeno es liberado en el cátodo, y en el ánodo es liberado un volumen de oxígeno igual a la mitad del que se libera en el cátodo.

Las reacciones que ocurren en medio básico son las siguientes:



Hay otro camino para la separación del agua pura, y este es el fotoelectroquímico (PEC, *por sus siglas en inglés*), el cual implica que los procesos de oxidación y reducción están separados en unas semireacciones de celdas. En las ecuaciones [3] y [4] se representan estas semireacciones con sus correspondientes potenciales de reducción estándar respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, *por sus siglas en inglés*).



La ecuación [5] representa la reacción global del proceso con su correspondiente diferencia de potencial. El valor negativo del ΔE° indica que la división del agua en oxígeno e hidrógeno gaseosos no es un proceso termodinámicamente espontáneo, para que la reacción tenga lugar se deben suministrar 1,23 V teóricamente⁽¹¹⁾.

La electrólisis del agua pura tiene un potencial teórico de 1,23 V, pero este potencial aumenta un poco si se tiene en cuenta que hay disipación de energía por

el carácter entrópico del sistema, así es como se define un nuevo potencial llamado potencial termoneutral que tiene un valor de 1,48 V⁽²¹⁾.

En la división fotoelectroquímica del agua se usa como electrodo positivo un fotoánodo que está compuesto o recubierto de un material semiconductor, por esto es importante conocer sus características y propiedades.

2.2. SEMICONDUCTORES

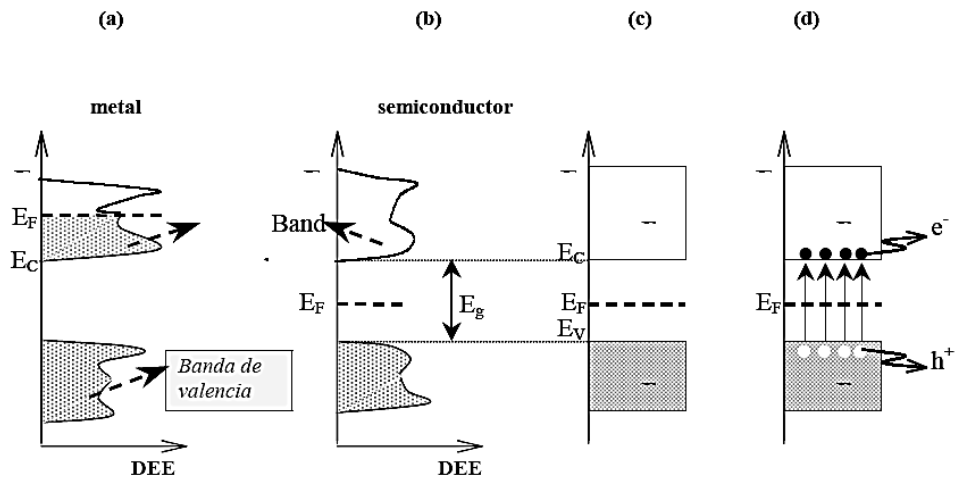
2.2.1. Estructura electrónica de semiconductores. Un semiconductor básicamente es un material en el cual su conductividad eléctrica cambia dependiendo de diferentes factores, ejemplo; el campo eléctrico o magnético aplicado, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre⁽²⁹⁾. Para efectos de este proyecto se tratarán algunas propiedades de estos materiales como lo son la capacidad de generar pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en su superficie.

2.2.2. Estructura de bandas. Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como ocurre en la mayoría de los sólidos, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos es tan pequeña que, se puede considerar que estos niveles de energía forman bandas continuas y no niveles energéticos individuales como ocurre en átomos aislados⁽⁷⁾. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independientemente del número de átomos en la red, se crean ciertas zonas “prohibidas” donde los electrones no pueden existir.

La banda de mayor energía se denomina banda de conducción, la de menor energía se denomina banda de valencia y lo que se encuentra en el medio es la

banda “prohibida”. La teoría de bandas dice que en el estado fundamental, es decir en el estado de menor energía y mayor estabilidad, y a 0 K los electrones ocupan ordenadamente estos estados electrónicos hasta un cierto valor de energía E_f , quedando los estados electrónicos con mayor energía que E_f desocupados. E_f es la energía de Fermi. La posición relativa de la energía de Fermi respecto de las bandas de valencia y conducción es lo que distingue a un material conductor de uno semiconductor o un aislante, como se muestra en la Ilustración 1.

Ilustración 1. Esquema de la configuración electrónica según la teoría de bandas para a) un metal a 0 K, b) un semiconductor a 0 K, c) esquema simplificado para un semiconductor a 0 K y d) esquema simplificado para un semiconductor a temperatura superior a 0 K



Fuente: CANDAL Roberto, COLÓN, GELOVER, VIGIL, JIMENEZ GONZÁLES Y BLESA Semiconductores con actividad fotocatalítica. Chile: Universidad de Buenos Aires, 2004.

En la Ilustración 1 se puede apreciar que para un conductor (típicamente un material metálico) el nivel de la energía de Fermi cae dentro de la banda de conducción así que como esta banda está semillena (o semi-vacía) los electrones pueden viajar libremente por ella, en cambio para un material semiconductor o aislante el nivel de energía de Fermi cae en la zona de energía prohibida por lo que es necesario un estímulo. La diferencia entre un semiconductor y un aislante

es que la brecha energética que se debe superar para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es mucho mayor para un aislante.

2.2.3. TiO₂ como semiconductor. Las películas de TiO₂ fijadas sobre sustratos inertes se usan como fotocatalizadores en procesos para el tratamiento de aguas y gases y en la fotoelectrólisis. Los métodos para preparar películas de TiO₂ se pueden clasificar en dos grandes grupos, los que usan suspensiones en fase líquida y los que usan una fase vapor para el transporte del material a depositar. En este trabajo se seleccionó el de fase líquida por el método sol-gel.

Suspensiones de TiO₂ preparadas por el método sol-gel: en este caso las partículas de TiO₂ se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio. El proceso de formación de las películas involucra las siguientes etapas:

1. Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales
2. Condensación por formación de uniones =Ti-O-Ti= con pérdida de agua
3. Condensación cruzada con formación de polímeros
4. Gelificación con formación de una estructura tridimensional
5. Deshidratación y densificación por calentamiento.

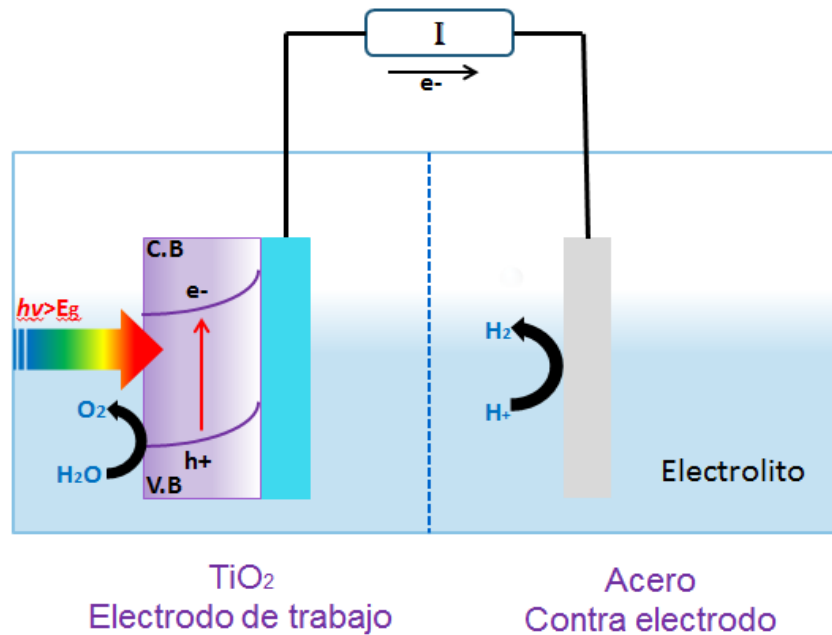
A partir de los soles particulados se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuando hay poca repulsión entre las partículas, la agregación es menor, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas ⁽¹⁰⁾.

Una vez que se obtiene un sol estable es necesario aplicarlo sobre la superficie del sustrato. Existen varios métodos que permiten hacer este paso de manera controlada, es decir, regulando el espesor de la película depositada entre los cuales están: *spray-coating*, *flow-coating*, *spin-coating*, *capillary-coating*, *roll-coating* y *dip-coating* ⁽⁶⁾. El método *dip-coating* es uno de los que presentan los mejores resultados.

2.3. FOTOELECTRÓLISIS

La fotoelectrólisis es un proceso similar al de la electrólisis; en éste se utiliza un semiconductor como ánodo y además se aplica un campo eléctrico con el fin de separar espacialmente los portadores de cargas fotogenerados por el semiconductor (y así evitar la recombinación de estos), de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en el otro electrodo⁽⁵⁾; esto se aprecia mejor en la Ilustración 2.

Ilustración 2. Esquema de una celda fotoelectrolítica con división utilizando ánodo de TiO₂.



Fuente: MAEDAA, Kazuhiko. photocatalytic water splitting using semiconductor particles:History and recent developments. Photochemistry Reviews. Japam: Published by Elsevier, Vol.12, (2011), pp. 237-268 ref. ⁽¹⁸⁾, Modificado

El principal objetivo de la fotoelectrólisis es proveer un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interface semiconductor/electrolito y de esta manera hacer que la reacción de reducción que generalmente es la que controla el proceso ocurra con mayor velocidad

2.3.1. Agua de producción de petróleo como electrolito. El agua de producción es una solución que se obtiene con la extracción de petróleo, y tiene mucho potencial para la producción de hidrógeno por la vía fotoelectrolítica pues contiene disueltas sustancias tales como cloruros, sulfuros, sulfatos, y nitratos que aumentan su conductividad (respecto a la del agua pura). Por otra parte contiene gran cantidad de fenoles e hidrocarburos poliaromáticos que pueden actuar como agentes de sacrificio ⁽¹³⁾. Además, el agua de producción del Campo Castilla (Ubicado en el Meta) es una de las aguas más claras que se conocen en Colombia y por esto se pensó inicialmente en usarla para el proceso fotoelectrolítico pues permite la iluminación directa del fotoánodo

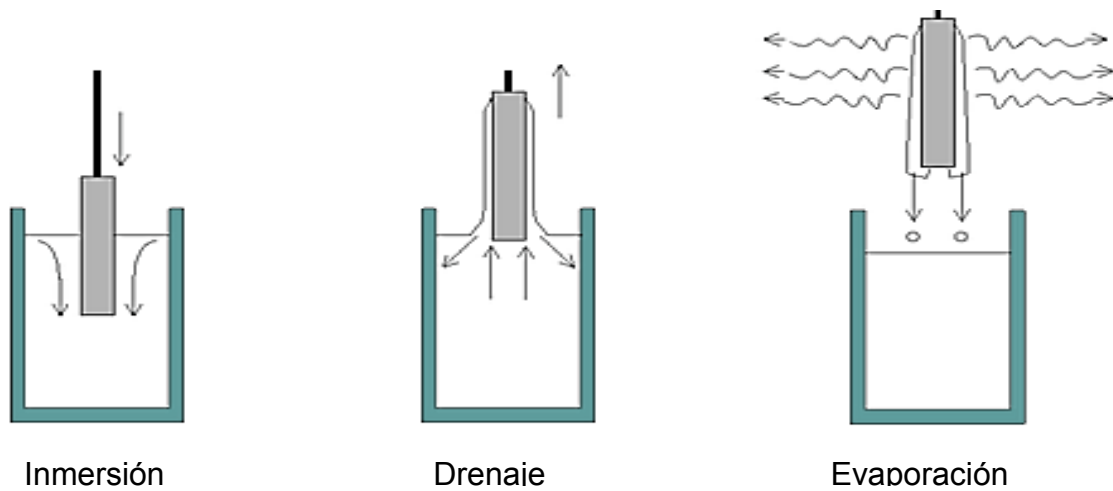
2.4. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

2.4.1. *Sandblasting*. Una buena preparación de la superficie garantiza el éxito en la protección de una estructura o elemento metálico. El buen desempeño de un recubrimiento depende en buena medida de una correcta preparación de la superficie a recubrir. Así que para que una película se adhiera completamente a la superficie sólo se consigue mediante una preparación adecuada del sustrato.

El proceso *sandblasting* consiste en una limpieza con chorro abrasivo de arena utilizando un compresor, una tolva, mangueras, boquillas y acoples ⁽²⁸⁾. La rugosidad es generada por la sílice tamizada que se aplica a presión mejorando así la adherencia en el acero.

2.4.2. Método *dip-coating*. Para la aplicación de este método se debe sumergir el sustrato en el sol, manteniéndolo inmerso un tiempo determinado, y luego se extrae a una velocidad controlada. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue en el sustrato y otra que vuelve al baño ⁽⁹⁾. Estas etapas de muestran en la Ilustración 3.

Ilustración 3. Etapas del proceso *dip-coating*



Fuente: Disponible en: < <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm> > referencia ⁽²⁷⁾, Modificado

2.5. PREPARACIÓN DEL CÁTODO

Uno de los retos para la comercialización de la tecnología es la utilización de un cátodo de bajo costo y altamente eficiente. El acero inoxidable es relativamente barato, y cátodos hechos de este material con altas áreas superficiales específicas pueden lograr un rendimiento similar al de los cátodos de carbono con catalizador de platino. Cátodos de malla de acero proporcionan áreas superficiales bastante mayores que los electrodos de placa plana. Pruebas de voltamperometría cíclica para determinar su tamaño mostraron que el área de la superficie electroquímicamente activa de la malla podría ser tres veces mayor que la de una hoja plana. Con los estudios reportados en la referencia ⁽¹⁶⁾, se ha demostrado que la malla es una buena opción para el desarrollo de sistemas de menor costo y para la producción de hidrógeno.

En un estudio sobre la producción de hidrógeno ⁽³⁰⁾ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante la electrólisis del agua, a diferentes densidades de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) se analizaron

dos diferentes electrocatalizadores en el cátodo (Ni, Pt y Mo). La diferencia de los electrocatalizadores fue dada por la composición del níquel (54,4% y 74,4%), que representó un cambio en la estructura de las fases superficiales del electrodo, el mayor contenido de níquel influye en una mayor producción de hidrógeno. Se alcanzaron aumentos cercanos al 30% en la producción de hidrógeno.

2.6. MÉTODOS DE ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS

De todos los métodos electroquímicos disponibles para el estudio de los procesos de electrólisis, los métodos de barrido de potencial son probablemente los más ampliamente usados. Estos consisten en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo continuamente variable en el tiempo. Esto resulta en la aparición, en primer lugar, de reacciones de oxidación o reducción de especies electroactivas en solución (reacciones de Faraday), posiblemente por la adsorción de especies según el potencial; y en segundo lugar, de una corriente capacitiva debido a la carga de la doble capa. Su principal uso ha sido para diagnosticar los mecanismos de las reacciones electroquímicas, por la identificación de las especies presentes en la solución y para el análisis semicuantitativo de las velocidades de reacción ⁽³⁾.

2.6.1. Voltamperometría de barrido lineal. Es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción del analito son registradas como señal en forma de un pico, a un potencial en el cual la especie comienza a oxidarse o a reducirse.

Las actuales celdas electroquímicas para estudios de microelectrólisis constan de tres electrodos sumergidos en una solución que contiene el analito, y un exceso de electrolito no reactivo (el electrolito soporte) ⁽¹⁾. Uno de los microelectrodos es el electrodo de trabajo cuyo potencial variará con el tiempo, y será el más polarizado. El segundo es un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante. El

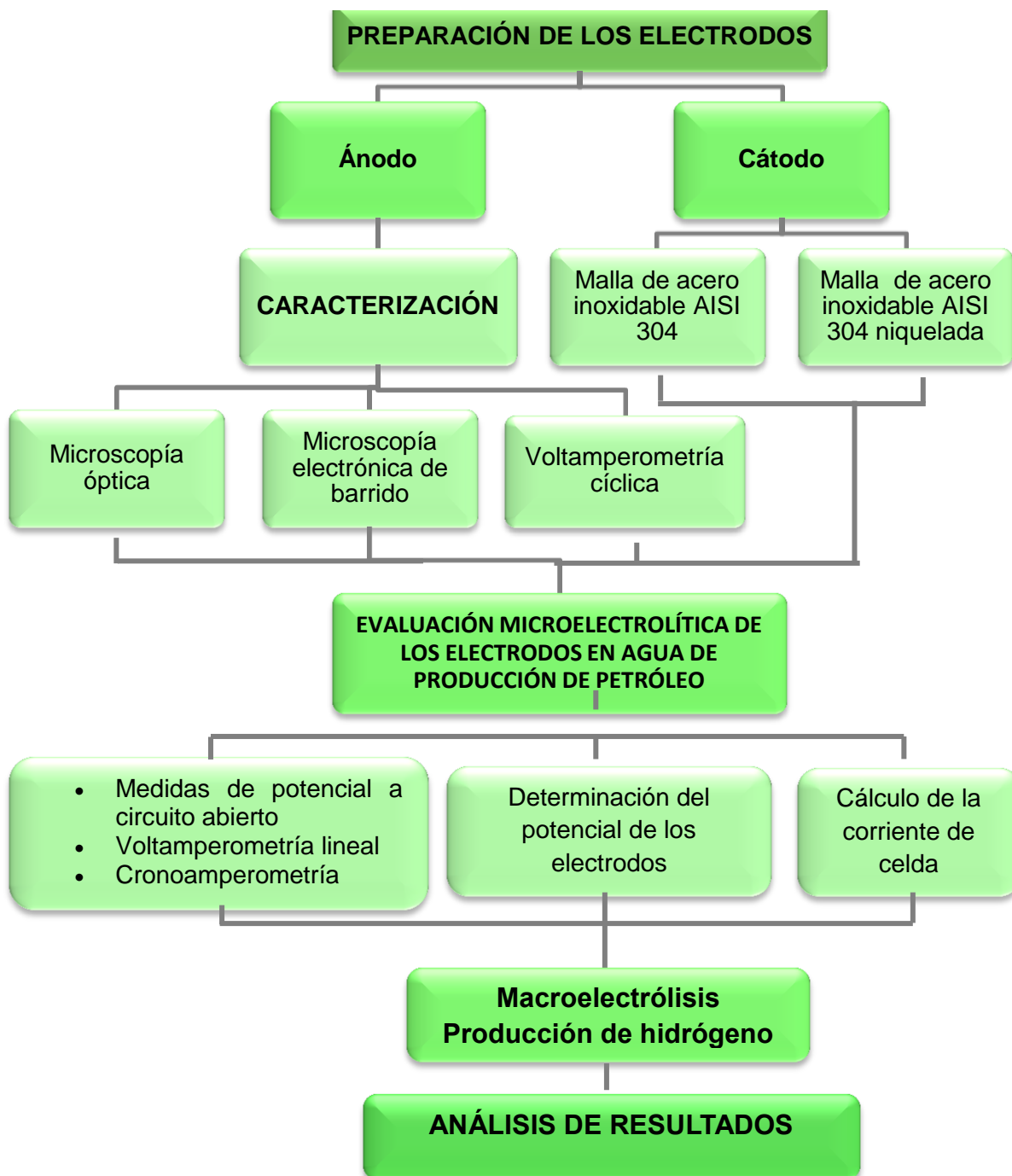
tercero es un electrodo auxiliar (normalmente una espiral de platino) que sirve para conducir la electricidad desde la fuente al microelectrodo.

2.6.2. Cronoamperometría. El estudio de la variación de la respuesta de corriente con respecto al tiempo bajo control potencioestático es la Cronoamperometría. El paso de corriente resultante de la aplicación de un escalón de potencial que va desde un potencial donde no hay reacción en el electrodo hasta uno correspondiente a la corriente limitada por transporte de masa se ha calculado para el sistema simple ($O + ne^- \rightarrow R$), donde sólo O o sólo R está presente inicialmente. Esta corriente es la corriente faradaica, I_f , ya que sólo se debe a un proceso de electrodo faradaico (solo transferencia de electrones)⁽³⁾.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se desarrolló con base en el esquema mostrado en la Ilustración 4.

Ilustración 4. Metodología empleada para el desarrollo del proyecto

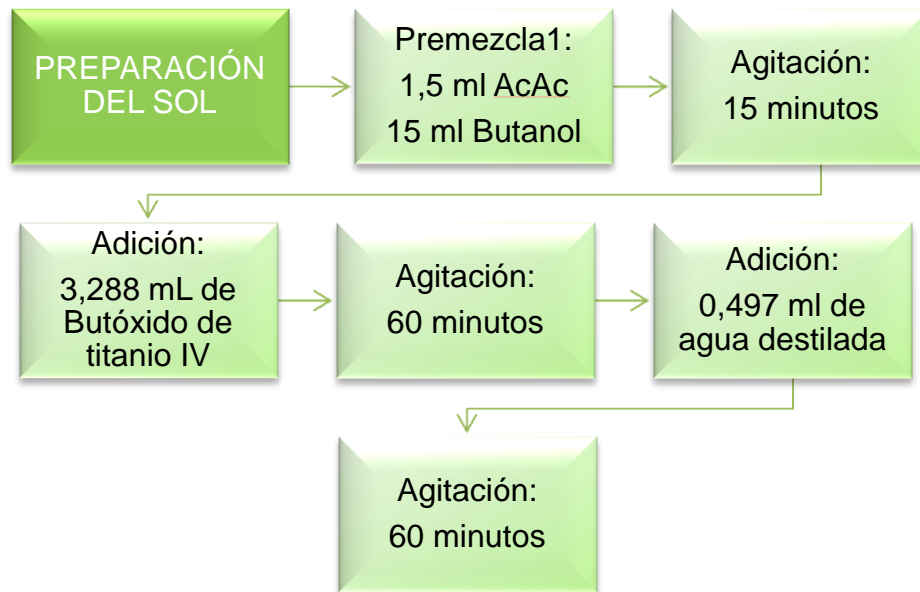


Fuente: Autores

3.1. ELABORACIÓN DE LOS ELECTRODOS

3.1.1. Preparación del sol de TiO₂. Para la obtención del sol de TiO₂ se siguió la metodología de un trabajo de investigación reportado en la literatura ⁽²³⁾.mostrada en la Ilustración 5 y se hizo con agitación a 600 rpm y temperatura ambiente

Ilustración 5. Preparación del sol de TiO₂



Fuente: Autores

3.1.2. Fabricación del fotoánodo. Se utilizaron sustratos tridimensionales estructurados (malla) de acero inoxidable AISI 304 pulidos con chorro de arena (*sandblasting*) con dimensiones de 3 x 2 cm.

El pulido con *sandblasting* se realizó con arena de granulometría pasante de la malla *Tyler* 150, con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie y de esta manera mejorar la adhesión de la película de óxido de titanio al sustrato, además de incrementar el área expuesta a la radiación lumínica.

Posterior al pulido con arena se realizaron limpiezas en un baño ultrasónico con etanol y acetona por quince min cada una, con el fin de dejar la superficie libre de

impurezas y que éstas no interfirieran con la deposición de la capa de semiconductor. La inmersión del sustrato en el sol de TiO_2 se realizó a una velocidad de $3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, y se dejó un tiempo de secado a temperatura ambiente de 20 min entre cada capa.

3.1.3. Tratamiento térmico del fotoánodo. Finalmente los fotoánodos fueron llevados a una mufla aumentando la temperatura a una velocidad de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta llegar a 110°C con un sostenimiento de 1 hora, luego con la misma velocidad se llevó a 400°C y se dejó a esta temperatura por 1 hora más. Luego se dejaron enfriar con la mufla apagada. Todo con el fin de evitar un choque térmico que pudiera agrietar el material.

3.1.4. Fabricación del cátodo. Éste se fabricó utilizando un sustrato tridimensional estructurado de acero inoxidable AISI 304 con dimensiones idénticas a las del fotoánodo. Una vez recortada la malla, se lavaba previamente con etanol y acetona, para luego hacerle un recubrimiento de níquel. El niquelado se efectuó en la empresa Niquelados Moreno S.A.

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA PELÍCULA DE TiO_2

En primera instancia se observaron los fotoánodos con un microscopio óptico OLYMPUS U-AN360-3 para comprobar que se tenían las capas de TiO_2 sobre el sustrato y si había alguna clase de desprendimiento del recubrimiento. Posteriormente se hizo microscopía electrónica de barrido a los fotoánodos para observar la morfología del recubrimiento en un equipo QUANTA FEG 650.

3.3. DETERMINACIÓN DEL ÁREA ELECTROACTIVA DE LOS ELECTRODOS

Para la determinación del área electroactiva de los electrodos se realizaron una serie de ensayos de voltamperometría cíclica, partiendo del OCP a diferentes velocidades de barrido en una solución desaireada (por agitación y burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos) de 0.025 M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (especie electroactiva) y 0.5M Na_2SO_4 como electrolito soporte.

3.4. EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LOS ELECTRODOS EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato GAMRY 600 con una barra de grafito de alta pureza como contraelectrodo, un electrodo estándar de Calomel saturado (SCE, *por sus siglas en inglés*) como electrodo de referencia y electrodos recubiertos con TiO_2 y con níquel como electrodos de trabajo. La solución de trabajo fue agua de producción de petróleo desaireada por agitación y burbujeo de nitrógeno. En la Tabla 1 se presentan las principales características y las concentraciones de los compuestos más importantes del agua de producción de petróleo. La composición completa del agua de producción se puede encontrar en el Anexo A.

Se fabricó un gran número de electrodos de trabajo, y para cada prueba se usó uno nuevo con el fin de garantizar que las reacciones ocurrieran sobre una superficie sin alterar, la iluminación se hizo con una lámpara Philips de 150 W de potencia con filtro de luz visible, para que solo llegara la componente visible de la luz al fotoánodo. A continuación se describen los parámetros usados para cada técnica electroquímica.

3.4.1. Voltamperometría lineal. Se hicieron barridos lineales de potencial (positivos para el caso de los fotoánodos y negativos para el caso de los cátodos

de níquel) iniciando del potencial a circuito abierto con el fin de determinar los valores de potencial a los cuales se producía la evolución del medio.

3.4.2. Cronoamperometría. Una vez seleccionados los potenciales de trabajo de los electrodos se impuso un potencial fijo contra el electrodo de referencia, partiendo del OCP con el fin de determinar la densidad de corriente que alcanza el sistema bajo condiciones de agitación e iluminación fijas.

ANÁLISIS DE LABORATORIO		
Análisis fisicoquímicos		
Grasas y aceites - hidrocarburos	µg/L	2,89
Sólidos suspendidos	µg/L	<5.00
Cloruros	µg/L	105,00
Sulfatos	µg SO ₄ /L	9,12
Porcentaje de sodio posible	%	92,34
Salinidad efectiva	meq/L	3,62
Alcalinidad total	µg CaCO ₃ /L	65,80
Conductividad	µS/cm/°C	131/25.0

Tabla 1. Principales características del agua de producción de petróleo usada como solución de trabajo.

3.4.3. Potencial a circuito abierto (OCP) con y sin iluminación. Se empezó a hacer la medición del OCP hasta que el valor se estabilizara, luego se encendió la lámpara y se registró el tiempo de caída hasta que se estabilizara nuevamente. En seguida, se apagó la lámpara por un tiempo igual al tiempo de caída, y se repitió el proceso dos veces más.

3.5. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON FOTOÁNODOS DE TiO₂ Y CÁTODOS NIQUELADOS A PARTIR DE AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO

Con el fin de determinar la producción de hidrógeno se llevaron a cabo algunos ensayos de macroelectrólisis, es decir, gran conversión de sustancia con las condiciones determinadas en los ensayos de microelectrólisis.

3.5.1. Diseño y montaje de la celda fotoelectrolítica. Para este fin se diseñó una celda rectangular de acrílico con dimensiones de 10x4x7 cm, con un volumen nominal de 280 mL; La cual cuenta con una separación removible que la divide en dos celdas unitarias. Dicha separación es un marco de acrílico al cual, si se requiere, se le puede ajustar una membrana de intercambio iónico de dimensiones de 4x6 cm. Cada uno de los compartimentos cuenta en la tapa con 2 orificios de 0,5 cm de diámetro, uno para que ingrese el cable de la conexión eléctrica y otro para que salga el gas producido (si se llega a producir gas en el ánodo). Además en el compartimento del ánodo se tiene un agujero extra donde se introduce el electrodo de referencia para monitorear el potencial del fotoánodo. También cuenta con un sistema de piezas móviles que permiten modificar la distancia entre los electrodos. Para más detalles ver el Anexo B.

3.5.2. Efecto de la distancia de separación de los electrodos. Con el fin de determinar el efecto de la distancia de separación de los electrodos en la producción de hidrógeno se llevó a cabo una serie de experimentos en la celda de macroelectrólisis.

Se trabajó con distancias entre electrodos de 0.5, 1 y 2 cm, manteniendo en todos los casos la corriente de celda calculada para el proceso. En cada experimento se aumentaba el potencial hasta alcanzar dicha corriente y en ese momento se daba inicio a la prueba.

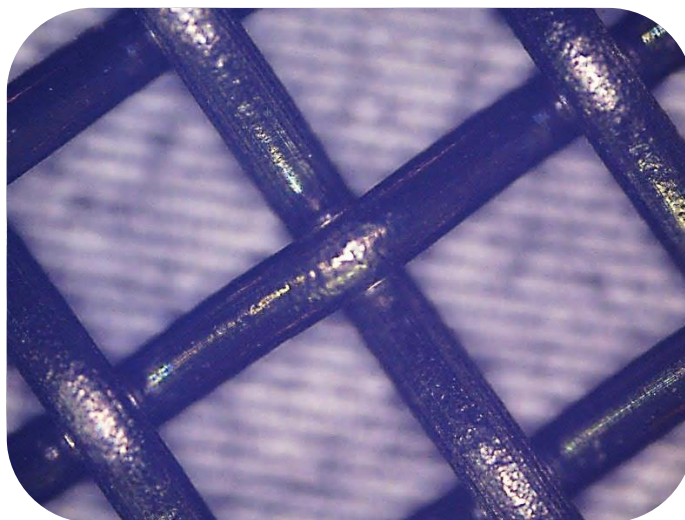
3.5.3. Medición del potencial del fotoánodo a través del tiempo. En cada prueba experimental se realizaba el monitoreo del potencial del fotoánodo usando un multímetro y un electrodo estándar de Calomel saturado, con el fin de comprobar que se obtenían las condiciones de trabajo seleccionadas y para vigilar que no se llegara a potenciales donde se produjera oxígeno.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE FOTOÁNODOS DE TiO₂

Una de las etapas más importantes de esta investigación fue lograr que la película semiconductor se mantuviera adherida al sustrato una vez terminado el proceso de elaboración de los fotoánodos y durante el desarrollo de los pruebas. En una primera etapa se trabajó con mallas de acero inoxidable de uniones móviles y de superficie lisa (sin *sandblasting*). Estos sustratos a diferencia de los de tipo bidimensional (con los que ya se han adelantado otros trabajos) tienen la particularidad de estar compuestos por múltiples alambres entrecruzados y cuyas uniones son móviles, como se ve en la Ilustración 6. Esta configuración imposibilita realizar un pulido eficaz de la superficie con métodos convencionales, además de hacer que el recubrimiento sea susceptible a desprendimientos por vibraciones durante el sinterizado y manipulación del electrodo durante las pruebas experimentales.

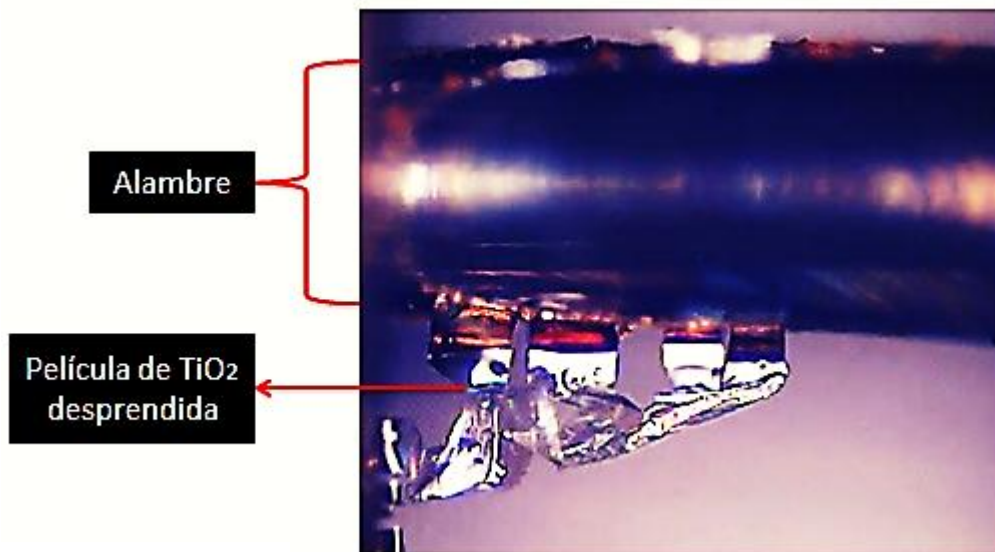
Ilustración 6. Intersección de dos alambres en una malla de uniones móviles



Fuente: Autores

Como resultado de trabajar con estas mallas de superficie lisa se observó que se presentaba un desprendimiento de la película una vez sinterizada. En la Ilustración 7 se puede apreciar el desprendimiento de la película de TiO_2 sinterizada sobre una malla de acero AISI 304 sin pulir, vista a 100 aumentos en un microscopio óptico OLYMPUS.

Ilustración 7. Micrografía a 100x de una película de TiO_2 sobre una malla de acero AISI 304 sin pulir

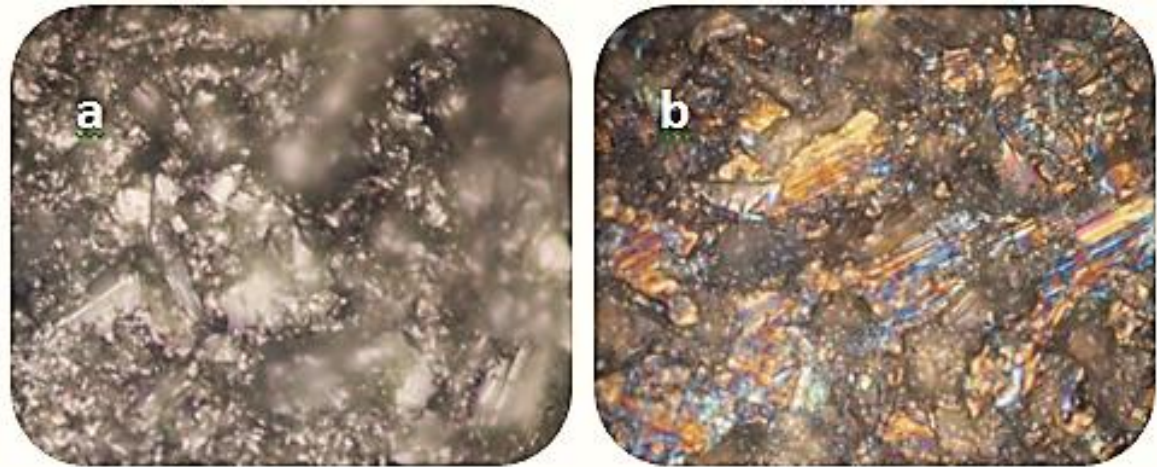


Fuente: Autores

Por esto se decidió cambiar a sustratos de malla rígida tipo *cold rolled*, la cual tiene uniones fijas y se implementó un pulido con chorro de arena (*sandblasting*) para generar mayor rugosidad. Como resultado de esto la nueva película depositada adquirió una adherencia mucho mayor y se evitó el desprendimiento del semiconductor, como se pudo observar con la ayuda de un microscopio óptico, que al hacer un barrido a lo largo del electrodo, no se detectaron desprendimientos del recubrimiento como en el primer caso.

La Ilustración 8 es una vista comparativa bajo el microscopio óptico de un sustrato sin recubrimiento (izquierda), y un sustrato con dos capas de TiO_2 (derecha). Los colores de la imagen de la derecha son característicos de las películas de TiO_2 y evidencian la correcta deposición de la película semiconductor.

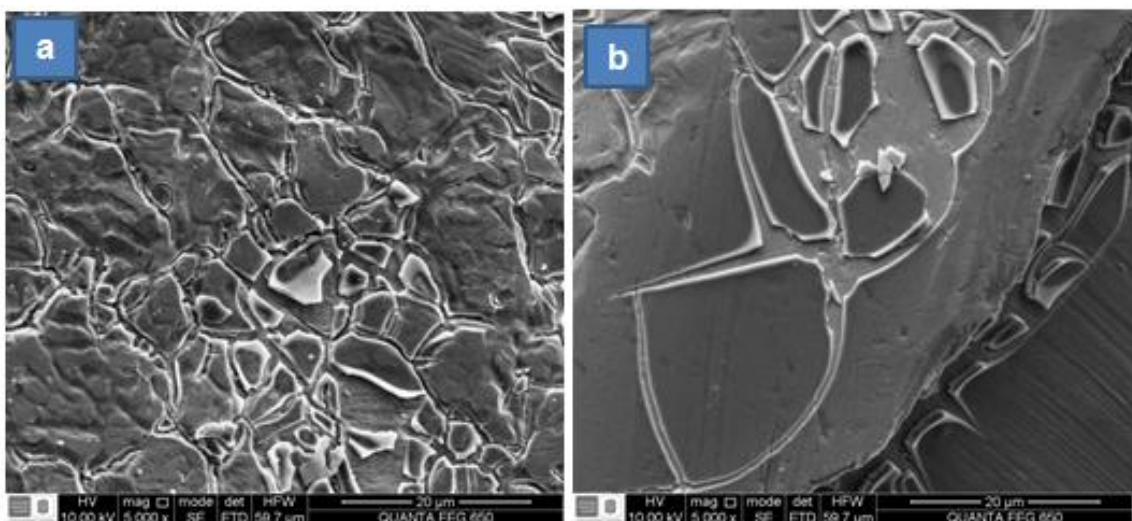
Ilustración 8. Micrografías a 400x de un sustrato de acero AISI 304 a) sin recubrimiento y b) con doble capa de TiO₂



Fuente: Autores

Debido a que se trabajó con dos capas de TiO₂ y además se introdujo un método de pulido, se hizo un estudio en el microscopio electrónico de barrido con el fin de observar la morfología de los depósitos obtenidos sobre estos sustratos. La Ilustración 9 es una comparación de dos micrografías de SEM en la que se ve la morfología del depósito con diferentes números de capas.

Ilustración 9. Micrografías de SEM de un sustrato de acero sin *sandblasting* con a) una capa y b) dos capas de TiO₂

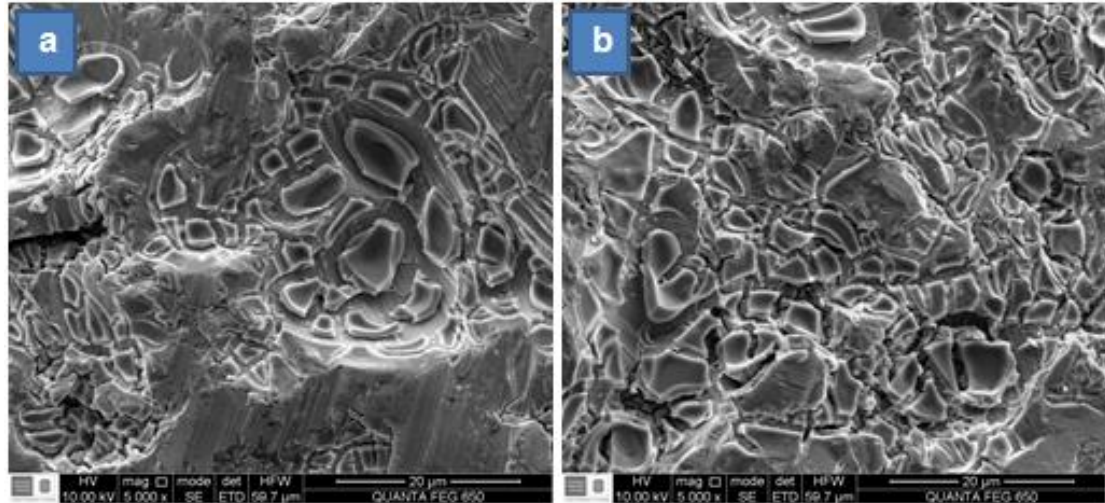


Fuente: Autores

Se puede ver que con una capa de TiO_2 existen muchos lugares donde el acero está descubierto y puede reaccionar con el medio (Ilustración 9a). La Ilustración 9b está bajo la misma magnificación y muestra que en ciertas zonas del electrodo los trozos de recubrimiento pueden ser de mayor tamaño y que además no hay tantos lugares donde el acero este descubierto pero ahora estos son de mayor tamaño, la situación mostrada en la Ilustración 9b no es recomendable pues bajo ciertas circunstancias propias del proceso (como agitación de la solución o manipulación de los electrodos) puede presentarse la caída del material semiconductor, y si esto sucede es mejor que se caigan trozos pequeños y no grandes regiones de película.

La Ilustración 10 permite comparar dos recubrimientos similares a los de la Ilustración 9 pero depositados sobre sustratos de acero AISI 304 pulidos por chorro de arena (*sandblasting*). Para una capa de TiO_2 (Ilustración 10a) se puede ver que los trozos de recubrimiento son más pequeños que los obtenidos sobre sustratos lisos sin pulimento por *sandblasting* (Ilustración 9), esto debido a la rugosidad característica que genera el impacto de los granos de arena sobre la superficie del acero. El beneficio que se obtiene al depositar una segunda capa de TiO_2 en esta clase de sustratos, es que esta cubre en gran medida las zonas de acero descubierto que deja la primera capa, lo cual se observa en la Ilustración 10b. otra ventaja de tener trozos de recubrimiento más pequeños es que el área fotoactiva expuesta a la radiación lumínica es mucho mayor que en el caso de la Ilustración 9b.

Ilustración 10. Micrografías de SEM a 5000x para sustratos de acero con sandblasting y con a) una y b) dos capas de TiO₂

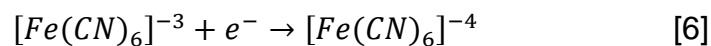


Fuente: Autores

4.1.1. Medición de área electroactiva. En electrodos tridimensionales estructurados y con recubrimiento, es difícil llevar a cabo la medición directa del parámetro de área efectiva; por lo que se requieren técnicas especializadas para determinar dicho parámetro.

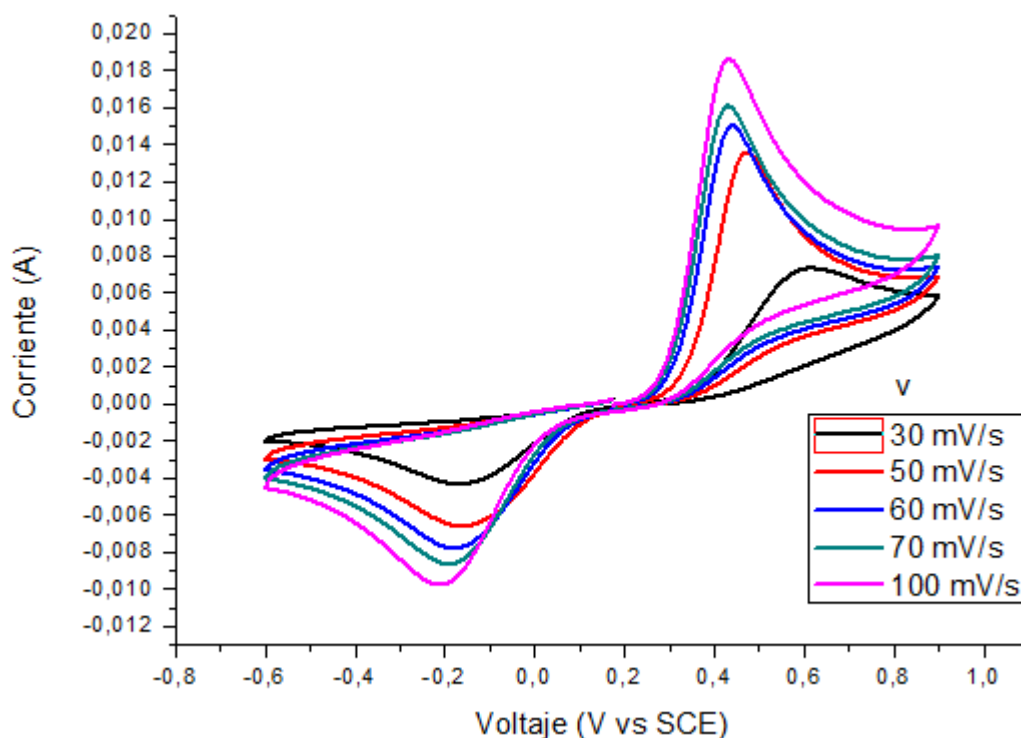
Una de estas técnicas es la medición del área efectiva, a través de la medición de corriente, durante un experimento de microelectrólisis. Esta metodología consiste, en estudiar la respuesta corriente-tiempo en el electrocatalizador empleado, de un sistema modelo bien estudiado (se requiere conocer todos los parámetros físicos y químicos de dicho sistema) ⁽²⁶⁾. Una vez que se obtienen los resultados de dichas técnicas, estos se ajustan a las ecuaciones características de la técnica seleccionada, y se obtiene el área activa.

En este trabajo se decidió utilizar la técnica de Voltamperometría cíclica (VC) en un sistema modelo de la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro y cuya estequiometría está descrita por la ecuación [6].



Para esta técnica se usaron trozos de malla con dimensiones de 2 por 2 centímetros, unos recubiertos con TiO_2 y otros con níquel. Se realizó un estudio voltamperométrico en una solución con 0.025 M de ferrocianuro de potasio y 0.5 M de sulfato de sodio, la voltamperometría cíclica inicia el barrido de potencial a partir de OCP hacia valores negativos y llega hasta -600 mV donde se invierte y llega posteriormente a un valor de 900 mV. La Ilustración 11 muestra una serie de voltamperogramas obtenidos sobre un fotoánodo de TiO_2 a diferentes velocidades de barrido.

Ilustración 11. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un fotoánodo de TiO_2 a 25°C y diferentes velocidades de barrido.



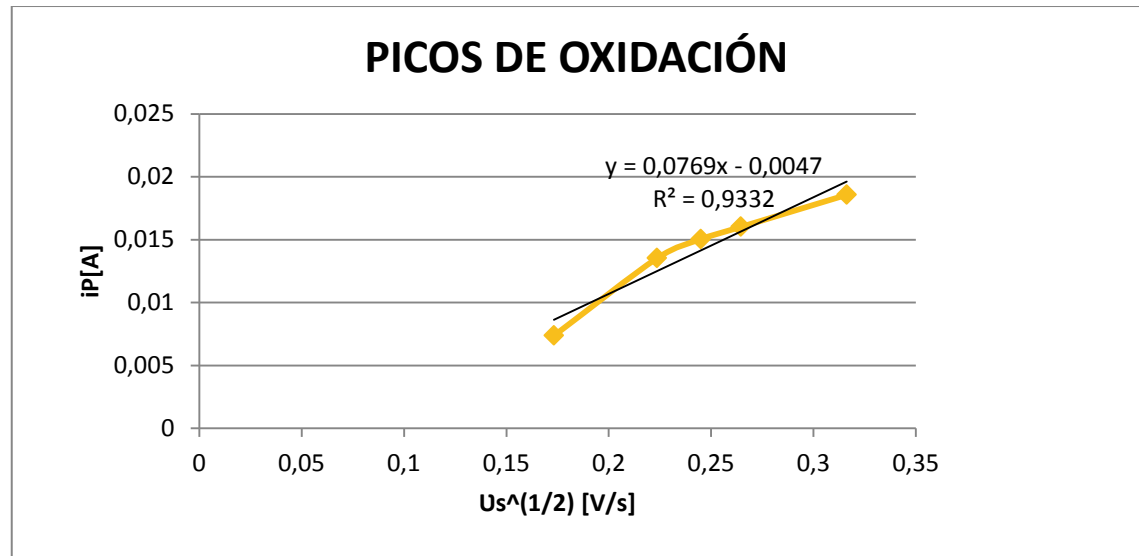
Para el voltamperograma obtenido a una velocidad de barrido de 30 mV/s se ve un pico en -169 mV que representa la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} , posteriormente el Fe^{+2} producido se oxida a un potencial de 615 mV contra el electrodo de referencia. Algo similar ocurre con las demás velocidades de barrido.

A partir de estos voltamperogramas es posible obtener de manera experimental la corriente de pico (corriente máxima en la dirección de oxidación y/o reducción). La ecuación de *Randles-Sevick* (Ecuación 7), relaciona la corriente de pico con el área efectiva del electrodo y la velocidad de barrido, de donde se obtiene a partir de la solución de las ecuaciones de la segunda ley de Fick, para voltamperometría cíclica ⁽²⁶⁾.

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_i^{1/2} C^\infty v_s^{1/2} \quad [7]$$

Donde i_p , es la corriente de pico en Amperios (A), T es la temperatura en K, R es la constante de los gases ideales, A es el área efectiva del fotoánodo en cm^2 , v_s es la velocidad de barrido a la que se lleva a cabo los voltamperogramas, en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, D_i es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ y C^∞ corresponde a la concentración de la especie electroactiva en $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Cabe señalar que, debido a que el sistema modelo utilizado (ecuación [6]), ha sido bien estudiado, los parámetros n (electrones intercambiados) y D_i (coeficiente de difusión) son conocidos. Entonces, de la pendiente obtenida a partir de una gráfica i_p vs. $v_s^{1/2}$ (Ilustración 12), es posible conocer el área efectiva de la malla recubierta con TiO_2 pues el único parámetro desconocido es el área del electrodo.

Ilustración 12. Correlación lineal de la corriente de pico vs. La velocidad de barrido obtenida a partir de los experimentos de voltamperometría cíclica mostrados en la Ilustración 11



Todo lo anterior también puede realizarse sobre una malla niquelada.

Aplicando esta técnica se obtuvo que un recorte de malla de acero AISI 304 con *sandblasting* y dimensiones de 2 x 2 cm recubierto con dos capas de TiO_2 tiene un área electroactiva de $3,4909 \text{ cm}^2$, y que un trozo de malla de idénticas dimensiones con recubrimiento de níquel tiene un área electroactiva de $2,9076 \text{ cm}^2$.

4.2. EVALUACIÓN MICROELECTROLÍTICA DE LOS ELECTRODOS EN AGUA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO

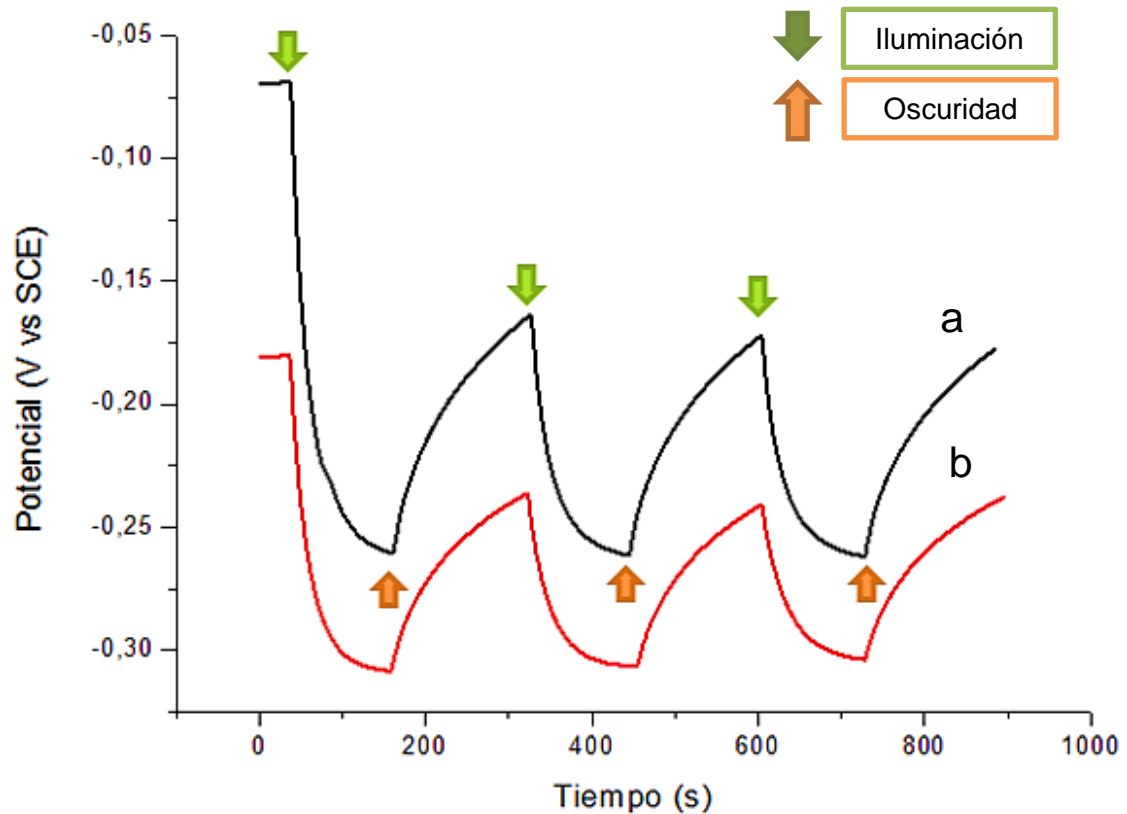
4.2.1. Fotoactividad de las películas de TiO_2 . El potencial a circuito abierto OCP (*por sus siglas en inglés*) es una medida sin un flujo neto de corriente a través del circuito externo de una celda electroquímica. De esta manera, el OCP es una medida efectiva y sensible para registrar los fenómenos espontáneos que

ocurren a corriente cero ⁽²⁰⁾. Las mediciones de OCP son también útiles para registrar la condición energética de la interface electrodo-electrolito.

Con el fin de comprobar el carácter fotoactivo de las películas de TiO₂ se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto con y sin iluminación. La Ilustración 13 muestra la evolución del OCP para una doble capa de TiO₂ sobre acero AISI 304 pulido con *sandblasting* (Ilustración 13a) y sobre acero AISI 304 sin pulir (Ilustración 13b), cuando una lámpara de luz visible es encendida y apagada. Las flechas de color verde indican el encendido de la lámpara y las de color naranja indican el momento en que se apagó la lámpara.

Cuando se ilumina una película de TiO₂, la actividad fotocatalítica de este material promueve la generación de pares electrón-hueco que son portadores de carga, esto hace que la energía de la interface conductor electrónico-conductor iónico cambie y se presente la caída del valor del OCP. Si se mantiene la iluminación el tiempo suficiente el sistema se estabilizará en un nuevo potencial, cuando se suspende la iluminación el sistema tiende a volver a la condición de energía inicial; pero el valor del OCP no llega a ser el mismo pues las condiciones de la interface han cambiado. Los valores de caída de potencial en esta prueba sirven de referencia para comparar la actividad fotocatalítica de las películas semiconductoras. Los picos de potencial llegan a valores muy similares en cada ciclo, lo cual indica la estabilidad de las películas de TiO₂.

Ilustración 13. Evolución del OCP en agua de producción de una doble capa de TiO₂ sobre sustrato a) con *sandblasting* y b) sin *sandblasting*



Así se obtiene que la película con *sandblasting* (Ilustración 13a) tiene una caída de potencial de 189,9 mV, un 30% mayor que la película sin *sandblasting*, que fue de 126,4 mV (Ilustración 13b), lo cual se explica por la diferencia de área expuesta a la iluminación mostrada en la Ilustración 10.

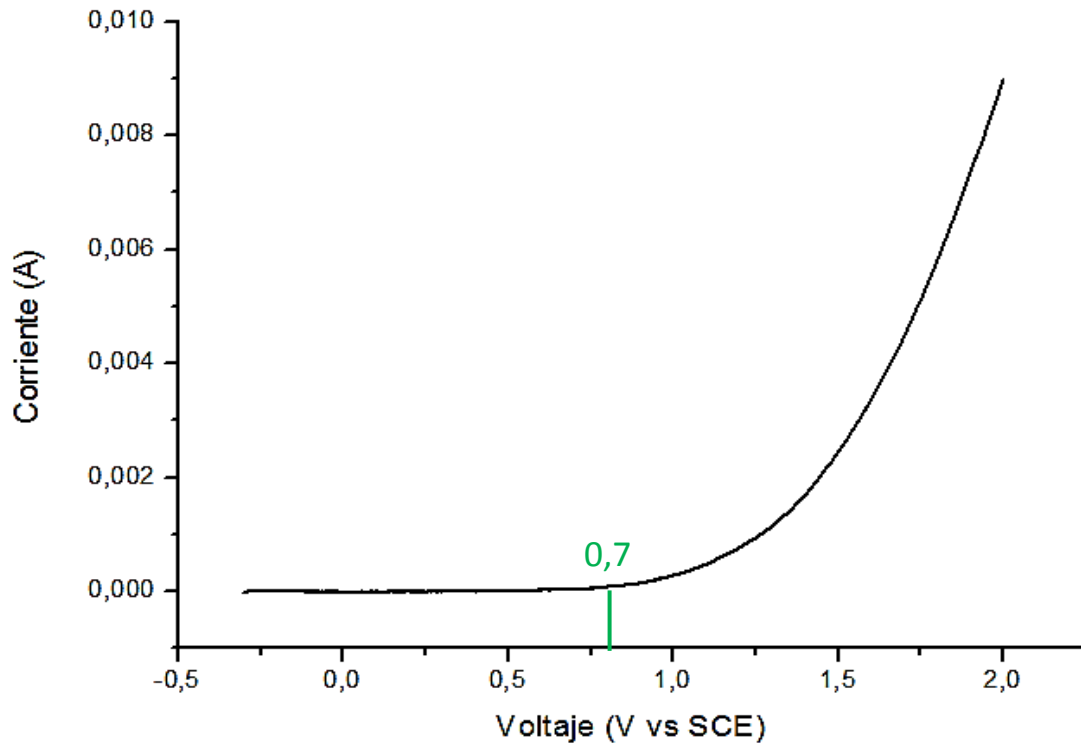
4.2.2. Voltamperometría lineal. Esta es una de las técnicas más usadas para caracterizar materiales activos. Esta proporciona rápidamente información útil acerca del rango de potencial en que es activo un material, la capacidad de trabajo y cinética de la reacción ⁽²⁴⁾.

Se hicieron voltamperometrías de barrido lineal con el fin de determinar los potenciales donde ocurría la evolución del medio en cada uno de los electrodos.

La Ilustración 14 es un voltamperograma con barrido lineal y polarización anódica (positiva) de una película de TiO_2 sumergida en agua de producción desaireada, la cual muestra que es hasta un potencial cercano a los 0,9 V vs. SCE que la corriente empieza a aumentar de manera significativa; este aumento de corriente se debe a la oxidación del agua para producir oxígeno gaseoso. Se abrió la ventana de potencial hasta 5 voltios vs SCE para comprobar que el incremento de la corriente no se debía a la oxidación de otra sustancia presente en la solución y no se detectó ningún pico de oxidación, lo cual confirmó la primera hipótesis.

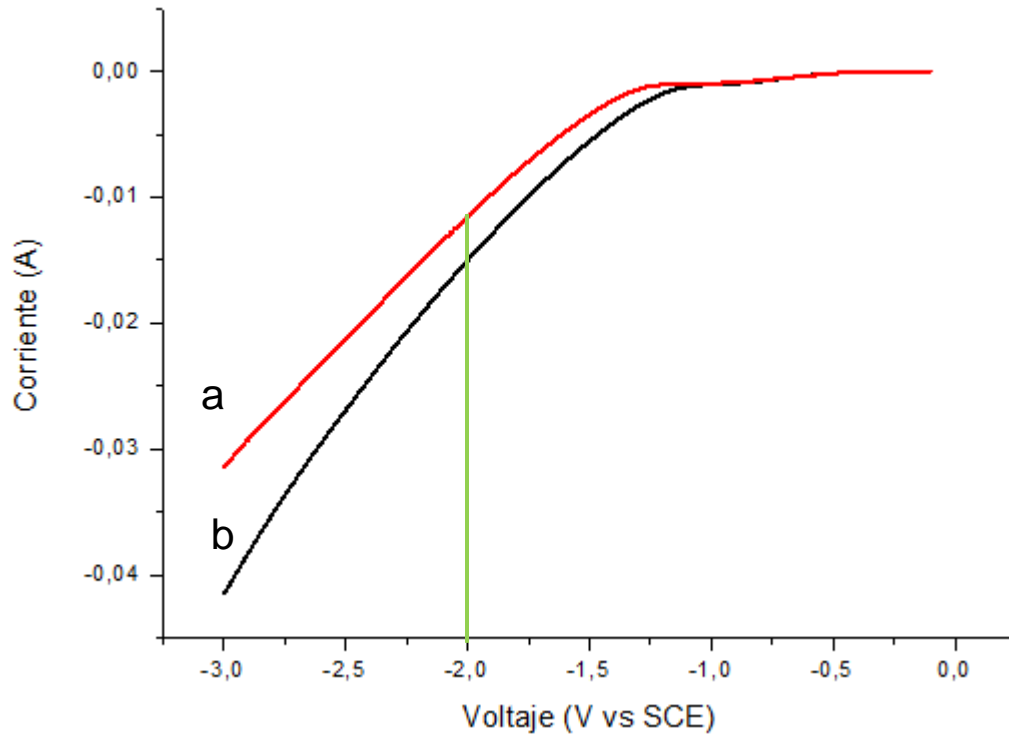
Se seleccionó un potencial de 0,7 V vs SCE como potencial de trabajo en el fotoánodo pues en esta condición no se presenta la evolución del medio en el compartimento anódico. Evitar la generación de oxígeno es importante para el proceso pues descarta el uso de una membrana de separación iónica que divida los compartimentos anódico y catódico, lo cual disminuye la caída óhmica y por ende los requerimientos energéticos de proceso.

Ilustración 14. Voltamperograma característico de un fotoánodo de TiO_2 sumergido en agua de producción desaireada y bajo iluminación



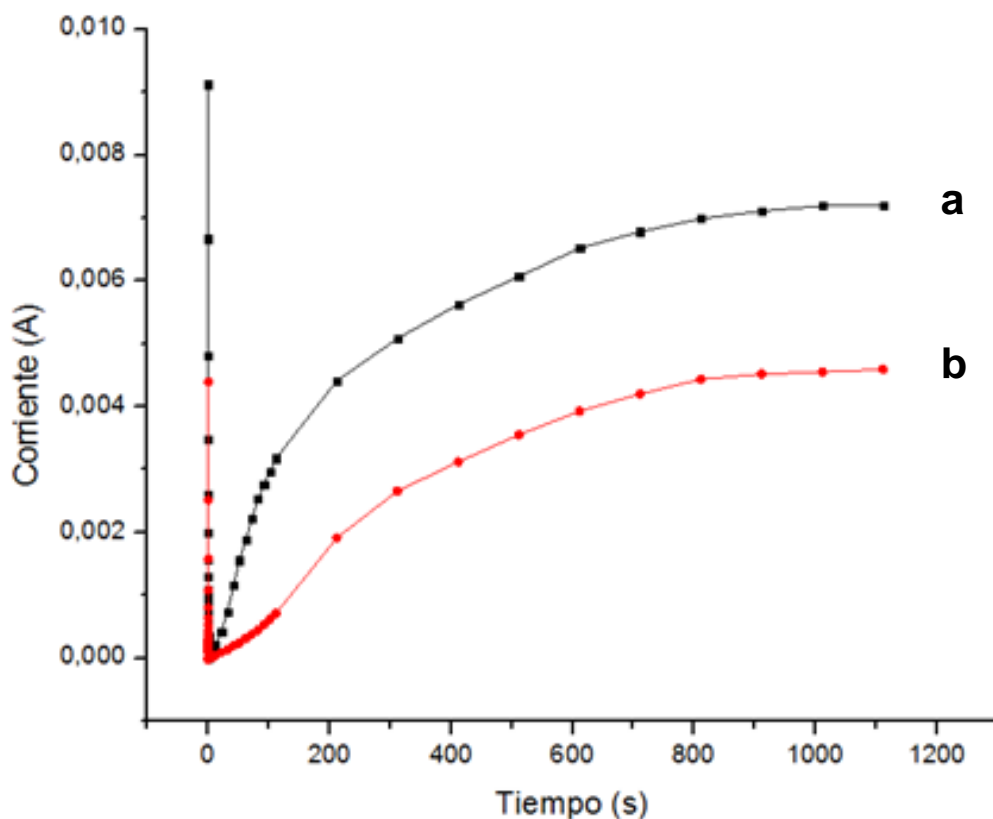
En la Ilustración 15 se aprecian dos voltamperogramas obtenidos con polarización negativa para un electrodo niquelado y un electrodo de acero inoxidable sumergidos en agua de producción desaireada. En esta se puede ver que en el electrodo niquelado el medio empieza a evolucionar alrededor de $-1,15$ V vs SCE y en el electrodo de acero inoxidable lo hace alrededor de $-1,25$ V vs SCE, el sobrepotencial de reducción de hidrógeno sobre el cátodo niquelado es menor que sobre el cátodo de acero inoxidable, esto explicar porque el níquel es un catalizador de la reducción de hidrógeno. Además, las pendientes de las curvas indican que cuando comienza la reacción, se da con una mayor velocidad en el cátodo niquelado que en el de acero inoxidable. Cuando comienza a ocurrir la reacción de reducción en ambos casos se registran corrientes muy bajas, lo cual indica que la velocidad con que se está dando la reacción es muy baja, por esto, se escogió un potencial de trabajo para el cátodo de -2 V vs SCE.

Ilustración 15. Voltamperograma característico con polarización catódica para a) un electrodo de acero inoxidable y b) un electrodo niquelado, sumergidos en agua de producción desaireada



4.2.3. Cronoamperometría Una vez seleccionado el potencial de 0,7 V vs SCE como potencial de trabajo en el ánodo, se procede a poner un pulso de potencial con este valor y se registra la corriente con el paso de tiempo, con el fin de determinar la corriente límite asociada a este proceso. La Ilustración 16 muestra un cronoamperograma obtenido bajo iluminación de la película (ilustración 16a) y uno donde la película no estaba bajo iluminación (ilustración 16b), de la cual se obtuvo que el proceso fotoelectroquímico (bajo iluminación) alcanza una corriente de 7,15 mA ($2,049 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) mientras que el proceso electrolítico alcanza una corriente de 4,53 mA ($1,298 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

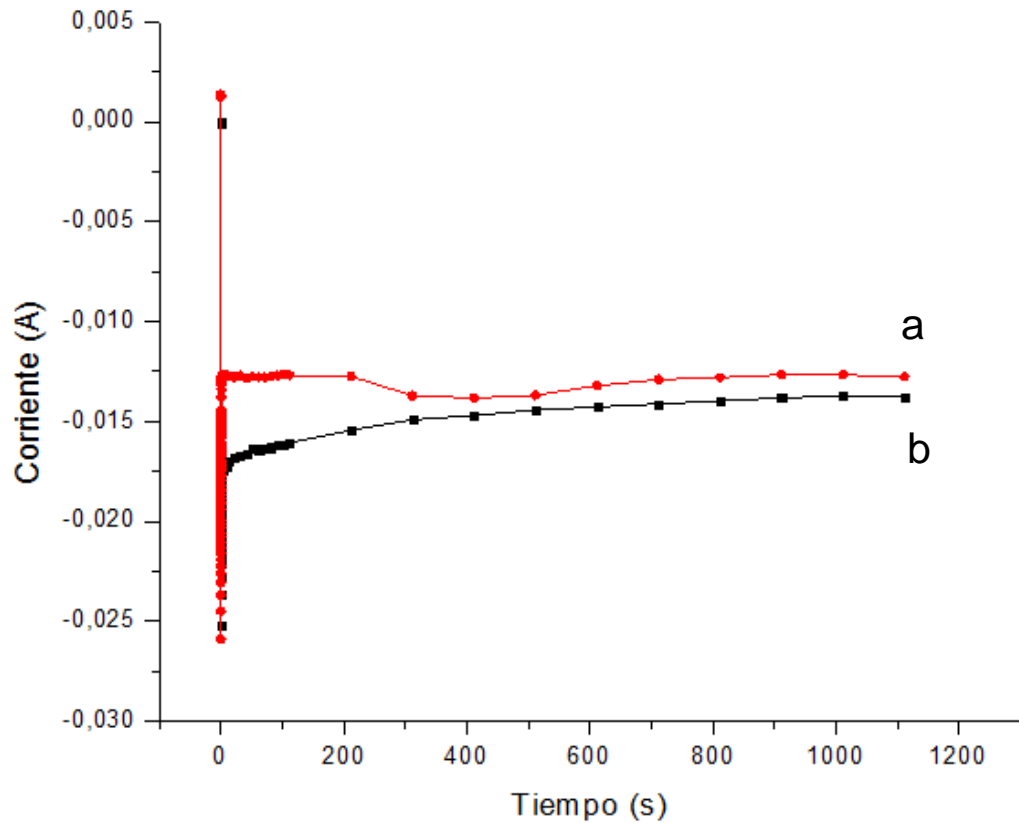
Ilustración 16. Cronoamperograma característico obtenido a 0,7 V vs. SCE de un fotoánodo de TiO₂ en agua de producción a) con iluminación y b) sin iluminación



El aumento de más del 35% del valor de la corriente bajo iluminación se debe a la generación de pares electrón-hueco por parte del TiO₂, lo que genera una fotocorriente adicional que disminuye el gasto energético del proceso.

Para determinar la corriente asociada al proceso de reducción del compartimento catódico se hizo una cronoamperometría imponiendo un potencial de 2 V contra el electrodo de referencia, resultado que se muestra en la Ilustración 17.

Ilustración 17. Cronoamperograma característico obtenido a -2 V vs. SCE para a) un cátodo de acero inoxidable y b) un cátodo niquelado, sumergidos en agua de producción



El proceso de producción de hidrógeno en el cátodo niquelado genera una corriente de -13,7 mA, mientras que en el cátodo de acero inoxidable genera una corriente de -12,6 mA, esto indica que la reacción de reducción ocurre con mayor velocidad sobre el electrodo niquelado que sobre el electrodo de acero inoxidable. Los valores negativos de la corriente indica la dirección del flujo de los electrones en el cátodo (salen del electrodo).

4.3. CÁLCULO DE LA CORRIENTE DE CELDA

Con las pruebas de voltamperometría lineal y cronoamperometría se determinaron las condiciones energéticas de trabajo de los electrodos, en el ánodo se debe tener una densidad de corriente de $2,049 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mientras que en el cátodo (electrodo niquelado) se debe tener una densidad de corriente de $-4,729 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para obtener simultáneamente estos valores de densidad de corriente disimiles se debe trabajar con una corriente fija y encontrar una relación de áreas que genere estas condiciones, con lo cual se obtiene que:

$$I_{anódica} = I_{catódica} \quad [8]$$

Además:

$$i_{electrodo} \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{I_{electrodo}[\text{mA}]}{A_{electrodo}[\text{cm}^2]} \quad [9]$$

Donde $i_{electrodo}$ es la densidad de corriente en cada electrodo, $I_{electrodo}$ es la corriente registrada en cada electrodo y $A_{electrodo}$ es el área electroactiva anteriormente calculada.

Despejando [9] y reemplazándola en [8] se obtiene la relación $A_{cátodo}/A_{ánodo}$, de la cual se calcula que el área del cátodo debe ser tan solo 0,433 veces el área del ánodo.

$$\frac{A_{cátodo}}{A_{ánodo}} = \frac{i_{ánodo}}{i_{cátodo}} = \frac{2,049 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}}{4,729 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}} = 0,433$$

De acuerdo con lo anterior se decidió trabajar con un fotoánodo cuya área electroactiva era de $3,5285 \text{ cm}^2$ y con un cátodo de níquel cuya área electroactiva era de $1,5279 \text{ cm}^2$.

Además, despejando la ecuación [10] se tiene que:

$$I_{electrodo} = i_{electrodo} \cdot A_{electrodo}$$

$$I_{\text{ánodo}} = 2,049 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} (3,528 \text{ cm}^2) = 7,229 \text{ mA}$$

$$I_{\text{cátodo}} = 4,729 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} (1,527 \text{ cm}^2) = 7,225 \text{ mA}$$

Por lo tanto la corriente que debe circular en la celda para macroelectrólisis es de 7,23 mA.

4.4. EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

Se realizó un estudio complementario de macroelectrólisis con el fin de observar el efecto que tiene la distancia de separación de los electrodos en la producción de hidrógeno, con las condiciones encontradas en las pruebas electroquímicas.

4.4.1. Distancia entre el ánodo y el cátodo. Una vez hecho el montaje de la celda (Ver Anexo C) se comenzó a subir el voltaje con una fuente de corriente continua hasta registrar el valor de corriente calculado en la anterior sección. Se registró la corriente obtenida con el paso del tiempo al igual que el potencial del fotoánodo.

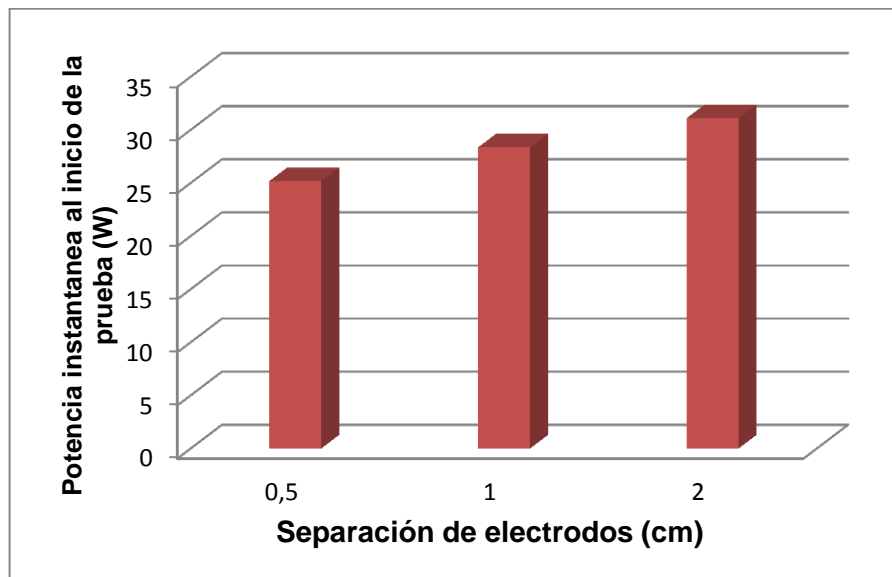
4.4.2. Medición del potencial en el fotoánodo a través del tiempo. Se realizó el monitoreo del potencial del fotoánodo, usando un multímetro y un electrodo estándar de Calomel saturado, con el fin de mantener las condiciones de trabajo seleccionadas con las pruebas microelectrolíticas y para vigilar que no se llegara a potenciales donde se produjera oxígeno.

El potencial de trabajo del fotoánodo, durante las pruebas, nunca superó el potencial de evolución de oxígeno que es de 0,9 V vs SCE, para más detalles ver Anexo E. Al incrementar la distancia de separación de los electrodos la caída óhmica hace que se deba imponer un voltaje más alto a la celda para mantener la corriente calculada para el proceso.

Si se calcula la potencia eléctrica al inicio de la prueba se pueden determinar los requerimientos energéticos de los procesos. La Ilustración 18 muestra la potencia

eléctrica para las tres distancias de separación entre electrodos, de la cual se puede deducir, como era de esperarse, que la distancia de separación afecta de manera directa los requerimientos energéticos del proceso, esto es evidente pues se debe vencer una resistencia electrolítica mayor.

Ilustración 18. Potencia eléctrica en la celda para diferentes distancias de separación de los electrodos



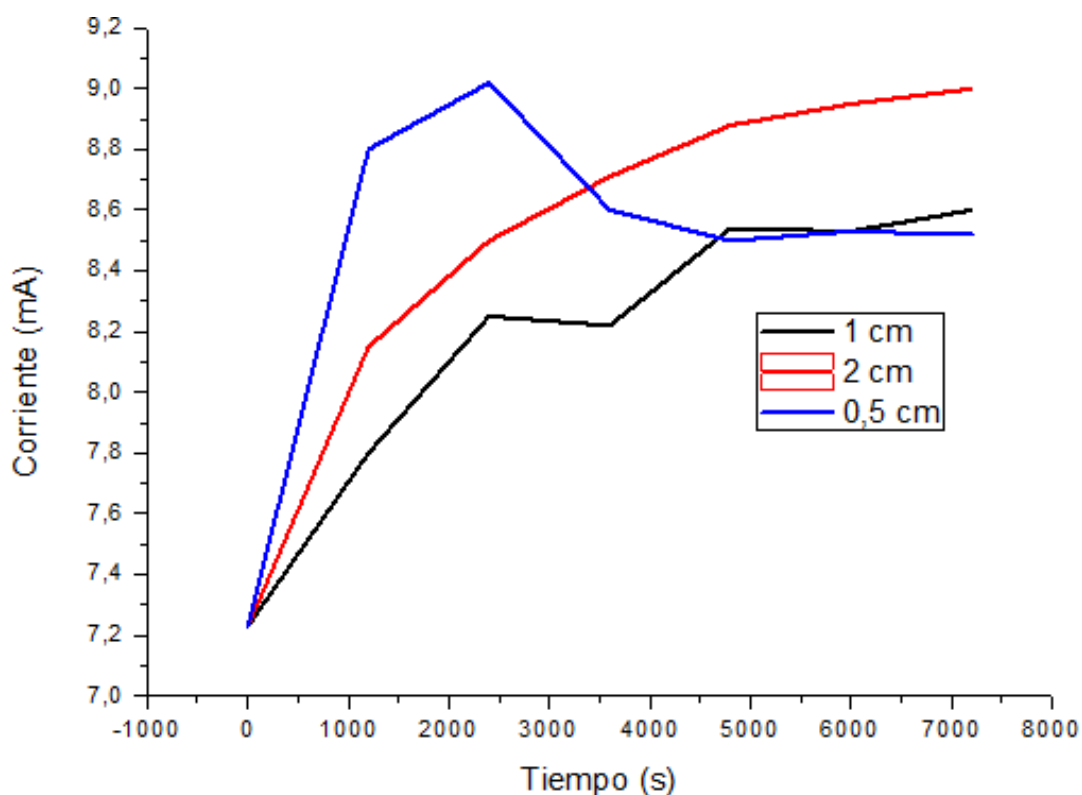
Desde el inicio del experimento se observó la evolución del medio en la semicelda catódica, es decir producción de hidrógeno, mientras que no se observaba producción de burbujas de gas (oxígeno) en el ánodo. Por otra parte pasados los primeros 20 minutos se presentó la aparición de una sustancia solida de color marrón que procedía del ánodo, la cual se incrementó con el pasar del tiempo.

En la Ilustración 19 se compara el comportamiento de la corriente de celda al pasar el tiempo a diferentes distancias de separación de los electrodos. Se evidencia que la corriente aumenta hasta un determinado tiempo. Este comportamiento puede ser la respuesta ya sea porque se está agregando alguna especie electroactiva a la solución o porque una especie se oxida repetidamente, es decir, se polimeriza. Puesto que durante el experimento no se agregaron otras

especies, se supone que el aumento de corriente se debe a la polimerización de alguna sustancia que se está formando por oxidación.

La posterior disminución de la corriente en el experimento con 0,5 cm de distancia entre electrodos, puede deberse a que la velocidad de la reacción es tan alta que se generan productos menos conductores en el ánodo con tal rapidez que se adhieren a este e impiden el paso de la corriente. Para el caso del experimento con 1 cm como distancia de separación de los electrodos, la sustancia oxidada se producía con menor velocidad y la agitación del sistema permitía que estos productos difundieran al seno de la solución evitando el aislamiento del electrodo.

Ilustración 19. Evolución de la corriente de celda en función del tiempo a diferentes distancias de separación de los electrodos

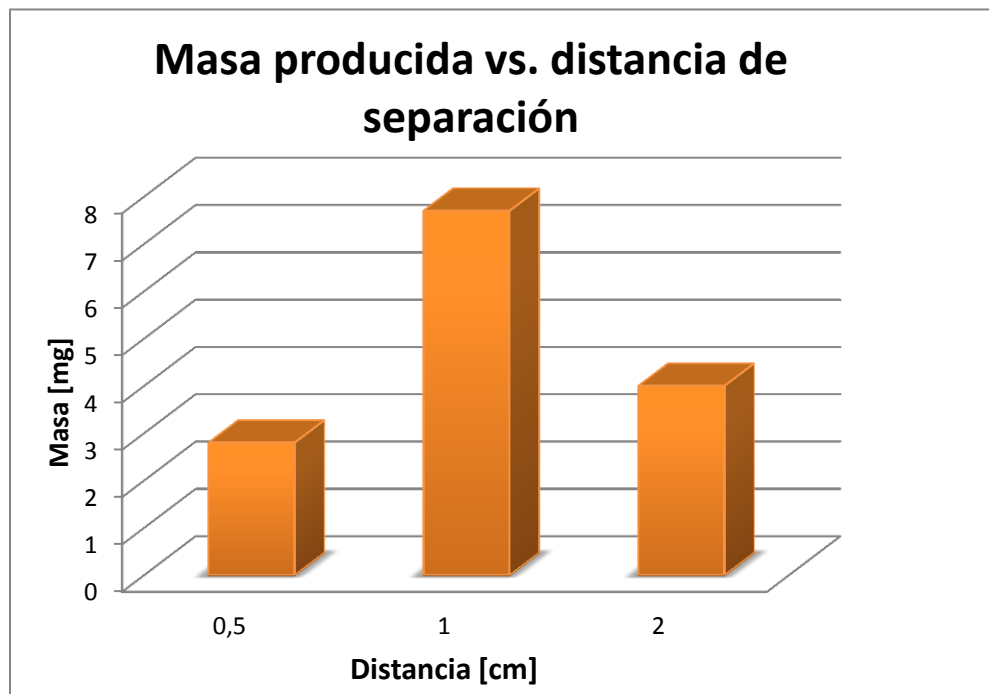


En electroquímica no existen las mono-reacciones, siempre una oxidación está acompañada de una reducción y en la celda electroquímica la magnitud de una da

información de la reacción opuesta, por esto la cantidad de materia producida en el ánodo indica la magnitud de la producción de hidrógeno en el cátodo.

La Ilustración 20 muestra la cantidad de sustancia oxidada producida en el ánodo a diferentes distancias de separación entre los electrodos, de la cual se observa que la mayor generación de sustancia oxidada sólida y por ende mayor producción de hidrógeno se dio a una distancia de 1 cm de separación con un valor de 7,7 mg. El bajo valor correspondiente a la distancia de 0,5 cm (2,8 mg) se pudo deber como se explicó anteriormente, al prematuro aislamiento del fotoánodo por la formación del producto sólido de oxidación; y en la de 2 cm (4 mg) se debe a la mayor separación y por ende mayor resistencia óhmica.

Ilustración 20. Masa generada en el ánodo a diferentes distancias de separación entre electrodos

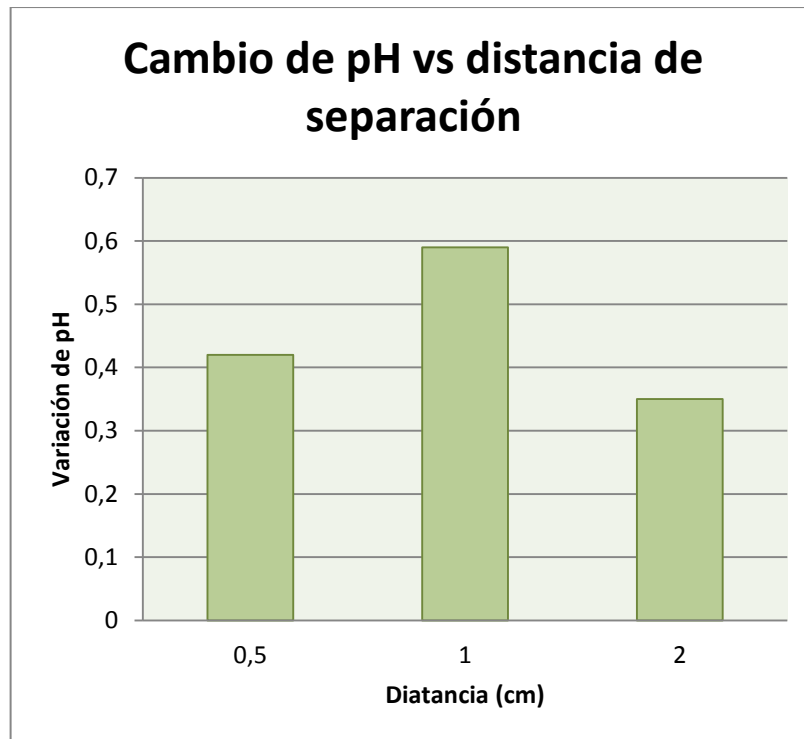


Debido a que el pH de la solución está influenciado principalmente por la concentración de iones H^+ , el cambio de este valor es un indicativo de la producción de hidrógeno en el proceso. La solución inicialmente tenía un pH de

7,55 y al finalizar las pruebas, después de filtrada, tenía un pH de 7,97 para el caso de 0,5 cm de separación entre electrodos; 8,14 para el caso de 1cm y de 7,90 para el caso de 2 cm de separación entre electrodos. La Ilustración 21 muestra el cambio de pH de la solución a diferentes distancias de separación entre electrodos.

El mayor cambio de pH de la solución se presentó para el caso donde se tenía 1 cm de separación entre los electrodos, lo cual concuerda con el resultado de la mayor masa obtenida en el fotoánodo. Puesto que en la prueba de 1 cm de separación entre electrodos, se detectó la mayor producción de masa en el fotoánodo, mayor cambio de pH, por consiguiente se puede deducir que a esta distancia entre electrodos se produce la mayor cantidad de hidrógeno. No se pudo cuantificar el hidrógeno pues el equipo medidor de la cantidad de hidrógeno producido, con que se contaba al inicio del trabajo y que estaba funcionando correctamente, con el pasar del tiempo se fue deteriorando hasta que sus lecturas no fueron confiables y se tuvo que enviar para su reparación a la casa fabricante en Estados Unidos y hasta el momento no se ha recibido de vuelta. Sin embargo mientras se hacía la prueba de macroelectrólisis se observó clara y abundantemente la evolución de hidrógeno en el cátodo, Ver Anexo D.

Ilustración 21. Cambio de pH en función de la distancia de separación entre los electrodos



5. CONCLUSIONES

- El uso del pulido con *sandblasting* permitió obtener películas de TiO_2 más estables por el método *dip-coating*, lo cual se evidencia en las pruebas de fotoactividad.
- La electrodeposición de níquel permitió mejorar el cátodo, pues el níquel presenta un menor sobrepotencial para la reducción de hidrógeno que el acero inoxidable. Además, la corriente que se genera con el uso del cátodo niquelado es mayor que la que se genera con el de acero inoxidable.
- Utilizando 2 V vs. SCE como voltaje de trabajo en el cátodo y 0,7 V vs. SCE en el ánodo, con una corriente de celda de 7,23 mA, se aseguró la producción de hidrógeno evitando la generación de oxígeno.
- La relación de área entre los electrodos de 0.43 implicó trabajar con una densidad de corriente de $2,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el ánodo y de $4,73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el cátodo, permitiendo controlar el potencial de trabajo de los electrodos.
- La distancia de separación entre los electrodos de 0,5 cm es la que tiene los menores requerimientos energéticos, sin embargo la de 1 cm de separación fue la que presentó mayor variación de pH, mayor cantidad de masa oxidada en el fotoánodo y por ende mayor producción de hidrogeno con un requerimiento energético intermedio.

6. RECOMENDACIONES

- ❖ Estudiar la sustancia generada en el transcurso de la fotoelectrólisis con el fin de determinar si afecta negativamente el proceso.
- ❖ Hacer un estudio similar con una solución sintética simulando las condiciones de conductividad, salinidad y pH para determinar si los compuestos presentes en el agua de producción natural son los causantes del precipitado en el fotoánodo.
- ❖ Modificar el semiconductor para que se pueda trabajar con un espectro más amplio de luz y aumentar el rendimiento del proceso.
- ❖ Estudiar el comportamiento fotoelectroquímico del TiO_2 sobre diferentes sustratos, con el fin de mejorar la respuesta del fotoánodo.
- ❖ Estudiar si otros tipos de agitación pueden mejorar el rendimiento global del proceso.
- ❖ Medir cuantitativamente el hidrógeno producido en el proceso utilizando un analizador de gases.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BARD A.J. y L.R.Faulkner. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, University of Texas at Austin, Ed: John Wiley & Sons. vol. 2, 2001.
- [2] BILL Bailey, Mike Crabtree. et al.Control del agua. [s.l.] En: Oilfield Review, Vol. 12, 2000.
- [3] BRETT, Christopher M.A Brett y Ana Maria Oliveira. electrochemistry, Principles,Methods, and Applications. portugal : Oxford University Press, 1994.
- [4] BUSTAMANTE, Jacobo. Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [5] CANDAL Roberto, COLÓN, GELOVER, VIGIL, JIMENEZ GONZÁLES Y BLESA Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Ed. 2. Madrid: CYTED, 2004,p. 79-101
- [6] (_____) Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea capítulo 07 página 11. Madrid: CYTED, 2004.
- [7] (_____) Semiconductores con actividad fotocatalítica. Chile: Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [8] (_____)Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Madrid: UNSAM, 2005, p. 11
- [9] (_____)Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Madrid: USAM, 2005.
- [10]C.J. BRINKER, G. W. S. Sol-Gel science. [s.l.]: Academic Press, (1990), pp. 787-837.
- [11]CURRAO, Antonio. Photoelectrochemical Water Splitting,Transformation and storage of solar energy. [s.l.]: Chimia 61 (2007). pp. 815–819.
- [12]DEPO, J.K, OKIDO, M, CAPUANO, G. A, HARRIS, R. Preparation of modified Raney alloys for water electolysis production of hydrogen. Canadian Metallurgical Quarterly. Maney Publishing. Vol. 4. (1994). pp. 369-376.

- [13] EBRATTH SALGADO, Oscar Aressu. Seminario de laboratorio de fluidos. Analisis del agua de produccion. [En línea] consultado:18 de 3 de 2012. Disponible en : <<http://www.slideshare.net/oebratth/agua-de-producción>>
- [14] F.COURET, S. L. A. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam, II Diffusion-convective mass transfer between the electrolyte and the foam. [s.l.]: J.Appl Electrochem, 1989. p.19.
- [15] FERIA SOLORZA, Omar. Hidrógeno y celdas de combustible.[En línea]. México D.F. consultado :10Enero(2013).Disponible en <www.relaq.mxRLC>
- [16] GUTIERREZ Miguel A. ROJAS Nestor Y. MORENO Juan C. Evaluación de electro catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua. Bogota D.C, trabajo de pregrado, Universidad de los Andes, 2008
- [17] HU, WEIKANG. Electrocatalytic properties of electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. En: International Journal of Hydrogen Energy. vol. 25. 2000. pp. 111–118
- [18] MAEDAA, Kazuhiko. photocatalytic water splitting using semiconductor particles:History and recent developments. Photochemistry Reviews. Japam: Published by Elsevier, Vol.12, (2011), pp. 237-268
- [19] MARCELO Daniel, Alessandro Dell’Era. Economical electrolyser solution. International Journal Hydrogen Energy, vol. 33(2008),pp. 3041-3044.
- [20] MELÉNDEZ A. M., E. Lima y I. González, Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite a-modified carbon paste electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112,(2008). pp. 17206–17213
- [21] MINGGU Lorna, RAMLI Wan,KASSIM Mohammad. Review An Overview of photocells and photoreactos for photoelectrochemical water splitting.International Journal of Hydrogen Energy, Vol.35, N°11, (2010), pp. 5233-5244
- [22] NAEEM Kashif, OUYANG Feng. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. Physic B:Condensed Matter.En: Elsevier B.V. Vol. 405, 1 January (2010). pp. 221–226
- [23] N. BARATI, M. A. FAGHIHI Sani. Coating of Titania Nanoparticles on Stainless Steel Using an Alkoxide Precursor. Tehran, Iran: Progress Colorants and Coatings, vol. 2, (2009), pp. 71-78

- [24] POPOV KONSTANTIN I. et. Principles of Electrochemistry and Electrochemical Methods Jean. United States of America, En: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [25] Recinto Universitario de Mayagüez, Parametros fisico- químicos: Conductividad, [En línea], consultado el 24 de abril (2013), Disponible en: <<http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-conductividad.pdf>>
- [26] RIVERA F, Cruz-Díaz M, RIVERO E. P, GONZÁLEZ I. Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados: aplicación a un proceso de electrosíntesis. Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica Iztapalapa, Mexico, 2011.
- [27] SCHMIDT, M. Mennig. Wet Coating technologies for Glass. Saarbrücken. Germany: Institut für neue Materialien. [En línea]. Consultado: 29 de marzo, (2000). Disponible en: <<http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>>
- [28] SIKA COLOMBIA S.A. Informaciones técnicas, preparaciones de superficies metálicas [CD -ROM], Bucaramanga, 2 Edición: [s.n.], 2012.
- [29] VINODGOPAL K, Prashant V. Kamat Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 38, (1995) pp.401-410
- [30] ZHANG Yimin, MERRILL Matthew D, LOGAN Bruce E. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells. University Park, USA: international journal of hydrogen energy, Vol. 35, (2010) pp.2020-2028.

ANEXOS

Anexo A. Composición del agua de producción de petróleo.

AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES Y CUERPO DE AGUA ESTACION CASTILLA II Y ESTACION ACACIAS	IDENTIFICACIÓN DE MUESTRA	600m AGUAS ABAJO DEL VERTIMIENTO
PRESENTACIÓN: 100083325-86993-90205-90207-93531-96035-98620-100101057-100103677-100108616-100112431	FECHA DE MUESTREO	14-sep-11
Componente	Unidad	200670954
ANÁLISIS IN SITU		
CAUDAL	L/s	3470
OXÍGENO DISUELTO	mg O ₂ /L	6,4
SATURACION DE OD (ODS)	mgO ₂ /L	8,58
SATURACION DE OD CALC (ODSc)	mgO ₂ /L	8,26
% SATURACION DE OXÍGENO	%	77
TEMPERATURA AMBIENTE	°C	28,4
TEMPERATURA DEL AGUA	°C	22,5
PH / T (GR C) EN AGUAS	Uni. pH	7.93/22.5
ANÁLISIS DE LABORATORIO		
ANALISIS FISICOQUÍMICOS		
CONDUCTIVIDAD / T	µS/cm/°C	131/25.0
PH / T (GR C) EN AGUAS		7.66/21.3
ALCALINIDAD TOTAL	mg CaCO ₃ /L	32,6
CARBONATOS	mg CO ₃ /L	0,0
BICARBONATOS	mg HCO ₃ /L	39,8
DUREZA TOTAL	mg CaCO ₃ /L	61,3
TURBIEDAD	NTU	247
DQO	mg O ₂ /L	<15.0
DBO ₅	mg O ₂ /L	<2.00
GRASAS Y ACEITES		
HIDROCARBUROS NO POLARES	mg/L	<1.00
SOLIDOS SUSPENDIDOS		
SOLIDOS DISUELTOS	mg/L	113

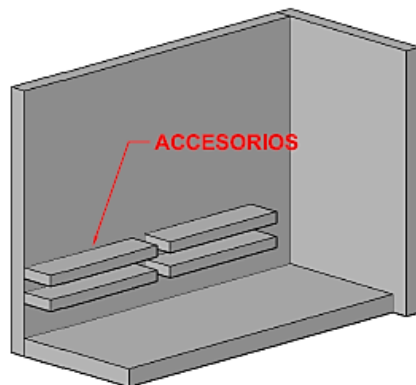
SOLIDOS TOTALES	mg/L	465
SURFACTANTES	mg SAAM/L	<0.28
SULFUROS	mg S-2/L	<1.00
CLORUROS	mg/L	3,80
SULFATOS	mg SO4=/L	27,4
NITRATOS+NITRITOS	mg N/L	0,20
FOSFORO TOTAL	mg P/L	0,038
CONTENIDO DE SALES	% peso	0,00314
RELACIÓN DE ABSORCIÓN DE SODIO	NA	0,22
CALCIO	meq/L	0,86
MAGNESIO	meq/L	0,32
SODIO	meq/L	0,17
PORCENTAJE DE SODIO POSIBLE	%	12,8
SALINIDAD EFECTIVA	meq/L	1,29
ANÁLISIS DE FENOLES		
FENOL	µg/L	<0.17
2-CLOROFENOL	µg/L	<0.22
2,4-DINITROFENOL	µg/L	<0.32
4-NITROFENOL	µg/L	<0.47
2,3,5,6-TETRACLOROFENOL	µg/L	<0.42
ANÁLISIS DE HALOGENADOS PURGABLES (HALPURs)		
1,1-DICLOROETILENO	µg/L	<2.86
T-1,2-DICLOROETILENO	µg/L	<10.80
ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS (PAHs)		
BENZO(B)FLUORANTENO	µg/L	<0.26
BENZO(K)FLUORANTENO	µg/L	<0.28
BENZO(A)PIRENO	µg/L	<0.28
DIBENZO(A,H)ANTRACENO	µg/L	<0.41
BENZO(G,H,I)PERILENO	µg/L	<0.40
INDENO(1,2,3-CD)PIRENO	µg/L	<0.36
ANÁLISIS DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)		
AROCLOR 1016	µg/L	<2.40E-4
AROCLOR 1260	µg/L	<1.90E-4
ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (POCIs)		

HEPTACLOR	µg/L	<3.30E-04
ALDRIN	µg/L	<2.90E-04
HEPTACLOR-EPOXIDO	µg/L	<3.30E-04
ENDRIN	µg/L	<1.16E-03
ENDOSULFAN II	µg/L	<4.80E-04
ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS (POFs)		
FORATO	µg/L	<0.031
DIMETOATO	µg/L	<0.055
DISULFOTON	µg/L	<0.033
FAMFUR	µg/L	<0.060
ANALISIS DE BTEX		
BENCENO	µg/L	<2.76
TOLUENO	µg/L	<2.23
ETILBENCENO	µg/L	<1.82
m+p-XILENO	µg/L	<1.85
o-XILENO	µg/L	<2.30
ANÁLISIS DE METALES		
SILICIO	mg/L	3,412
CALCIO	mg/L	17,16
MAGNESIO	mg/L	3,813
SODIO	mg/L	3,802
MANGANESO	mg/L	0,297
HIERRO	mg/L	8,922
ALUMINIO	mg/L	3,669
POTASIO	mg/L	1,423
CADMIO	µg/L	0,113
CROMO TOTAL	µg/L	4,55
COBRE	µg/L	6,11
PLOMO	µg/L	6,77
LITIO	µg/L	16,2
MOLIBDENO	µg/L	<0.029
BORO	µg/L	6,61
MERCURIO	µg/L	<0.423

Anexo B. Diseño de la celda fotoelectrolítica para Macroelectrólisis

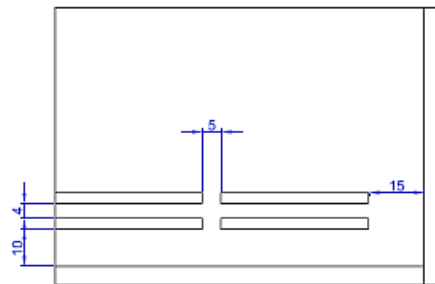


ISOMETRICO: Interior caja

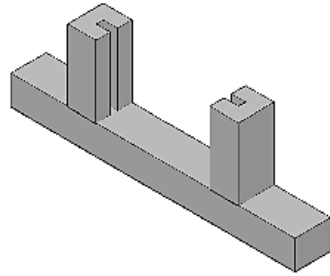


POSICION ACCESORIOS

Cantidad: 2 (cada una con 4 accesorios según la siguiente disposición)

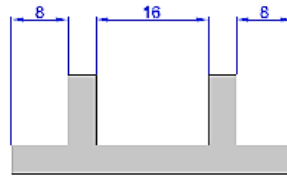


ISOMETRICO: Carrito Completo

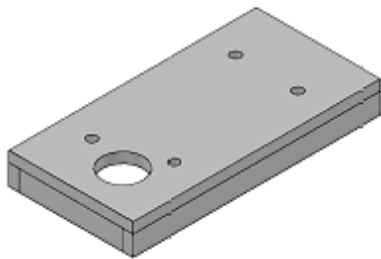


Cantidad: 1

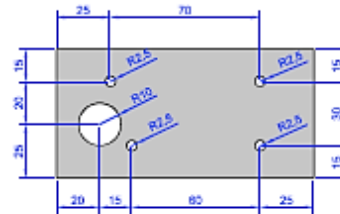
POCISION ARMADO DE PARTES



ISOMETRICO: Tapa



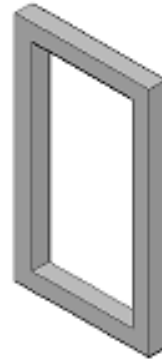
SUPERIOR



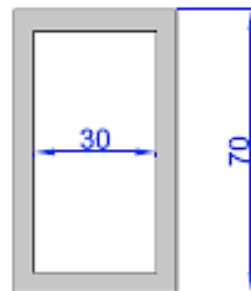
Cantidad: 1 (Espesor 5 mm)

ISOMETRICO: Membrana

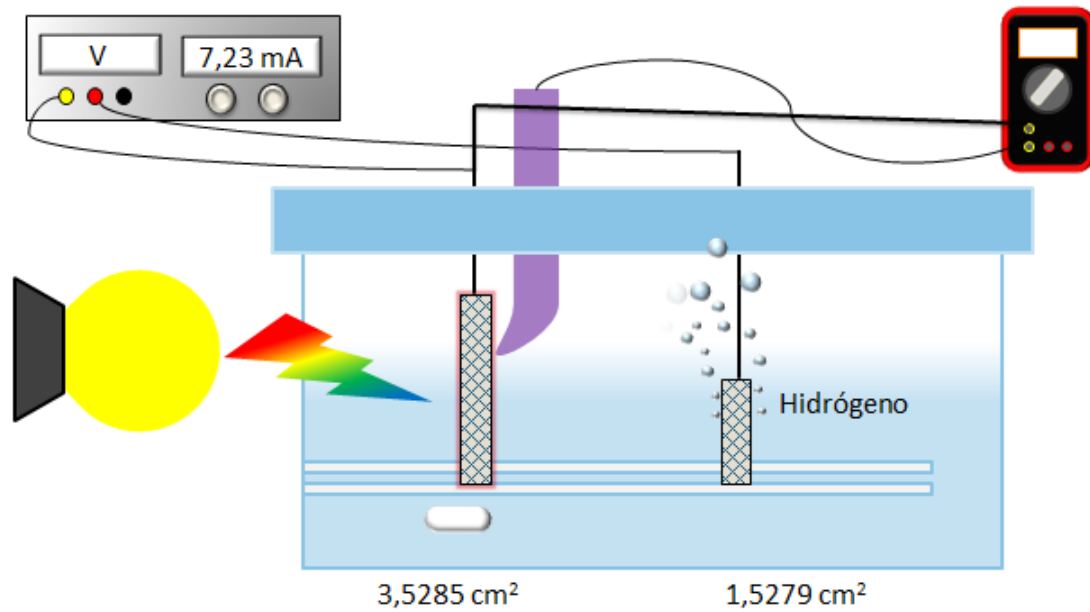
Cantidad; 1



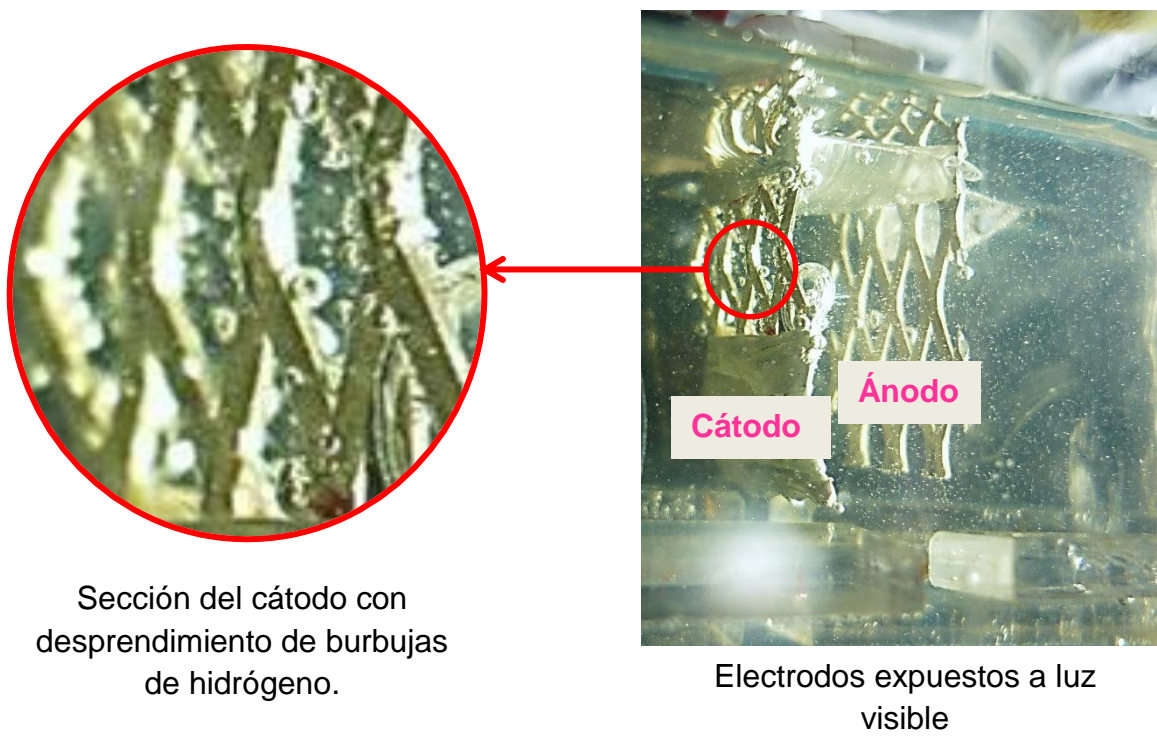
FRONTAL



Anexo C. Montaje de la celda



Anexo D. Evolución del hidrógeno en agua de producción de petróleo



Anexo E. Monitoreo del potencial del fotoánodo en las pruebas de macroelectrólisis

