

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE UN PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL AGUA ASOCIADA A
LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO**

ING. MARÍA INÉS JARAMILLO GUTIÉRREZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE UN PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL AGUA ASOCIADA A
LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO**

ING. MARÍA INÉS JARAMILLO GUTIÉRREZ

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar por el
título de Magíster en Ingeniería Química**

Director:

Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

Codirectora:

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser mi fortaleza.

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella y a la Profesora Martha Eugenia Niño Gómez quienes sin conocerme me brindaron la oportunidad de realizar este trabajo. Por su constante estímulo, apoyo, formación y dirección.

Al profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes por su incondicional ayuda y orientación en el campo de la electroquímica.

A los profesores Ignacio González Martínez (UAM-I), Martín Cruz Díaz (UNAM) y Eligio Pastor Rivero (UNAM) por permitirme realizar la estancia de investigación en sus instalaciones. Por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo.

A Francisco Javier Almazán Ruiz por su incondicional ayuda y orientación durante nuestra estancia en el laboratorio de electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa (UAM-I).

A la UIS, al GIMBA y a COLCIENCIAS por el soporte económico.

A mis compañeros y amigos Sandra Milena García, María Isabel Carreño, Fredy Gustavo Cujia Bolaño, Camilo Sánchez, Rúgero Hernandez, Shardaine Johana Jiménez y Libardo Andrés Lizarazo por su apoyo y colaboración en la realización de este trabajo.

A Fredy Gustavo Cujia Bolaño por su asesoría en Solidworks y su apoyo incondicional.

A mis Padres y hermanos por ser el motivo para superarme cada día más.

A Álvaro Barragán por creer siempre en mí y por su apoyo en esta etapa de mi vida.

Mary

*Dedicado a Dios por ser la luz que guió cada uno de los pasos en el camino
hacia este gran logro.*

*A mis padres Narciso Jaramillo y Lenis Gutiérrez por su amor y apoyo
incondicional.*

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE REACCIÓN.	24
1.1. INTRODUCCIÓN	24
1.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
1.2.1. Selección del reactor fotoelectroquímico	30
1.2.2. Estudio hidrodinámico del reactor	30
1.2.3. Construcción y montaje del reactor	32
1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
1.3.1. Selección del reactor	34
1.3.2. Estudio hidrodinámico del reactor	36
1.3.3. Construcción y montaje del reactor	41
1.4. CONCLUSIONES	48
2. CARACTERIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL REACTOR FILTRO PRENSA UIS-GIMBA 01 VÍA CORRIENTE LÍMITE	49
2.1. INTRODUCCIÓN	49
2.1.1. Fenómenos de transporte en procesos electrolíticos	50
2.1.2. Tipos de control en un proceso electroquímico	51
2.1.3. Caracterización del transporte de masa	52
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	54
2.2.1. Sistema electroquímico	54

2.2.2. Estudio de microelectrólisis	56
2.2.3. Estudio macroelectrólisis	59
2.2.4. Caracterización por transferencia de masa	59
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
2.3.1. Estudio de microelectrólisis	61
2.3.2. Estudio de macroelectrólisis	63
2.3.3. Determinación de las correlaciones adimensionales	66
2.4. CONCLUSIONES	70
3. ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO A PARTIR AGUAS DE PRODUCCIÓN.	71
3.1. INTRODUCCIÓN	71
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	74
3.2.1. Sistema fotoelectroquímico	74
3.2.2. Estudio de microelectrólisis	77
3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	79
3.3.1. Determinación del área electroactiva de los electrodos	79
3.3.2. Intervalos de potencial para la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol.	80
3.4. CONCLUSIONES	91
4. ESTUDIO DE MACROELECTRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO A PARTIR AGUAS DE PRODUCCIÓN.	92
4.1. INTRODUCCIÓN	92

4.2. PARTE EXPERIMENTAL	95
4.2.1. Sistema fotoelectroquímico	95
4.2.2. Estudio de macroelectrólisis	97
4.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	100
4.3.1. Curvas de densidad de corriente muestreada vs. potencial	100
4.3.2. Determinación del hidrógeno producido	118
4.4. CONCLUSIONES	113
5. CONCLUSIONES	114
6. RECOMENDACIONES	115
BIBLIOGRAFÍA	116
ANEXOS	126

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Velocidades analizadas durante el estudio hidrodinámico.	31
Tabla 2.	Criterios para seleccionar un reactor fotoelectroquímico aplicado a reactores con diferentes geometrías.	36
Tabla 3.	Dimensiones de los reactores filtro prensa analizados mediante CFD.	39
Tabla 4.	Área electroactiva estimada para una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304.	62
Tabla 5.	Valores de i_{Lim} y K_m obtenidos a diferentes velocidades de flujo.	65
Tabla 6.	Correlaciones adimensionales de transporte de materia para reactores de placas.	68
Tabla 7.	Área electroactiva de los electrodos utilizados.	80
Tabla 8.	Condiciones de operación del reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01 a distintos caudales.	105
Tabla 9.	Parámetros del reactor filtro prensa UIS-GIMBA 01	15
Tabla 10.	Potencial de celda para los sistemas de estudio analizados para un caudal de 0.76 LPM.	17

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 1.	Reactor filtro-prensa UA.63.15 propuesto por Frías-Ferrer. a) Esquema detallado de las piezas que conforman el reactor, b) Distribuidor de flujo del reactor.	26
Fig. 2.	Reactores fotoelectroquímicos. a) utilizando iluminación Solar, b) utilizando iluminación artificial.	28
Fig. 3.	Reactor fotoelectroquímico de tipo filtro-prensa: a) Ánodo, b) membrana de Nafion, c) Cátodo: malla de Ti platinizada d) Ventana de cuarzo, e) cuerpo del reactor (PVDF), f) empaques de nitrilo.	29
Fig. 4.	A) Patrón de flujo en la fase líquida a 0.018 m/s (~1,5 LPM) en el reactor Propuesto por Frías Ferrer, B) Perfiles de velocidad para tres puntos ubicados a lo largo del canal de flujo: a) en 1,0 cm b) 3,5 cm c) 6 0 cm de distancia de los distribuidores de entrada del reactor UA.63.15.	37
Fig. 5.	Perfil de velocidad para diferentes caudales de operación (0,76; 1,00; 1.4 y 2 LPM) en un plano ubicado a 3,5 cm de los distribuidores de entrada, utilizando el reactor UA63.15.	38
Fig. 6.	Patrón de flujo en la fase líquida a 0.018 m/s (~1,5 LPM) en el reactor UIS-GIMBA 01. B) Perfiles de velocidad para tres puntos ubicados a lo largo del canal de flujo: a) en 1,0 cm; b) 3,5 cm; c) 6,0 cm de distancia de los distribuidores de entrada	40

del reactor UIS-GIMBA 01.

Fig. 7.	Perfil de velocidad para diferentes caudales de operación (0,76; 1,00; 1,50 y 2,00 LPM.) en un plano ubicado a 5 cm de los distribuidores de entrada, utilizando el reactor UIS-GIMBA 01.	43
Fig. 8.	Imágenes SEM del material de soporte: a) con <i>sandblasting</i> b) sin <i>sandblasting</i> .	42
Fig. 9.	Micrografías de un sustrato de acero AISI SAE 304, a) sin recubrimiento, b) con doble capa de TiO ₂ .	43
Fig. 10.	Imágenes SEM de una capa de TiO ₂ utilizando el material de soporte: a) con <i>sandblasting</i> b) sin <i>sandblasting</i> .	43
Fig. 11.	Imágenes SEM de dos capas de TiO ₂ utilizando el material de soporte: a) con <i>sandblasting</i> b) sin <i>sandblasting</i> .	44
Fig. 12.	Reactor fotoelectroquímico UIS_GIMBA 01 (modelo propuesto). a) Carcaza externa, b) empaques; c) fotoánodos; d) distribuidores de flujo; e) membrana; f) Cátodo.	45
Fig. 13.	Esquema del Sistema hidráulico: (a) Contenedor de solución electrolítica, (b) Válvulas de bola, (c) Bomba centrífuga, (d) Reactor Electroquímico de placas paralelas, (e) Flujómetros.	47
Fig. 14.	Etapas que involucran un proceso electroquímico de transferencia de masa, donde O y R son especies en solución.	51
Fig. 15.	Curva de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico) mostrando las diferentes regiones de control de velocidad.	52
Fig. 16.	Sistema fotoelectroquímico utilizado para realizar las pruebas	56

de microelectrólisis.

- Fig. 17.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barridos sobre un rombo de malla de acero inoxidable AISI SAE 304. 62
- Fig. 18.** Curvas de corriente muestreada (1 s) a diferentes caudales, en la solución modelo. 64
- Fig. 19.** Gráfica del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad media de flujo. 66
- Fig. 20.** Correlación experimental tipo $Sh = aRe^bSc^{0,33}$ para un reactor de placas paralelas. 73
- Fig. 21.** Gráfica log–log Sh vs. Re de varios reactores de placas paralelas reportados en la literatura con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo. 69
- Fig. 22.** Esquema de una celda fotoelectroquímica utilizada para la producción de hidrógeno y generación simultánea de oxígeno. 73
- Fig. 23.** Representación esquemática del sistema fotoelectroquímico utilizado en las pruebas de microelectrólisis. 77
- Fig. 24.** Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s. 81
- Fig. 25.** Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s en la oscuridad. 83
- Fig. 26.** Oxidación electroquímica de fenol: a) ruta directa y b) ruta 84

indirecta.

- Fig. 27.** Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s, a) bajo iluminación, b) en la oscuridad. 85
- Fig. 28.** Variación del potencial a circuito abierto (OCP) de una película semiconductor de TiO₂ soportada en una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 en agua de producción sintética bajo iluminación intermitente con luz visible. 87
- Fig. 29.** Voltamperograma lineal a 10 mV/s en agua de producción real desaireada empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 a) níquelada y b) sin níquelar. 89
- Fig. 30.** Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción real desaireada obtenido a 10 mV/s en la oscuridad. 90
- Fig. 31.** Curvas i E para el ánodo bajo iluminación en agua de producción sintética a diferentes caudales. 100
- Fig. 32.** Curvas i-E para el ánodo bajo iluminación y en la oscuridad en agua de producción sintética a diferentes caudales. 101
- Fig. 33.** Curvas i E para el cátodo en agua de producción sintética a diferentes caudales. 103
- Fig. 34.** Cronoamperometría aplicando un potencial de 1,24 V vs. Ag/AgCl bajo iluminación durante 6 h a un caudal de 1,00 LPM. 106

Fig. 35.	Degradación fotoelectroquímica de fenol a caudales de a) 0,76 LPM y b) 2,00 LPM.	107
Fig. 36.	Producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción sintética utilizando caudales de a) 0,76 LPM y b) 2,00 LPM.	109
Fig. 37.	Variación del pH en el anolito y el catolito durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción sintética utilizando diferentes caudales.	110
Fig. 38.	Producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción real utilizando un caudal de 0,76 LPM.	111
Fig. 39.	Variación del pH en el anolito y el catolito durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción real utilizando un caudal de 0.76 LPM.	112

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Diseño y construcción del sistema de reacción.	110
Anexo B. Cronoamperogramas para las diferentes caudales realizadas durante la caracterización del reactor.	112
Anexo C. Caracterización fisicoquímica del agua de producción real.	113
Anexo D. Especificaciones técnicas de la lámpara PHILIPS MHN-TD 150W/842 RX7S con filtro de luz ultravioleta.	117
Anexo E. Cronoamperogramas para las diferentes caudales realizadas durante la determinación de la relación de áreas.	118
Anexo F. Cuantificación del flujo de hidrógeno generado.	120

TÍTULO: ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE UN PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL AGUA ASOCIADA A LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO*

Autora: JARAMILLO GUTIÉRREZ, María Inés **

Palabra claves: Dióxido de Titanio; Reactor Filtro-Prensa; Fotocatálisis asistida por potencial; Dinámica de Fluido computacional; Transferencia de masa; Microelectrólisis; Macroelectrólisis; oxidación de compuestos orgánicos.

Este trabajo presenta la metodología utilizada en el estudio la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico utilizado en la producción de hidrógeno y simultanea degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas de producción.

Descripción del contenido: Inicialmente se identificaron diferentes geometrías utilizadas en la construcción de reactores fotoelectroquímicos seleccionando la configuración de tipo filtro prensa como la más adecuada. Se analizó el comportamiento hidrodinámico del reactor previamente seleccionado mediante dinámica de fluidos computacional (DFC) con el fin de garantizar una distribución homogénea del fluido, a partir de estos estudios se vio la necesidad de modificar la geometría del reactor y de esta manera se propuso el reactor UIS-GIMBA 01. Posteriormente se caracterizó el transporte se masa en el reactor UIS-GIMBA 01 mediante la obtención de correlaciones adimensionales del tipo $Sh = aRe^bSc^{0,33}$, calculadas a partir de mediciones de corriente límite en un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro).

Una vez caracterizado el sistema de reacción se realizaron estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis utilizando técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas, con el fin de determinar las condiciones de operación para llevar a cabo la producción fotoelectroquímica de hidrógeno y simultánea degradación de compuestos orgánicos. Con fines comparativos, durante este estudio se utilizó agua de producción sintética y real como solución electrolítica. Finalmente se evaluó la factibilidad del proceso fotoelectroquímico de estudio realizando pruebas de degradación de compuestos orgánicos y de producción de hidrógeno utilizando las condiciones halladas previamente.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Director: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés, Co-Director: NIÑO GÓMEZ, Martha Eugenia

TITLE: FEASIBILITY STUDY OF A PHOTOELECTROCHEMICAL PROCESS FOR THE HYDROGEN PRODUCTION FROM OILFIELD PRODUCED WASTEWATER*

Author: JARAMILLO GUTIERREZ, María Inés**

Keywords: Titanium Dioxide; Reactor Filter Press; Potential assisted photocatalysis; Computational Fluid Dynamics; Mass Transfer; Microelectrolysis; Macroelectrolysis; oxidation of organic compounds.

This document presents the methodology used in the study the feasibility of a process used in photoelectrochemical hydrogen production and simultaneous degradation of organic compounds in oilfield produced wastewater.

Description of content: Different geometries commonly used in the construction of photoelectrochemical reactors were initially identified, selecting from them a filter press type settings as the most appropriate. The hydrodynamic behavior of the previously selected reactor was analyzed by computational fluid dynamics (CFD) to ensure a homogeneous distribution of the fluid. After these studies the geometry of the reactor was changed and the UIS-GIMBA 01reactor was proposed. Subsequently, the mass transport was characterized in the UIS-GIMBA 01reactor by obtaining dimensionless correlations of the type $Sh = aRe^bSc^{0.33}$, calculated from limiting current measurements in a electrochemical model system (reduction of ferricyanide to Ferro cyanide).

Once the reaction system was characterized, studies of microelectrolysis and macroelectrolysis were performed using voltammetry and chronoamperometry techniques, in order to determine the operating conditions for carrying out the photoelectrochemical hydrogen production and simultaneous degradation of organic compounds. In this study was used the synthetic water and actual production water as electrolyte solution. Finally it was evaluated the photoelectrochemical feasibility of the studied process by testing the degradation of organic compounds and hydrogen production using the previously found conditions.

*Research work

**Faculty of Physicochemical. School of Chemical Engineering, Director: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés, Co-Director: NIÑO GÓMEZ, Martha Eugenia.

INTRODUCCIÓN

El agua es el mayor subproducto en la extracción de petróleo y gas. Normalmente, por cada barril de petróleo se producen aproximadamente tres barriles de agua y a medida que el campo envejece esta relación se hace aún mayor, sobre todo luego de implementar procesos de recobro por inyección de agua, llegando a ser un factor determinante en la vida útil de los pozos (BURNETT, y otros, 2004) (CABTREE, TYRIE, & BAILEY, 2000) (ALCONSULT INTERNATIONAL LTD, 2007) (PENDASHTEH, CHUAH, AWANG, SIAVASH, ZAINAL, & AHMADUN, 2009). En Colombia, particularmente en el campo Castilla por cada barril de petróleo se producen casi cinco barriles de agua (HOYOS, 2010).

El agua asociada a la producción de petróleo, comúnmente llamada agua de producción o agua producida, presenta propiedades fisicoquímicas que dependen de la formación geológica del yacimiento, las características del petróleo, los productos químicos usados en la extracción del crudo y el tiempo de explotación de los depósitos (ALCONSULT INTERNATIONAL LTD, 2007).

El agua de producción contiene grandes cantidades de sales disueltas, sólidos en suspensión, metales pesados, compuestos orgánicos dispersos y compuestos orgánicos disueltos. Las sales disueltas aportan cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y aniones como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- . Los sólidos en suspensión son una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos que incluyen grasas y aceites y minerales del yacimiento. Los metales pesados que comúnmente se encuentran presentes son Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag y Zn y en algunos casos metales radiactivos como ^{226}Ra y ^{87}Sr . Los compuestos orgánicos dispersos son compuestos apolares de alto peso molecular (grasas y aceites), principalmente hidrocarburos y en menor proporción fenoles alquilados (C6-C9). Los compuestos orgánicos disueltos, responsables de la toxicidad del agua de

producción, incluyen compuestos polares, como ácidos carboxílicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) y fenoles alquilados (C1-C3), y compuestos de bajo peso molecular, como benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno (BTEX) (PUDER, ELCOCK, REDWEIK, & J, 2004).

Debido a su toxicidad, el agua de producción no puede ser descargada directamente en cuerpos acuíferos naturales y por ello se deben utilizar sistemas para su descontaminación. El tratamiento requerido por la cada vez más estricta legislación ambiental representa costos que pueden limitar la rentabilidad del campo e implica un reto para las compañías petroleras que buscan convertir este residuo en un recurso de valor agregado. Hasta ahora el agua de producción tratada, sólo ha sido utilizada en la reinyección en pozos y en menor proporción en regadíos de campos agrícolas y enfriamiento de hornos en centrales generadoras de electricidad (BURNETT, y otros, 2004) (CABTREE, TYRIE, & BAILEY, 2000) (HOYOS, 2010).

Las tecnologías tradicionales para el tratamiento de agua de producción se centran en la eliminación de compuestos orgánicos dispersos, lo cual se logra eficientemente con métodos físicos, químicos, biológicos o una combinación de estos (PENDASHTEH, CHUAH, AWANG, SIAVASH, ZAINAL, & AHMADUN, 2009). Sin embargo, la salinidad y los compuestos orgánicos disueltos no se pueden eliminar con facilidad por métodos tradicionales, situación que es de preocupación gubernamental por la alteración que puedan causar dichos contaminantes al medio ambiente (AN, y otros, 2006). En Colombia, se regula el vertimiento de PAHs y BTEX, estableciendo una carga máxima permisible de 0,2 mg/L para cada uno de ellos (REPÚBLICA DE COLOMBIA, MINISTERIO DE AGRICULTURA, 2010).

Al problema de contaminación ambiental asociado al agua de producción se suma el problema de disponibilidad de energía eléctrica en los pozos petroleros. En Colombia, la mayoría de los pozos se encuentran ubicados en sitios remotos

donde no hay cobertura de interconexión eléctrica y, por tanto, para suplir los requerimientos energéticos se debe recurrir a plantas autónomas generadoras de energía que usan combustibles fósiles (CALDERON, 2006) (ECOPETROL S.A., 2010).

Para dar solución al problema del agua contaminada se ha explorado el uso complementario de tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs o PAOs) (DOMÈNECH, JARDIM, & LITTER, 2004) (ZIOLLI & JARDIM, 2002) (BESSA, SANT'ANNA, & DEZOTTI, 2001) (HAMERSKI, MORAWSKI, & GRZECHULSKA, 2000) (ADAMS, CAMPBELL, & ROBERTSON, 2008), mientras que para dar solución al problema energético se ha explorado el uso de energía renovable (solar, eólica o geotérmica) (BYRNE, KURDGELASHVILI, D, & BARNETT, 2004) (SENSSTECH SOLUCIONES S.A.S, 2012).

Dentro de las TAOs encontramos la fotocatalisis heterogénea y la electrólisis, las cuales implican la generación de radicales hidroxilo y otras especies fuertemente oxidantes que son capaces de degradar los contaminantes orgánicos recalcitrantes hasta su mineralización completa (PARRINO, CAMERARODA, LODDO, PALMISANO, & AUGUGLIARO, 2014) (FENG, HULLEBUSCH, RODRIGO, ESPOSITO, & OTURAN, 2013) (TAHIR, SALEEM, MALIK, J.R, & SIEBENHOFER, 2012) (MÉNDEZ-ARRIAGAD, TORRES-PALMA, PÉTRIERA, ESPLUGAS, GIMENEZ, & PULGARIN, 2009). Adicionalmente, la fotocatalisis heterogénea posibilita el uso de la radiación solar (FERNANDEZ-IBAÑEZ, MALATO, & ENEA, 1999) y al igual que la electrólisis posibilita la producción de hidrógeno (MA, Z, Z, R, WANG, & SUN, 2014) (VAN DE KROL & GRÄTZEL, 2012) (CARVER, ULISSI, ONG, DENNISON, HELLGARDT, & KELSALL, Modeling and evaluation of a photoelectrochemical reactor for H₂ production , 2012), el cual puede ser utilizado para la generación de energía mediante su uso en una celda de combustible.

La combinación de la fotocatalisis heterogénea y la electrólisis conduce a los procesos fotoelectroquímicos, los cuales representan una ventaja sobre los procesos fotocatalíticos ya que las reacciones conjugadas de oxidación y de reducción tienen lugar en sitios diferentes y la aplicación de un potencial externo reduce la recombinación de los pares electrón-hueco, aumentando el rendimiento de la reacción. Los procesos fotoelectroquímicos también representan una ventaja sobre los procesos electrolíticos pues mediante el aprovechamiento de la radiación se reducen los requerimientos energéticos externos debido a la fotocorriente generada espontáneamente (LIANOS, 2011) (LIANOS & ANTONIADOU, 2009).

Debido a su posición geográfica en la zona tórrida, en Colombia existen regiones con condiciones climáticas especiales que permiten pensar en la posibilidad de implementar procesos fotoelectroquímicos que hagan uso de la radiación solar, destacándose la Costa Atlántica y la Orinoquia con valores promedio de irradiación solar anual de 1825 y 1643 kWh/m²/año, respectivamente (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2005).

No obstante, la aplicación de estas tecnologías requiere el desarrollo de reactores que operados bajo condiciones óptimas permitan alcanzar las eficiencias deseadas. En este sentido, como punto de partida resulta importante diseñar, construir y evaluar reactores fotoelectroquímicos a escala banco, controlados por la transferencia de masa, que permitan estudiar el efecto de las diferentes variables de proceso y determinar los parámetros necesarios para su escalamiento (SOTELO MAZÓN, 2011).

En el presente trabajo se construyó un reactor de tipo filtro prensa a escala banco con el fin de evaluar la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir de agua de producción y la simultánea degradación de sus contaminantes orgánicos. En la Sección 1 se indica la metodología utilizada para la selección del tipo de reactor, el mejoramiento

hidrodinámico a través de dinámica de fluidos computacional (CFD, *Computational Fluid Dynamics*) y la construcción del mismo. En la Sección 2 se muestra el estudio del transporte de masa en el reactor mediante mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro y la determinación de los parámetros característicos del reactor a través de la correlación de números adimensionales. En la Sección 3 se presenta el estudio de microelectrólisis en agua de producción sintética y real realizado para determinar el intervalo de potencial de los electrodos necesario para llevar a cabo el proceso. En la Sección 4 se especifica la relación de áreas entre los electrodos, la corriente de celda y el caudal de operación que conduce a la mayor producción de hidrógeno, y finalmente se concluye sobre la factibilidad del proceso con agua de producción real.

1. ESTUDIO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

El diseño eficiente de un reactor implica el conocimiento de distintas disciplinas muchas de ellas de la ingeniería química, particularmente, en el caso de los reactores fotoelectroquímicos, en los cuales desde su etapa inicial se involucra la absorción de energía radiante en forma de fotones hasta su etapa final en la cual una molécula de un contaminante dado del medio ambiente reacciona a una especie inocua para éste, se aplican conceptos vinculados a la física del estado sólido, la fisicoquímica, la electroquímica, los fenómenos de transporte, etc. (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004) (CASSANO, ALFANO, BRANDI, & MARTÍN, 2004) (ANTONIADOU & LIANOS, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, 2010).

Los reactores fotoelectroquímicos nacen al fusionar las tecnologías electroquímicas y fotocatalítica, combinando las ventajas de cada uno de estas (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004) [31]. Por esta razón, es posible encontrar reactores electroquímicos que se han adaptado para utilizar fotocatalizadores soportados como electrodos, o bien, reactores fotocatalíticos que se han adaptado para ser asistidos por potencial. Lo anterior ha dado como resultado diversas configuraciones, tamaños y materiales de construcción para los reactores fotoelectroquímicos (CARVER, ULISSIS, ONG, DENNISON, HELLGARDT & KELSALL, 2012), (ANTONIADOU & LIANOS, 2010) (ZHAO, y otros, 2010) (KELLY & GIBSON, 2008) (KELLY & GIBSON, 2006) (MINGGU, WAN DAUD, & KASSIM, 2010).

Dentro de los reactores electroquímicos que han servido como base para el desarrollo de los reactores fotoelectroquímicos encontramos los reactores de tipo filtro-prensa, su geometría de platos paralelos permite que sea fácilmente

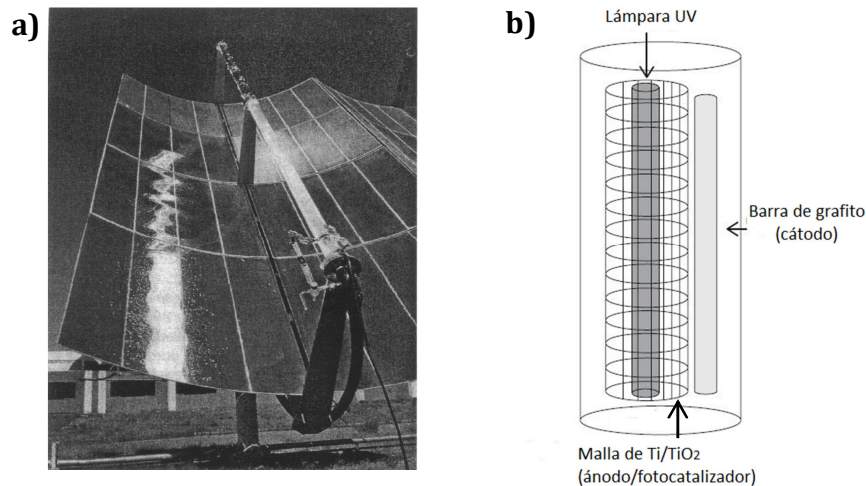
acoplado para el ingreso de la luz y garantiza la distribución uniforme del potencial y la corriente. Una de sus principales ventajas es la facilidad de escalado, desde escala laboratorio hasta escala industrial, así como su capacidad de satisfacer las demandas de producción con su montaje en apilamientos (monopolares, bipolares y mixtos). La hidrodinámica de este tipo de reactores ha sido ampliamente estudiada y mejorada (LÓPEZ-GARCÍA, HIDALGO, LVERA, CASTAÑEDA, RUIZ, & OROZCO, 2013) (TERRAZAS-RODRIGUEZ, GUTIERREZ-GRANADOS, ALATORRE-ORDAZ, PONCE DE LEON, & WALSH, 2011) (RIVERA, CRUZ-DÍAZ, RIVERO, & GONZÁLEZ, 2010) (XU, y otros, 2008) (NAVA, NUÑEZ, & GONZÁLEZ, 2007) (BUTRÓN, JUÁREZ, SOLIS, TEUTLI, GONZÁLEZ, & NAVA, 2007) (TRINIDAD & WALSH, 1996), no obstante, con el desarrollo de nuevos procesos y nuevos materiales electródicos, se ha puesto de manifiesto la necesidad de mejorar y optimizar el diseño de dichos reactores, con el objetivo de alcanzar las condiciones hidrodinámicas y las distribuciones de corriente adecuadas que permitan trabajar con sistemas de más de una fase mejorando la selectividad de las reacciones y la evacuación de subproductos gaseosos (FRÍAS-FERRER A. , Tesis doctoral, 2004).

Un aporte importante en este campo fue realizado por Frías-Ferrer (2004), quienes caracterizaron una familia de reactores electroquímicos del tipo filtro-prensa fabricados en la Universidad de Alicante. Este estudio incluyó reactores a escala laboratorio (16 cm^2 y 63 cm^2 de área electródica unitaria) pasando por reactores de escala piloto (área de superficie electródica en celda unitaria 200 cm^2) hasta en reactores industriales (3250 cm^2 de área electródica unitaria). En cada uno de ellos se analizó su comportamiento hidrodinámico (caída de presión y distribución de tiempos de residencia), las características del transporte de materia dentro del reactor (factor muy importante a la hora de trabajar a escala industrial) y se utilizaron técnicas de simulación con uno de los reactores a fin de poder modelarlo totalmente para, posteriormente, pasar a su optimización (FRÍAS-FERRER A. , Tesis doctoral, 2004) (FRÍAS-FERRER,

GIMENEZ, & PULGARIN, 2009) (LING, MOHAMED, & BHATIA, 2004) (DE LASA & SERRANO SERRANO, 2009) (EGERTON, KOSA, & CHRISTENSEN, 2006) (ver Fig. 1.2.b).

En los procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de radiación en el centro de un reactor anular, son lo que dan mejores resultados (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004). La disposición del catalizador dentro del reactor fotocatalítico, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, si no se quiere trabajar con suspensiones, es un aspecto todavía a desarrollar ya que existen múltiples propuestas y no hay una decisión sobre cuál sería más idónea (POZZO, BALTANÁS, & CASSANO, 1997). Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. Al trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión se evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004).

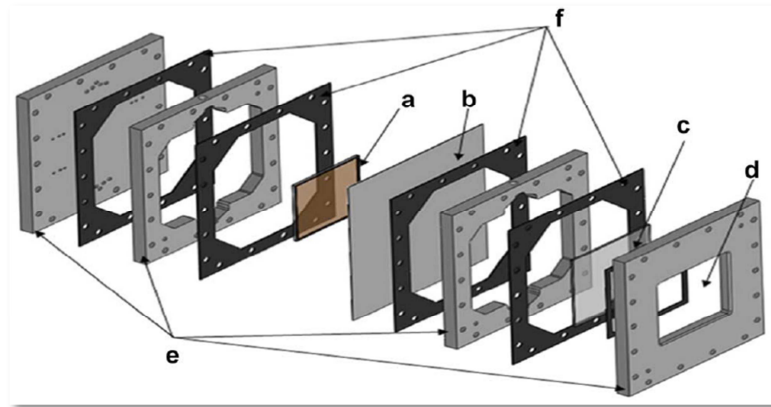
Fig. 2. Reactores foto electroquímicos, a) utilizando iluminación Solar, b) utilizando iluminación artificial



Fuentes: (FERNANDEZ-IBAÑEZ, MALATO, & ENEA, 1999); (b) (LÓPEZ-OJEDA, VARGAS-ZAVALA, GUTIÉRREZ-LARA, RAMÍREZ-ZAMORA, & DURÁN-MORENO, 2011).

Uno de los trabajos más representativos en el diseño modelado y construcción de reactores fotoelectroquímicos fue realizado por Hellgardt y *col.*(2012), quienes proponen una estrategia para la selección de este tipo de reactores y con este propósito plantean un conjunto de requisitos operativos esenciales que garantizan el funcionamiento óptimo del reactor. Como resultado de este estudio se construyó un reactor fotoelectroquímico de tipo filtro prensa utilizado para la producción de hidrógeno (ver Fig. 3). Estos mismos autores se han encargado del modelamiento matemático y la implementación de la dinámica de fluido computacional (CFD, *Computational Fluid Dynamics*) para estudiar el comportamiento hidrodinámico de reactores fotoelectroquímicos (ONG, DENNISON, HELLGARDT, & KELSALL, 2011).

Fig. 3. Reactor fotoelectroquímico de tipo filtro-prensa: a) Ánodo, b) membrana de Nafion, c) Cátodo: malla de Ti platinizada d) Ventana de cuarzo, e) cuerpo del reactor, f) empaques de nitrilo



Fuente: (CARVER, ULISSI, ONG, DENNISON, HELLGARDT, & KELSALL, Modeling and evaluation of a photoelectrochemical reactor for H₂ production , 2012).

En esta Sección se indica la metodología utilizada para la selección de un reactor fotoelectroquímico, el mejoramiento de su hidrodinámica a través de dinámica de fluidos computacional (CFD) y la construcción del mismo.

1.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para alcanzar el objetivo planteado en el presente estudio, la estrategia experimental consistió de tres partes; (a) selección un reactor fotoelectroquímico, (b) estudio hidrodinámico del sistema de reacción y (c) la construcción del reactor que será posteriormente utilizado en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir aguas de producción de la industria del petróleo.

1.2.1. Selección del reactor fotoelectroquímico. Inicialmente se realizó una extensa revisión bibliográfica con el fin de identificar los diferentes tipos de reactores fotoelectroquímicos. Fue necesario investigar reactores electroquímicos y fotocatalíticos teniendo en cuenta que estos han servido como base para el desarrollo de reactores fotoelectroquímicos. Para cada tipo de reactor se identificó la geometría, configuración, usos y materiales de construcción. Finalmente se establecieron criterios para la selección del reactor basados en la geometría de cada uno.

1.2.2. Estudio hidrodinámico del reactor. Una vez seleccionado el reactor, se utilizó la dinámica de fluido computacional (CFD) para simular el comportamiento hidrodinámico del fluido dentro del reactor y realizar mejoras en este mediante modificaciones en su geometría. Para el estudio se utilizó el software COMSOL Multiphysics® 4.3 (Burlington, MA: COMSOL, Inc.) el cual se ocupa de la solución numérica mediante elementos finitos de las ecuaciones diferenciales parciales que describen dinámica de fluidos.

La metodología utilizada para el estudio de CFD se puede describir brevemente de la siguiente manera: en primer lugar se dibujó el campo de flujo partiendo de figuras geométricas básicas en 2D las cuales se extruyeron para conformar la geometría en 3D, conformando de esta manera el dominio del modelo. Lo anterior se realizó basado en las dimensiones del reactor seleccionado. En segundo lugar se utilizó el módulo de *flujo laminar* de COMSOL® para el cual se consideraron los siguientes supuestos: flujo incompresible unidimensional en estado estacionario, isotérmico, no reactivo y en régimen laminar, fluido newtoniano con propiedades físicas constantes ($\mu = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y $\rho = 690 \text{ kg/m}^3$). Bajo estas condiciones las ecuaciones que gobiernan el movimiento son: la ecuación de Navier-Stokes (Ec. 1.1) y ecuación de continuidad (Ec. 1.2):

$$\rho(\bar{v} \cdot \nabla)\bar{v} = -\nabla P + \mu \nabla^2 v + F \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$\rho(\nabla \cdot \bar{v}) = 0 \quad \text{Ec. 1.2}$$

En donde:

v : velocidad del fluido, μ : viscosidad dinámica, F : fuerza externa de volumen,
 P : Presión , ρ : densidad

En tercer lugar se establecieron dos condiciones de frontera del modelo, la primera condición es la velocidad del fluido a la entrada del reactor, para este estudio consideraron 4 caudales de operación detallados en la Tabla 1. La segunda condición considera que no hay variaciones de presión a lo largo del reactor, asumiendo que la presión en la entrada es igual que a la salida del reactor ($P = P_0$). Finalmente se realizó el mallado del dominio de trabajo, para ellos se utilizó una malla “gruesa” para dar solución a las ecuaciones diferenciales mediante elementos finitos. Los detalles de la metodología seguida en esta etapa se describen en el Anexo A.

Tabla 1. Velocidades analizadas durante el estudio hidrodinámico

Razón de flujo Q (L/min)	Velocidad promedio de flujo v_i (m/s)	Número de Reynolds $Re = \frac{v_i \rho d_e^*}{\mu}$
0,76	0,009	240
1,00	0,012	316
1,50	0,018	474
2,00	0,024	632

* $d_e = \frac{2AB}{A+B}$, en donde A y B son el ancho y el grosor del cuerpo del reactor (m).

Se determinaron los perfiles de velocidad transversales en tres posiciones a lo largo del cuerpo del reactor: en la entrada (1,0 cm), en el centro (3,5 cm) y en la salida (6,0 cm).

Finalmente se procedió a modificar el tamaño, el número y la ubicación de los difusores, así como la longitud del cuerpo del reactor, con el fin de lograr una distribución más homogénea del flujo de fluido.

1.2.3. Construcción y montaje del reactor.

1.2.3.1. Electrodo. Como soporte para el fotoánodo y el cátodo se emplearon mallas expandidas IMT-10 calibre 20 (*Cold Rolled*) en acero inoxidable AISI/SAE 304, las cuales, además de brindar una mayor área superficial específica que una placa de las mismas dimensiones, actúan como promotores de turbulencia (WALSH F. , 1993) (ZHANG, MERRILL, & LOGAN, 2010).

- *Fotoánodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubiertas con una película de TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica de dip-coating, se utilizaron como fotoánodo.

Antes de soportar la película, las mallas fueron pulidas con un chorro de arena (*sandblasting*) de granulometría pasante malla Tyler 150 (< 104 μm) en la vidriería Cristal S.A., con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie y de esta manera mejorar la adhesión. Posteriormente, las mallas se limpiaron ultrasónicamente, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), con el fin de lograr una superficie libre de impurezas para que éstas no interfirieran en la deposición de la película.

El sol se preparó premezclando 15 mL de 1-butanol (Merck, 99,5%) y 1,5 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%) con agitación durante 15 min y agregando posteriormente 3,288 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%)

con agitación durante 60 min. La relación volumétrica butóxido:1-butanol empleada fue de 1,0:4,6 y la relación molar butóxido:acetilacetona empleada fue de 1,0:1,5. Seguidamente, se agregaron 0,493 mL de agua con agitación durante 60 min. La relación molar butóxido:agua empleada fue de 1,0:2,8. Los recubrimientos con dos capas se obtuvieron por inmersión de la malla en el sol, empleando una velocidad de extracción de 3 cm/min, secando a temperatura ambiente (25 °C) durante 20 min y repitiendo el proceso. Finalmente, las películas se calcinaron en una mufla llevando inicialmente la temperatura hasta 110 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h, y posteriormente llevándola hasta 400 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h (BARATI & FAGHIHI, 2009).

Las películas de TiO₂ se caracterizaron preliminarmente por microscopía óptica utilizando un microscopio digital OLYMPUS U-AN360-3 para comprobar el recubrimiento uniforme del TiO₂ y descartar aquellas que presentaran desprendimiento. Posteriormente, las películas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) en un equipo FEI QUANTA FEG 650 para observar con más detalle la morfología del recubrimiento.

- *Cátodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 niqueladas por electrodeposición se utilizaron como cátodo. Las mallas se limpiaron ultrasónicamente antes del niquelado, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), y posteriormente se sometieron a un proceso de niquelado en la empresa Niquelados Moreno S.A.

1.2.3.2. Selección de los materiales para la construcción del reactor. Durante la fabricación del cuerpo del reactor se tuvieron en cuenta materiales que facilitarían el paso de la luz (como el vidrio y el acrílico), además de ser resistentes e inertes al contacto con el electrolito.

1.2.3.3. Construcción las piezas del reactor. Se elaboraron los planos de cada una de las piezas del reactor, para ello se utilizó el software de diseño Solidworks 2011 (Waltham, MA: Solidworks corporation.). Las piezas así diseñadas fueron mecanizadas por la empresa Metalcril utilizando una ruteadora CNC (Control Numérico por Computadora).

1.2.3.4. Montaje del reactor. Cada una de las partes del reactor se ensambló, de acuerdo a una configuración previamente establecida. Para la unión de las partes se utilizaron tornillos de acero inoxidable los cuales se aseguraron con sus respectivas tuercas. Para evitar fugas en el reactor se utilizaron empaques de neopreno y silicona líquida.

De acuerdo con el modo de operación establecido, se seleccionaron los elementos que conforman el sistema hidráulico. De esta manera se utilizaron 2 tanques reservorios de 4 L, una bomba centrífuga marca Little GIANT modelo 2-MD, válvulas de bola de media pulgada en PVC, dos rotámetros marca Dwyer mod 144^a y tubería marca y conexiones (½”) de PVC marca Pavco.

1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.3.1. Selección del reactor. Los diferentes tipos de reactores electroquímicos (LÓPEZ-GARCÍA, HIDALGO, LVERA, CASTAÑEDA, RUIZ, & OROZCO, 2013) (FRÍAS-FERRER, y otros, 2011) (HERNÁNDEZ-TAPIA, VAZQUEZ-ARENAS, & GONZÁLEZ, 2013) (RIVERO, GRANADOS, RIVERA, CRUZ, & GONZÁLEZ, 2010) (ALONSO, LAPIDUS, & GONZÁLEZ, 2008), fotocatalíticos (DE LASA & SERRANO SERRANO, 2009) (EGERTON, KOSA, & CHRISTENSEN, 2006) (POZZO, BALTANÁS, & CASSANO, 1997) y fotoelectroquímicos (ANTONIADOU

& LIANOS, Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell, 2010) (MINGGU, WAN DAUD, & KASSIM, 2010) (FERNANDEZ-IBAÑEZ, MALATO, & ENEA, 1999) (LING, MOHAMED, & BHATIA, 2004) (MARINANGELI & OLLIS, 1982) consultados en la literatura, se clasificaron de acuerdo a su geometría en anulares, tubulares, filtro-prensa y de lecho fluidizado. Cada uno de estos reactores se evaluó teniendo en cuenta cuatro criterios de selección íntimamente relacionados con la geometría del reactor:

- Maximizar la absorción de fotones por unidad de volumen del reactor: el diseño del reactor debe ser adecuado para permitir el ingreso de la luz con el fin de aprovechar la mayor cantidad de radiación posible.
- Separar los productos de reacción: si los productos no se separan adecuadamente pueden ocurrir reacciones de recombinación lo que disminuirá la eficiencia global del proceso, incluso es posible que ocurran mezclas explosivas entre los productos, haciendo necesario la separación de los compartimientos anódicos y catódicos.
- Optimizar la distribución de potencial el reactor: disminuyendo la distancia entre los electrodos se minimizan las pérdidas resistivas en la solución. De igual forma el fotoánodo y el cátodo deben mantener una simetría con el fin garantizar una adecuada distribución de potencial y corriente en el reactor.
- Garantizar la resistencia química del reactor: los materiales utilizados para su construcción deben ser inertes al contacto con el electrolito e impermeable al hidrógeno, permitiendo así efectiva recolección del producto final.
- Garantizar una buena distribución del fluido en el reactor: las condiciones hidrodinámicas de un reactor fotoelectroquímico son importantes porque controlan la uniformidad del transporte de masa además de controlar la retirada de gases que se puedan generar.

El resumen de este análisis se encuentra en la Tabla 2.

Tabla 2. Criterios para seleccionar un reactor fotoelectroquímico aplicado a reactores con diferentes geometrías

Tipo de Reactor	Criterio de selección			
	Recolección de luz	Separación de productos	Distribución uniforme de potencial	Distribución uniforme de flujo
Anular	X	√	?	√
Tubular	√	√	√	√
Filtro Prensa	√	√	√	√
Lecho Fluidizado	√	X	√	X

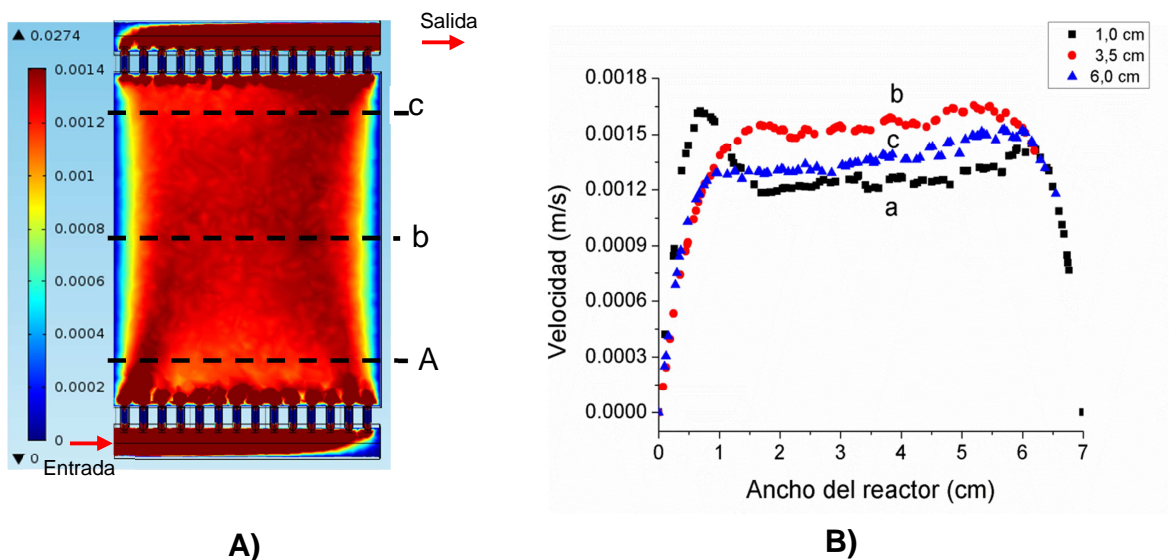
De la Tabla 2, se concluye que los reactores de tipo filtro prensa y tubulares cumplen con todos los criterios de selección. Aunque el reactor tubular tiene ventajas para aplicaciones solares, su configuración concéntrica dificulta la separación de los productos, además los problemas asociados a la distribución de potencial en dirección axial, estas razones llevaron a la selección de un reactor de tipo filtro-prensa.

1.3.2. Estudio hidrodinámico del reactor. Una vez seleccionada la configuración de tipo filtro prensa como la más adecuada para llevar a cabo el proceso fotoelectroquímico de interés se estableció como diseño base el reactor filtro prensa UA.63.15 reportado por Frías-Ferrer y *col.*, ya que, fue la única referencia que brindaba medidas completas de cada una de las piezas del reactor. A este reactor se le realizó un estudio hidrodinámico con el fin de determinar el campo de velocidad promedio de fluido a diferentes números de Reynolds. La

metodología utilizada para la construcción de este modelo se encuentra explicada de forma detallada en el anexo A.

El patrón de flujo a 1,5 L/min (0,018 m/s) al interior del reactor propuesto por Frías-Ferrer se presenta en la Fig. 4.A. La velocidad del fluido está representada por una escala de colores; el color azul indica las zonas de baja velocidad y el color rojo las zonas de alta velocidad. El perfil de velocidad a lo ancho del canal en tres puntos diferentes ubicados a lo largo del reactor (a 1,0, 3,5 y a 6,0 cm de los distribuidores de entrada) se muestra en la Fig. 4 B.

Fig. 4. A) Patrón de flujo en la fase líquida a 0.018 m/s (~1,5 LPM) en el reactor Propuesto por Frías Ferrer, B) Perfiles de velocidad para tres puntos ubicados a lo largo del canal de flujo: a) en 1,0 cm b) 3,5 cm c) 6 0 cm de distancia de los distribuidores de entrada del reactor UA.63.15



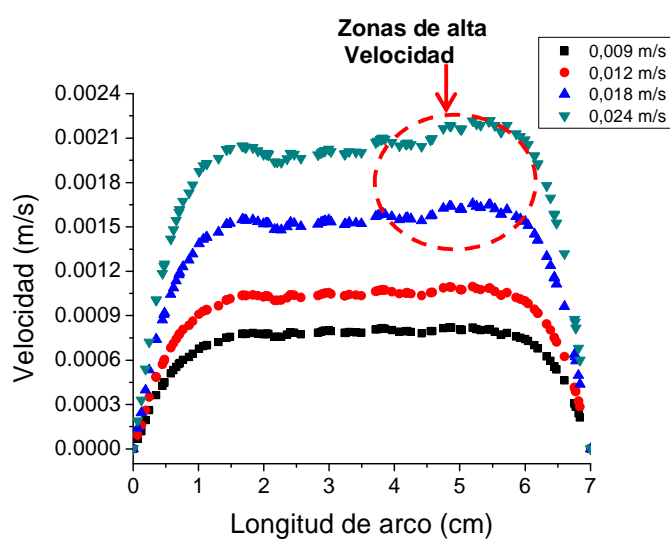
Fuente: autora.

En la Figura 4.A se puede observar que el fluido al entrar por el ducto de entrada presenta una velocidad alta (zona roja), pero al finalizar su trayectoria

choca con las paredes ocasionando una zona estancada de velocidad baja (zona azul), de esta manera el fluido al atravesar las boquillas del distribuidor sufre una mayor aceleración en los distribuidores cerca a la entrada. Esto trae como consecuencia la formación de flujos preferenciales de velocidad relativamente alta en regiones cercanas a las paredes laterales del cuerpo del reactor, especialmente en el extremo izquierdo. Dicho comportamiento se puede observar claramente en el perfil de velocidad mostrado en la Figura 4.B a la entrada del reactor (a). No obstante, este efecto disminuye progresivamente a lo largo del cuerpo del reactor (b). Cabe señalar que un comportamiento similar se presenta a la salida del reactor (c), especialmente en el extremo derecho, debido a los efectos de salida del distribuidor.

Los perfiles de velocidad a 3,5 cm de distancia de los distribuidores de entrada obtenidos a las velocidades promedio de flujo estudiadas (0,009, 0,012, 0,018 y 0,024 m/s) se muestran en la Figura 5.

Fig. 5. Perfil de velocidad para diferentes caudales de operación (0,76; 1,00; 1.4 y 2 LPM) en un plano ubicado a 3,5 cm de los distribuidores de entrada, utilizando el reactor UA63.15



En la Figura 5 se puede observar que los perfiles de velocidad varían con la velocidad promedio de flujo. La presencia de flujos preferenciales hacia los extremos del reactor se hace más notoria a medida que se incrementa la velocidad del fluido

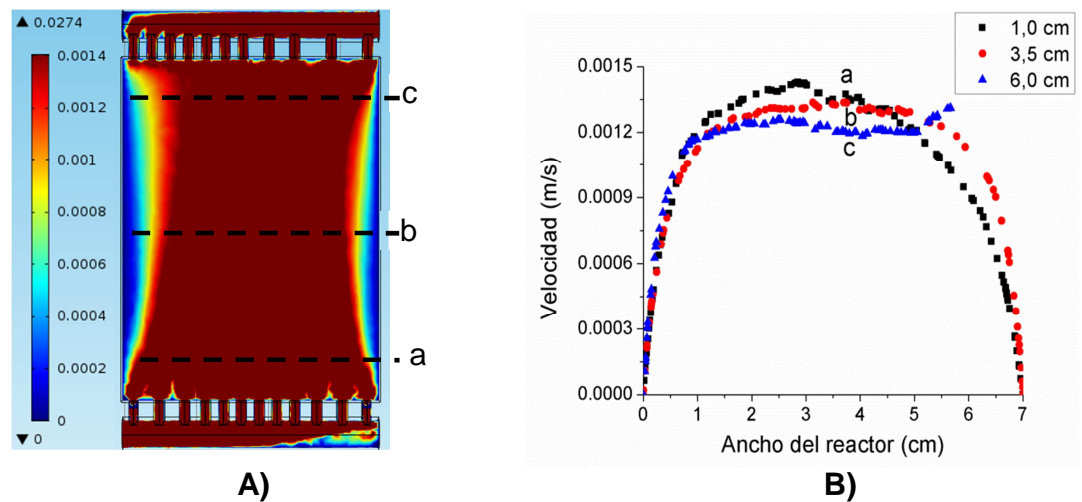
1.3.2.1 Modificaciones del reactor. Con el fin de eliminar los flujos preferenciales y zonas estancadas presentes en el reactor base (Frías Ferrer y col.) se realizaron modificaciones en la geometría y en las boquillas de los distribuidores de flujo tanto en la entrada como a la salida del reactor, específicamente se modificó en el diámetro de los distribuidores y su disposición en el canal de fluido. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los cambios realizados con respecto al reactor de base.

Tabla 3: Dimensiones de los reactores filtro prensa analizados mediante CFD

Reactor	Dimensiones del compartimento donde circula el fluido			
	Anchura <i>B (cm)</i>	Longitud <i>L (cm)</i>	Altura <i>S (cm)</i>	Boquillas para los distribuidores de fluido en la entrada y la salida
<i>UA63.15</i> (Frías-Ferrer)	7	9	1.5	2 filas paralelas cada una con 13 orificios paralelos (diámetro :2 mm)
<i>UIS-GIMBA 01</i> (reactor modificado)	7	10	2	2 filas paralelas cada una con 12 orificios paralelos de diferente diámetro (ver anexo A).

El patrón de flujo a 1,50 L/min (0,018 m/s) para el nuevo distribuidor se presenta en la Figura 6.A.

Fig. 6. A) Patrón de flujo en la fase líquida a 0.018 m/s (~1,5 LPM) en el reactor UIS-GIMBA 01. B) Perfiles de velocidad para tres puntos ubicados a lo largo del canal de flujo: a) en 1,0 cm; b) 3,5 cm; c) 6,0 cm de distancia de los distribuidores de entrada del reactor UIS-GIMBA 0



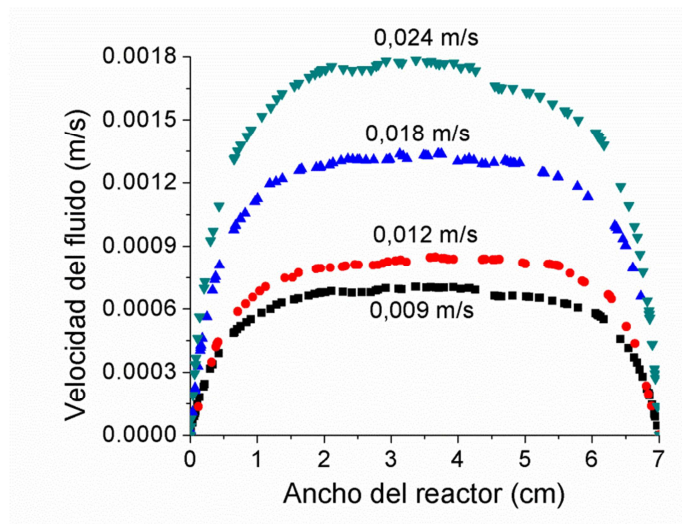
Fuente: autora.

En la Figura 6.A se puede observar que el nuevo diseño presenta una distribución de velocidad promedio de flujo más homogénea a lo largo del reactor. Obsérvese que los flujos preferenciales desaparecen y se alcanza un flujo completamente desarrollado. Sin embargo, cabe señalar que los efectos de pared se hacen más evidentes, especialmente a la entrada en el extremo derecho. En la Figura 6.B se puede observar que los perfiles de velocidad a diferentes posiciones del cuerpo del reactor presentan fluctuaciones más bajas en comparación a los mostrados en la Figura 4.B. Si bien persiste un ligero flujo preferencial a la entrada (a) en el extremo izquierdo, este desaparece completamente en el centro del reactor (b) y se alcanza un perfil de velocidad bien desarrollado. De la misma

manera el flujo preferencial a la salida (c) en el extremo derecho es menos significativo que el presentado en el reactor propuesto por Frías-Ferrer.

Los perfiles de velocidad en un plano de corte ubicado en la mitad del canal de flujo (c) obtenidos a las velocidades promedio de flujo estudiadas se muestran en la Fig. 7.

Fig. 7. Perfil de velocidad para diferentes caudales de operación (0,76; 1,00; 1,50 y 2,00 LPM.) en un plano ubicado a 5 cm de los distribuidores de entrada, utilizando el reactor UIS-GIMBA 01



Fuente: autora.

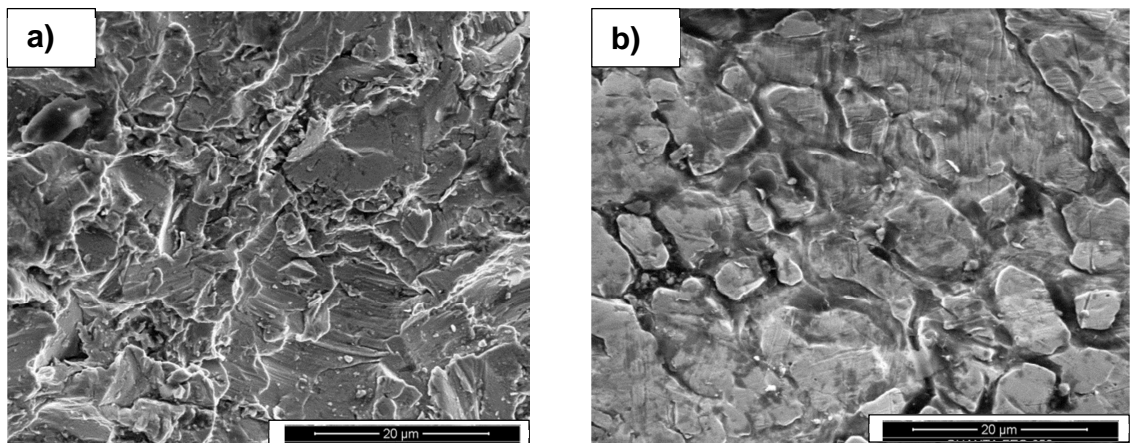
En la Fig. 7 se puede observar que el diseño propuesto en este trabajo presentó un mejor comportamiento del patrón de flujo respecto al diseño propuesto por Frías-Ferrer. Con las modificaciones realizadas se alcanza el denominado perfil parabólico con un valor máximo en el centro del reactor y un valor nulo en las paredes del mismo. A mayores velocidades de flujo se alcanza un perfil más parabólico. Finalmente es importante resaltar que con las mejoras

realizadas en la geometría del reactor también fue posible eliminar zonas de flujo preferencial en el reactor.

1.3.3. Construcción y montaje del reactor

1.3.3.1 *Caracterización de las películas del fotoánodo.* Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) a 500 aumentos del material de soporte (mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304) con *sandblasting* y sin *sandblasting* se muestran en la Fig. 8.

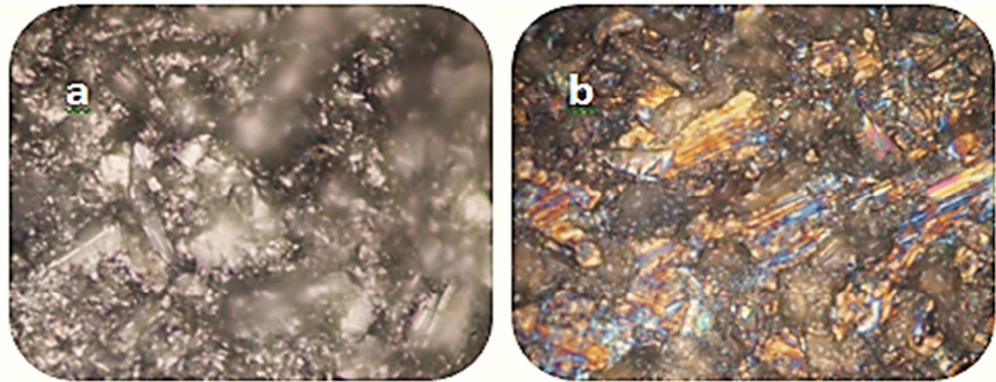
Fig. 8. Imágenes SEM del material de soporte: a) con *sandblasting* b) sin *sandblasting*



En la Fig. 8.a se puede observar que el material de soporte pulido con *sandblasting* proporciona una mayor rugosidad de la superficie, lo que es adecuado para garantizar una mayor adherencia de la película de TiO_2 .

Una vista comparativa bajo el microscopio óptico a 400 aumentos de un sustrato sin recubrimiento (a), y un sustrato con dos capas de TiO_2 (b) se muestra en la Fig. 9.

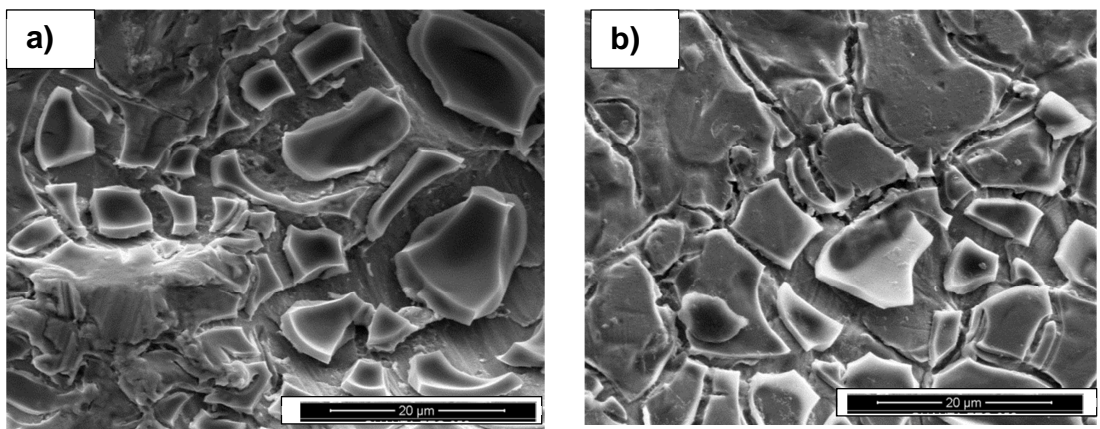
Fig. 9. Micrografías de un sustrato de acero AISI SAE 304, a) sin recubrimiento, b) con doble capa de TiO₂



En la Figura 9.b se observan los colores característicos de las películas de TiO₂ en contraste con la coloración observada en la Fig. 8.a para el soporte sin recubrimiento. Es importante resaltar que no se observaron desprendimientos de las películas de TiO₂.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 500 aumentos de una película de TiO₂ utilizando el material de soporte con *sandblasting* y sin *sandblasting* se muestran en la Fig. 10.

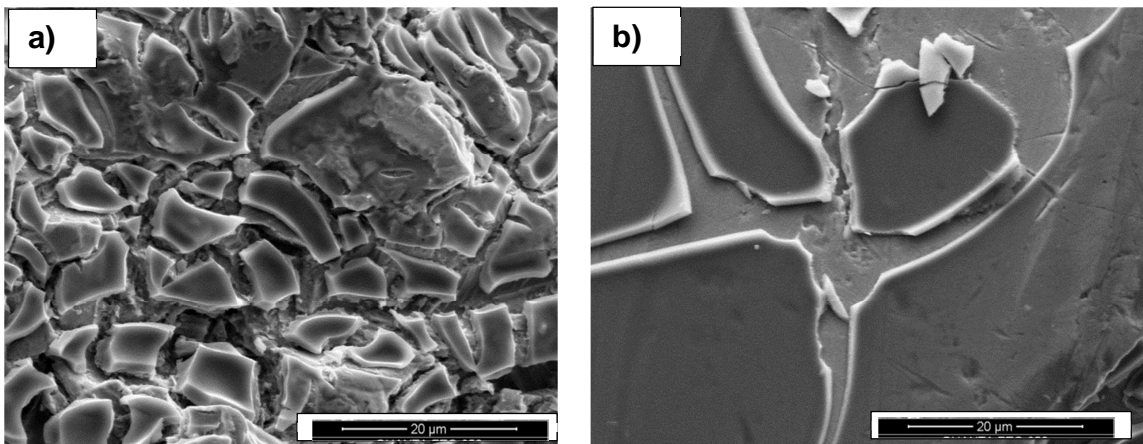
Fig. 10. Imágenes SEM de una capa de TiO₂ utilizando el material de soporte: a) con *sandblasting* b) sin *sandblasting*



En la Fig. 10 se puede observar que con una capa de TiO_2 existen muchos lugares donde el acero está descubierto, esto hace necesario utilizar una segunda capa de TiO_2 , para garantizar el total cubrimiento del material de soporte.

Una vista comparativa de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 500 aumentos de dos capas de TiO_2 utilizando el material de soporte con *sandblasting* y sin *sandblasting* se muestra Fig. 11.

Fig. 11. Imágenes SEM de dos capas de TiO_2 utilizando el material de soporte: a) con *sandblasting* b) sin *sandblasting*



En la Fig.°11 se observa que los trozos de la película son más pequeños al utilizar dos capas de TiO_2 sobre el material de soporte con *sandblasting* (Fig. 11.a) que en el material sin *sandblasting* (Fig. 11.b). Para procesos en el cual se utilizan ciertas condiciones de flujo no es conveniente tener trozos de recubrimiento grandes, ya que, puede ocurrir el desprendimiento de la película lo que finalmente afectaría las mediciones fotoelectroquímicas.

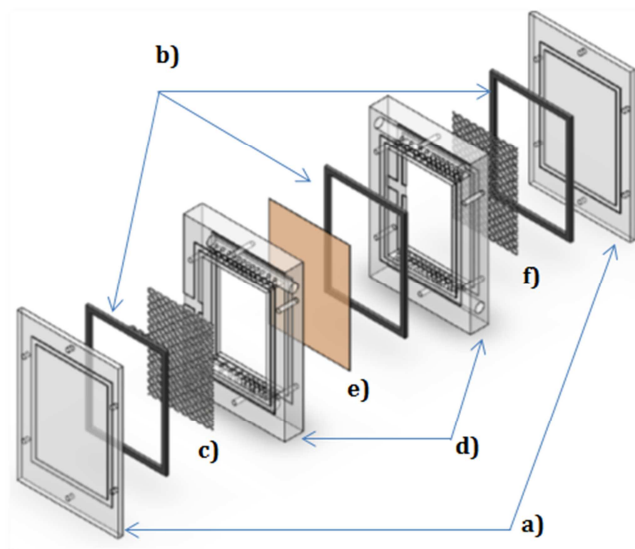
Estos resultados mostraron la importancia de un utilizar un método de pulido de la superficie, así como la necesidad de utilizar dos capas de TiO_2 .

1.3.3.2 *Materiales para la construcción del reactor.* Con el fin de adaptar la tecnología fotoelectroquímica al reactor electroquímico filtro -prensa seleccionado, se estudiaron tres materiales (vidrio común, vidrio Pyrex y polimetilmetacrilato) con buena transmitancia a la radiación visible (350nm-750nm) para construir las paredes del reactor ya que a través de estas entrará la luz que incidirá sobre el fotoánodo. Se seleccionó el polimetilmetacrilato (PMMA) debido a que este material presenta una transparencia del 93% permitiendo una buena transmisión de la luz, es resistente a la intemperie y a los rayos UV, además de ser ligero y resistente al impacto en comparación con el vidrio común. Su bajo costo lo hace asequible en comparación con el vidrio Pyrex.

1.3.3.3 *Construcción del reactor.* Las las piezas que conforman el reactor UIS-GIMBA 01 se muestra en la Fig.12. A continuación se detallan cada una de ellas:

Fig. 12. Reactor fotoelectroquímico UIS_GIMBA 01 (modelo propuesto).

- a) Carcaza externa, b) empaques; c) fotoánodo; d) distribuidores de flujo; e) membrana; f) Cátodo



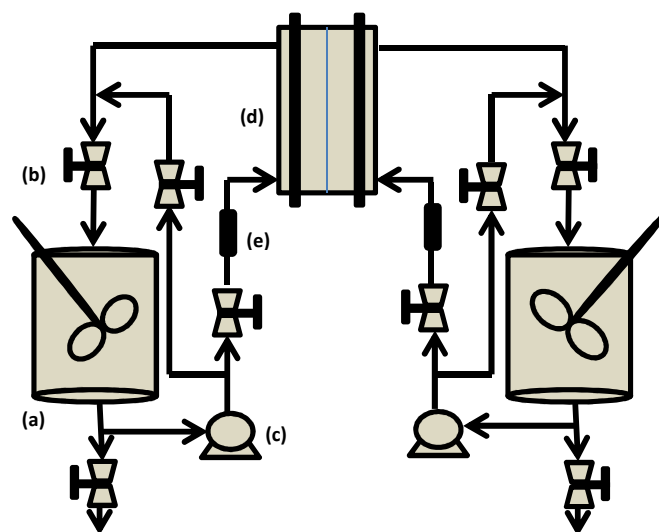
Fuente: autora.

- a) *Carcaza externa*: fabricadas en polimetilmetacrilato y con un espesor de 5mm con el fin de permitir el paso de la luz al interior del reactor. Estas piezas se ubican próximas a los electrodos con el fin de reducir al máximo la distancia que deben atravesar los rayos de luz para llegar al fotoánodo.
- b) *Empaques*: permiten un sellado hermético del reactor (con ayuda de 6 tornillos de 4 mm de espesor). Son fabricados en neopreno y están ubicados entre las piezas de polimetilmetacrilato que componen la carcaza del reactor.
- c) *Fotoánodo*: películas de TiO₂ sobre la malla de acero inoxidable ASSI SAE 304.
- d) *Distribuidores de flujo*: son los encargados de dispersar el fluido a lo largo del compartimiento interno del reactor además de evitar que se presenten zonas estancadas y de retromezclado. El reactor consta de 2 distribuidores: uno para el compartimiento anódico y otro para el compartimiento catódico.
- e) *Membrana*: es una membrana de intercambio iónico (Ameridia Neosepta AMX). Está ubicada en la parte media del reactor y es la encargada de evitar que se mezclen los productos de las semireacciones.
- f) *Cátodo*: mallas de acero Inoxidable ASSI-SAE 304 niqueladas

1.3.3.4. *Montaje del reactor*. El reactor UIS-GIMBA 01 se acopló al sistema hidráulico mostrado en la Fig. 13, el cual se compone de 2 tanques reservorios con capacidad de 4 litros cada uno (a), de cada reservorio una bomba centrífuga marca Little GIANT modelo 2-MD (c) succiona la fase líquida y la impulsa en forma ascendente hacia el reactor de filtro prensa (d). Los flujos de operación (0,76; 1,00; 1,50 y 2,00 LPM.) se ajustan por medio de válvulas de bola de PVC (b) y son controlados por un medidor de flujo marca Dwyer mod 144^a (e), estos se colocan en la línea principal de alimentación. La línea de salida de líquido del reactor UIS-GIMBA 01 regresa al tanque reservorio donde ocurre la mezcla del electrolito.

Se utilizaron dos tanques de recirculación para cada compartimiento (anódico y catódico) con el fin de evitar cambios drásticos en la concentración que puedan ocasionar las caídas de potencial a través del reactor. El uso de este tanque permite que los cambios importantes de la concentración ocurran fuera del reactor, mientras que dentro de este el cambio de concentración de la especie electroactiva se lleva a cabo de manera gradual. Adicionalmente permite mantener al electrolito dentro del sistema un tiempo de residencia mayor (comparado con una operación de un paso simple) permitiendo que se continúen dando reacciones químicas (VAN DE KROL & GRÄTZEL, 2012).

Fig. 13. Esquema del Sistema hidráulico: (a) Contenedor de solución electrolítica, (b) Válvulas de bola, (c) Bomba centrífuga, (d) Reactor Electroquímico de placas paralelas, (e) Flujiómetros



Fuente: autora.

1.4 CONCLUSIONES

La configuración de tipo filtro-prensa garantizó las mejores condiciones geométricas para la construcción del reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01.

El reactor UIS-GIMBA 01 presentó una distribución más homogénea de la velocidad promedio de flujo en comparación en comparación con el reactor UA.63.15 propuesto por Frías-Ferrer, alcanzándose un perfil parabólico en el centro del reactor, el cual se hizo más evidente a mayores velocidades de flujo.

El uso del pulido con *sandblasting* proporcionó una mayor rugosidad de la superficie, garantizando una mayor adherencia de la película.

2. CARACTERIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL REACTOR FILTRO-PRENSA UIS-GIMBA 01 VÍA CORRIENTE LÍMITE

2.1. INTRODUCCIÓN

El desempeño y la eficiencia de los procesos fotoelectroquímicos dependen en gran medida de los fenómenos de transferencia de masa y factores hidrodinámicos al interior del reactor, ya que permiten determinar las condiciones de operación adecuadas que garantizan el funcionamiento eficiente del reactor.

En reactores electroquímicos la transferencia de masa global se caracteriza por la evaluación del coeficiente de masa promedio, k_m , determinado por la técnica de corriente límite de convección-difusión para una especie electroactiva presente en un electrolito de concentración conocida, a temperatura constante, y utilizando un electrodo con área geométrica fija. La evaluación de k_m se puede utilizar para comparar el desempeño de un reactor contra los reactores similares y evaluar su idoneidad para un proceso electroquímico en particular (XU, y otros, 2008) (RECIO, HERRASTI, VAZQUEZ, PONCE DE LEON, & WALSH, 2013).

La técnica de corriente límite de convección-difusión consiste en registrar una curva de corriente, en estado estacionario, frente a potencial, y obtener el valor de la corriente medida en la meseta de la curva. La técnica normalmente se aplica a una combinación reacción/electrodo modelo en presencia de una alta concentración de electrolito soporte. La contribución de la migración de reactivos al transporte de materia se puede así ignorar debido al exceso de electrolito soporte y el problema se reduce a un proceso de transporte convección-difusión. Existe una variedad de reacciones test todas ellas prácticamente reversibles en las condiciones empleadas (GONZÁLEZ-GARCÍA, FRÍAS, EXPÓSITO, MONTIEL, ALDAZ, & CONESA, 2000).

- Reducción del ión ferricianuro (hexacianoferrato (III)) o la oxidación del ión ferrocianuro (hexacianoferrato (II)) en un medio neutro (por ejemplo KCl) o alcalino (KOH) sobre platino u otro.
- Reducción de iones cúprico a cobre metálico en un medio sulfato ácido.
- Reducción del oxígeno molecular disuelto en un medio neutro (por ejemplo NaCl) o alcalino (KOH) sobre un electrodo de platino, oro, plata o monel.
- Reducción de triioduro a ioduro en un medio de ioduro potásico, normalmente sobre un electrodo de platino.

2.1.1. Fenómenos de transporte en procesos electrolíticos. Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas que tienen lugar en la interface electrodo/electrolito y ocurren vía transferencia de carga. El progreso de estas reacciones depende de las velocidades de llegada de reactivo y retirada del producto de la superficie del electrodo, además de la transferencia de carga en la interface (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004) (COEURET, 1992).

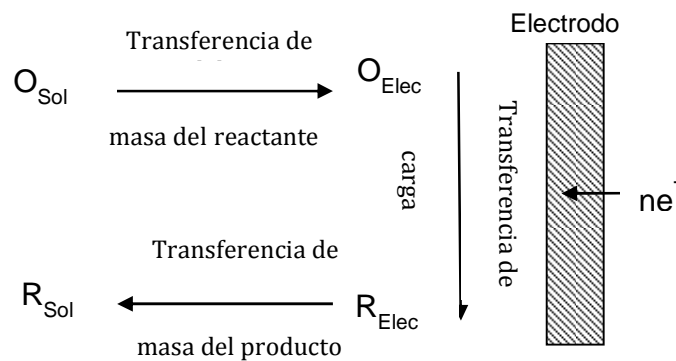
El proceso global en el que la especie "O" se reduce por la ganancia de electrones a una especie "R" está definida en la Ec. 2.1:



Los procesos electrolíticos involucran tres etapas: 1) El desplazamiento de las especies electroactivas del seno del electrolito a la superficie del electrodo. 2) Reacción en la superficie del electrodo vía transferencia de carga. 3) Desplazamiento de los productos de reacción al seno del electrolito, para permitir que las otras especies se desplacen del seno del electrolito a la superficie del electrodo y posteriormente su reacción. La velocidad global del proceso

dependerá de la etapa cuya velocidad sea menor. Esta continua conversión de reactivos en productos se esquematiza en la Fig. 14.

Fig. 14. Etapas que involucran un proceso electroquímico de transferencia de masa, donde O y R son especies en solución

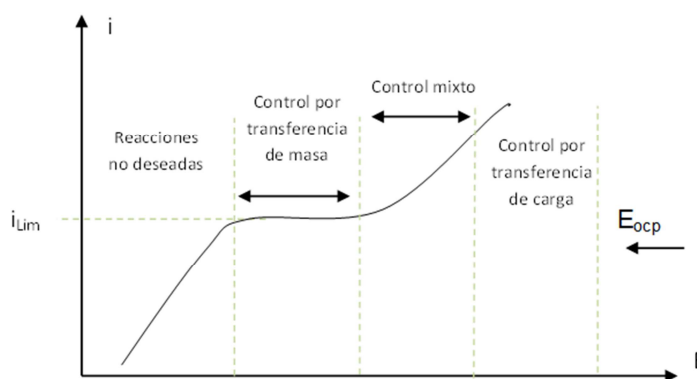


Fuente: autora.

2.1.2. Tipos de control en un proceso electroquímico. De manera general todo proceso electroquímico puede considerarse dos casos extremos; el control por transferencia de carga pura o el control por transporte de materia pura. En la Fig. 15, se muestra el perfil general de la curva corriente (i) versus potencial (E), donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico; la zona (I) se encuentra inmediatamente negativo al potencial de circuito abierto (E_{ocp}) donde la reacción está controlada por transferencia de carga y la velocidad de reacción está gobernada por una energía de activación en la superficie del electrodo. La zona (II) se observa en la medida que el potencial aplicado se hace más negativo y la concentración superficial de reactivo cae por debajo de su valor en el seno de la solución, por tanto, el transporte de materia comienza a ser un proceso importante. Finalmente en la

zona III, cuando el potencial se hace aún más negativo la concentración en la superficie del electrodo cae a cero la densidad de corriente está totalmente controlada por transporte de materia. La corriente correspondiente a esta condición es la corriente límite (i_{Lim}), la cual es independiente al potencial aplicado en la zona de control por transporte de masa, pero es fuertemente dependiente de las condiciones de transporte de materia (y por lo tanto del flujo) (XU, y otros, 2008) (GOODRIDGE & SCOTT, 1995) (WALSH F. , 1993).

Fig. 15. Curva de corriente muestreada (corriente vs. potencial catódico) mostrando las diferentes regiones de control de velocidad



Fuente: autora.

Es deseable que el proceso electroquímico y fotoelectroquímico esté controlado por transporte de masa, ya que de esta forma se alcanza mayor conversión de reactivos bajo ciertas condiciones hidrodinámicas.

2.1.3. Caracterización del transporte de masa. La caracterización del reactor filtro prensa involucra una correlación entre los mecanismos de transporte de masa, el factor geométrico adimensional y el régimen de flujo. Por ello el

conocimiento de las relaciones existentes entre los mecanismos de transporte de masa y la hidrodinámica es un instrumento muy importante, ya que es posible fijar qué factor es más fácil variar para mejorar el funcionamiento de un reactor electroquímico cuando éste opera bajo condiciones de control por transporte de materia (XU, y otros, 2008) (RALPH, HITCHMAN, MILLINGTON, & WALSH, 1996).

En el caso de un flujo bien establecido en un reactor de filtro-prensa, la correlación para el transporte de masa toma la forma descrita en la Ec. 2.2:

$$Sh = aRe^bSc^{0,33} \qquad \text{Ec. 2.2}$$

donde la constante experimental a se relaciona con la geometría y tamaño de la celda, mientras que b se relaciona con el régimen hidrodinámico del fluido. El número de Sherwood, Sh , describe la relación que existe entre el transporte convectivo y transporte difusivo de masa. El número de Reynolds, Re , que relaciona la intensidad de convección forzada, con respecto a los esfuerzos viscosos y por último, el número de Schmidt, Sc , que relaciona las propiedades de transporte del electrolito (RIVERO, RIVERA, CRUZ-DÍAZ, MAYEN, & GONZÁLEZ, 2012) (BROWN, PLETCHER, & WALSH, 1993).

En esta Sección, se aborda una estrategia experimental para la obtención de correlaciones adimensionales de transporte de masa a través del número Sherwood (Sh), en términos de condiciones de flujo mediante el número de Reynolds (Re) y las propiedades del transporte del electrolito representados por el número de Schmidt (Sc), mediante mediciones de corriente límite en un sistema electroquímico modelo (reducción de ferricianuro en ferrocianuro). En el caso particular de un reactor de tipo filtro-prensa, la correlación de grupos adimensionales toma la forma descrita en la Ec. 2.2.

Los resultados obtenidos en esta Sección permitirán avanzar en la construcción y escalado de reactores foto-electroquímicos de tipo filtro-prensa que buscan simultáneamente degradar compuestos orgánicos y producir hidrogeno a partir del agua asociada a la recuperación del petróleo.

2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Sistema electroquímico

2.2.1.1. Solución electrolítica. La solución modelo se compone de 0.005 M de ferricianuro de potasio, 0.025 M de ferrocianuro de potasio y 0.500 M de Sulfato de sodio como electrolito soporte, las soluciones se prepararon empleando reactivos de grado analítico en agua desionizada.

2.2.1.2. Electroodos. Como soporte para el fotoánodo y el cátodo se emplearon mallas expandidas IMT-10 calibre 20 (*Cold Rolled*) en acero inoxidable AISI/SAE 304, las cuales, además de brindar una mayor área superficial específica que una placa de las mismas dimensiones, actúan como promotores de turbulencia (WALSH F. , 1993) (ZHANG, MERRILL, & LOGAN, 2010).

- *Fotoánodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubiertas con una película de TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica de dip-coating, se utilizaron como fotoánodo.

Antes de soportar la película, las mallas fueron pulidas con un chorro de arena (*sandblasting*) de granulometría pasante malla Tyler 150 (< 104 µm) en la empresa Vidriería Cristal S.A., con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie y de esta manera mejorar la adhesión. Posteriormente, las mallas se limpiaron ultrasónicamente, empleando primero etanol y luego acetona (20 min

con cada uno), con el fin de lograr una superficie libre de impurezas para que éstas no interfirieran en la deposición de la película.

El sol se preparó premezclando 73,96 mL de 1-butanol (Merck, 99,5%) y 8,04 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%) con agitación durante 15 min y agregando posteriormente 16,11 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) con agitación durante 60 min. La relación volumétrica butóxido:1-butanol empleada fue de 1,0:4,6 y la relación molar butóxido:acetilacetona empleada fue de 1,0:1,5. Seguidamente, se agregaron 2,43 mL de agua con agitación durante 60 min. La relación molar butóxido:agua empleada fue de 1,0:2,8. Los recubrimientos con dos capas se obtuvieron por inmersión de la malla en el sol, empleando una velocidad de extracción de 3 cm/min, secando a temperatura ambiente (25 °C) durante 20 min y repitiendo el proceso. Finalmente, las películas se calcinaron en una mufla llevando inicialmente la temperatura hasta 110 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h, y posteriormente llevándola hasta 400 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h (BARATI & FAGHIHI, 2009).

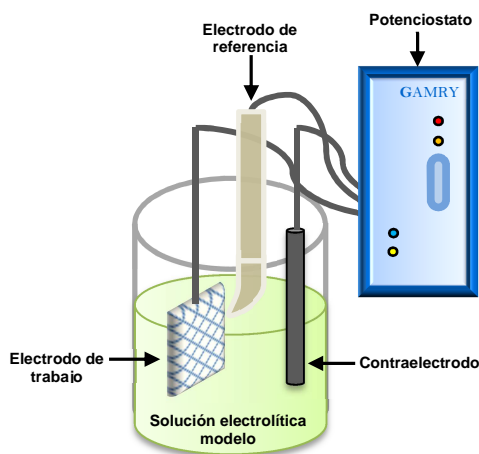
- *Cátodo.* Las mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 sin ningún tipo de recubrimiento se utilizaron como cátodo. Antes de ser utilizadas las mallas se limpiaron ultrasónicamente, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno).

2.2.1.3. Celda electroquímica. Los estudios de microelectrólisis se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con tres electrodos, como se muestra en la Fig. 16. Para el estudio catódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de acero inoxidable AISI/SAE 304. Para el estudio anódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta por una película de TiO₂. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 4 cm², la cual fue delimitada con esmalte y teflón. Como contra electrodo se empleó una

barra de grafito de 6,15 × 102 mm (Alfa Aesar, 99.9995%) y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl 3 M acondicionado en un capilar de Luggin.

Los estudios de macroelectrólisis se realizaron en el reactor UIS-GIMAB 01, descrito en la Sección 1. Como cátodo se utilizó una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 y como ánodo se una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta por una película de TiO₂. El área geométrica de los electrodos fue de 7×10 cm. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl 3 M acondicionado en un capilar de Luggin.

Fig. 16. Sistema fotoelectroquímico utilizado para realizar las pruebas de microelectrólisis

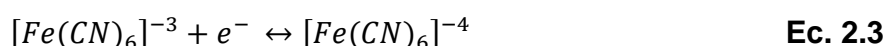


Fuente: autora.

2.2.2. Estudios de microelectrólisis. Los estudios de microelectrólisis se realizaron con el fin de estimar el área electroactiva de los electrodos y determinar

los valores de potencial a los que se lleva a cabo la reducción del ión ferricianuro sobre mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304.

2.2.2.1. *Determinación del área electroactiva de los electrodos.* El área electroactiva del fotoánodo y del cátodo se determinó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (25, 50, 75, 100, 150, 175 mV/s), midiendo la corriente obtenida al aplicar un barrido de potencial. Se utilizó la solución electrolítica modelo ya que es un sistema modelo bien estudiado y cuyos parámetros fisicoquímicos son conocidos, la cual fue desaireada por burbujeo con nitrógeno. La única reacción que tiene lugar durante las mediciones se indica en la Ec. 2.3.



El área electroactiva del fotoánodo (1 rombo de la malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO_2) se determinó iniciando el barrido de potencial desde su OCP, hacia potenciales más negativos, hasta un potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl e invirtiendo la dirección del barrido en 850 mV vs. Ag/AgCl. Por otra parte, el área electroactiva del cátodo (1 rombo de la malla de acero inoxidable AISI/SAE 304) se determinó iniciando el barrido de potencial desde su OCP, hacia potenciales más negativos, hasta un potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl, invirtiendo la dirección del barrido en 1000 mV vs. Ag/AgCl.

El cálculo del área electroactiva se realizó utilizando la ecuación de *Randles-Sevick* que relaciona la corriente de pico con el área efectiva del electrodo y la velocidad de barrido, como se muestra en la Ec. 2.4 (KADARA, JENKINSON, & C.E, 2009) (TRASATTI & PETRII, 1992):

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_i^{1/2} c^\infty v_s^{1/2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

en donde, i_p es la corriente de pico en A, A es el área efectiva del electrodo en cm^2 , v es la velocidad de barrido a la cual se registran los voltamperogramas, D_i es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en cm^2/s , c^∞ es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución cm^3/mol , F es la constante de Faraday (96485,3399 C/mol), R es la constante de los gases ideales (8,314472 J/mol·K) y T es la temperatura de experimentación (25 °C).

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, se realizó una correlación lineal de la corriente de pico vs. la velocidad de barrido para cada uno de los electrodo y de la pendiente de cada una de las rectas se despeja el área electroactiva promedio.

3.2.2.2. Determinación de los intervalos de potencial para la reducción del ión ferricianuro. Con este fin se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab 302N y las siguientes técnicas electroquímicas:

- Potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*): El OCP se define como el potencial que alcanza un material con el tiempo frente a la acción de un electrolito a corriente cero. Su variación permite establecer el tiempo mínimo requerido antes de iniciar otras pruebas electroquímicas con el fin de obtener resultados reproducibles.
- Voltamperometría lineal: Esta técnica permite monitorear la corriente producida al perturbar el potencial durante el estudio de especies electroactivas (BARD & L.R, 2001). De esta manera es posible determinar el intervalo de potencial donde ocurren las reacciones redox de interés.

2.2.3. Estudios de macroelectrólisis. Se realizó la caracterización del transporte de masa en el reactor filtro-prensa UIS-GIMBA 01 a partir de mediciones cronoamperométricas de las cuales se obtuvieron curvas i-E a diferentes caudales (0,76, 1,00, 1,50 y 2,00 LPM).

Las mediciones se realizaron en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, equipado con sistema de adquisición de datos NOVA 1.8, al cual se le acopló un booster de 10 A. Para cada caudal se aplicó una serie de pulsos de potencial y se midió la corriente obtenida. Todas las mediciones empezaron desde el potencial de circuito abierto y durante 1 s se aplicó un potencial comprendido en el intervalo entre -1,0 y -0,20 V vs. Ag/AgCl (determinado en los estudios de microelectrólisis) con incrementos de 100 mV entre cada medición. A partir de los resultados a un tiempo de muestreo de 0,40 s se construyeron las curvas i-E para cada caudal.

Los coeficientes de transferencia de masa (K_m) para cada una de las velocidades promedio de flujo se estimaron a partir de los valores de corriente límite (i_{Lim}) a las diferentes razones de flujo obtenidos de las curvas i-E usando la Ec. 2.3.

$$K_m = \frac{i_{Lim}}{A \cdot n \cdot F \cdot C_\infty} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde, i_{Lim} es la corriente límite, A es el área del electrodo, n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday, C_∞ es la concentración de la especie electroactiva.

2.2.4. Caracterización por transferencia de masa. La caracterización la transferencia de masa se hizo mediante el uso de grupos adimensionales que permitieron determinar los parámetros característicos del reactor. Cuando los

coeficientes de transporte de masa (K_m) son obtenidos a partir de las corrientes límites leídas de las curvas de corriente muestreada, es posible caracterizar el transporte de masa en un reactor electroquímico de tipo filtro-prensa utilizando el siguiente la correlación mostrada en la Ec. 2.4.

$$Sh = aRe^bSc^c \quad \text{Ec. 2.6}$$

En donde Sh es el número de Sherwood, y se define en la Ec. 2.5:

$$Sh = \frac{K_m \cdot d_e}{D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde d_e es el diámetro hidráulico y $D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}$ es el coeficiente de difusión para el ión ferricianuro con un valor de $8.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (PERRY & H, 1987). El diámetro hidráulico (d_e) descrito en la Ec. 2.6 se define como la relación de cuatro veces el área seccional de cruce del canal perpendicular al flujo respecto del perímetro húmedo.

$$d_e = \frac{4BS}{2B + 2S} = \frac{2BS}{B + S} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde B y S son la profundidad y el espesor del canal respectivamente. Por otro lado el número de Schmidt, Sc , se define en la Ec. 2.7:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{[Fe(CN)_6]^{-3}}} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde ν es la viscosidad cinemática correspondiente a la solución utilizada.

Finalmente, el número de Reynolds se define en la Ec. 2.8:

$$Re = \frac{u \cdot d_e}{\nu}$$

Ec. 2.10

Donde u es la velocidad superficial del electrolito y ν es la viscosidad cinemática.

El parámetro a está relacionado con la geometría y el tamaño de la celda. El parámetro b está relacionado con el régimen de flujo (adquiere un valor entre 0,3 y 0,5 para flujo laminar y un valor entre 0,45 y 0,8 para flujo turbulento). El parámetro c adquiere un valor de 1/3 para un reactor filtro prensa.

En este estudio Sh fue calculado para cada uno de los valores de K_m determinados experimentalmente, Re fue calculado para cada una de las velocidades promedio de flujo evaluadas y Sc adquirió un valor constante de 2.490. Así los valores de a y b fueron calculados por regresión lineal empleado la ecuación 3.3 reorganizada de la siguiente forma:

$$\ln \frac{Sh}{Sc^{1/3}} = b \ln Re + \ln a$$

Ec. 2.11

Es importante señalar que más allá de la comparación con reactores del mismo tipo, los parámetros a y b permitirán en el futuro llevar a cabo el escalamiento de nuestro reactor filtro prensa.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

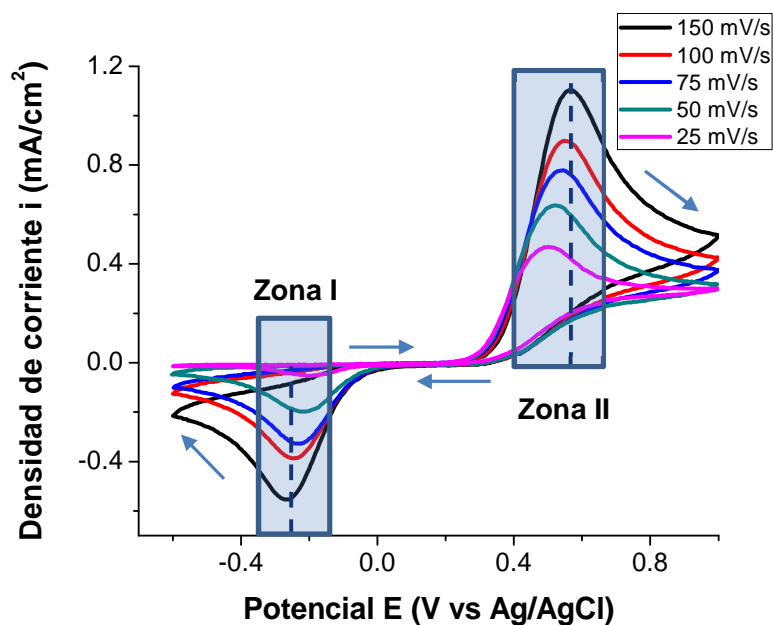
2.3.1 Estudio de microelectrólisis. El resultado experimental de área electroactiva obtenido para el fotoánodo y el cátodo usando un rombo de la malla, así como los valores calculados para mallas más grandes, se muestran junto con los valores correspondientes al área geométrica equivalente de una placa con las mismas dimensiones en la Tabla 4.

Tabla 4: Área electroactiva estimada para una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304

Electrodo	No Rombos	Área geométrica (cm ²)	Área efectiva (cm ²)
Ánodo (malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO ₂)	1	0,5	0,333
	3	2,0	0,999
	116	70,0	38,315
Cátodo (malla de acero inoxidable AISI SAE 304)	1	0,5	0,403
	3	6,0	2,42
	116	70,0	46,73

Los voltamperogramas obtenidos sobre un rombo de malla de acero inoxidable AISI SAE 304 a diferentes velocidades de barrido utilizando la solución modelo se muestran en la Fig. 17.

Fig. 17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barridos sobre un rombo de malla de acero inoxidable AISI SAE 304

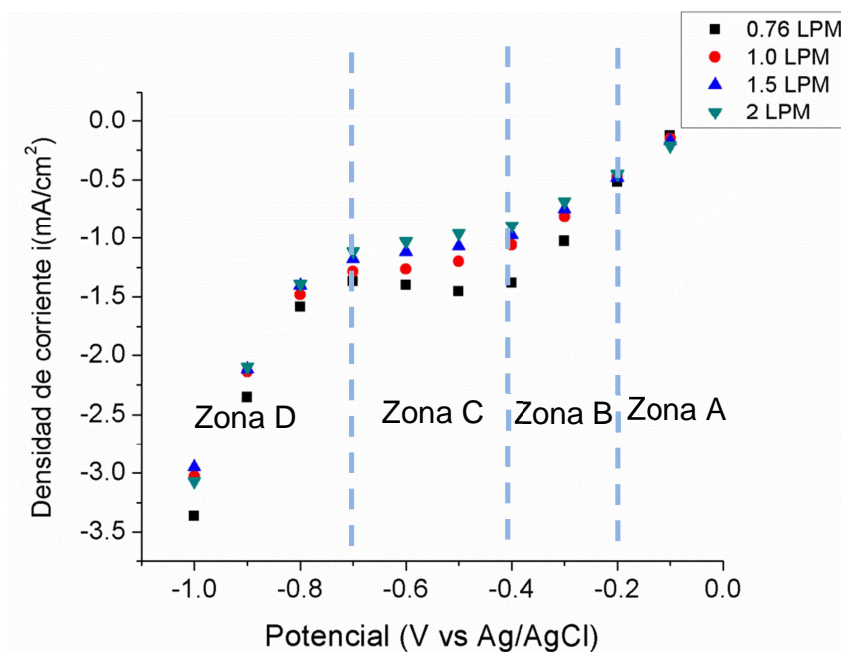


De la Fig. 17 se puede observar en la zona (I) los picos de reducción para las diferentes velocidades de barrido del par redox Fe (III)/Fe (II) ubicado entre el intervalo de -0,187 a -0,337 V vs Ag/AgCl, por su parte, en la zona (II) son evidentes los picos de oxidación del par Fe (II)/Fe (III) entre un potencial de 0,485 a 0,986 V vs Ag/AgCl.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se seleccionó el intervalo de potencial comprendido entre $-1,0 \text{ V} \leq E \leq -0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl para llevar a cabo la reducción del ferricianuro en el reactor UIS-GIMBA 01 durante las pruebas macroelectrolíticas. Fue necesario ampliar intervalo de reducción ya que, en este sistema macro se presentan sobrepotenciales debido a las resistencias eléctricas dentro del reactor.

2.3.2 Estudios de macroelectrólisis. El comportamiento de las curvas de corriente muestreada vs. potencial a diferentes condiciones de flujo se muestran en la Fig. 18.

Fig. 18. Curvas de corriente muestreada (1 s) a diferentes caudales, en la solución modelo



En la Fig. 18 se puede observar que en el intervalo $-0,2 \text{ V} \leq E \leq -0,1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, las corrientes registradas permanecieron invariantes con la velocidad del fluido, esto es debido a que en éste intervalo las corrientes son tan pequeñas, que la concentración en la interface es muy cercana a la concentración del seno del líquido y cualquier cambio en la hidrodinámica no tienen un efecto significativo sobre la concentración interfacial ni en la corriente, indicando que en dicho intervalo se tiene un control por transferencia de carga (Zona A). En el intervalo $-0,4 \text{ V} \leq E \leq -0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl se modifican las pendientes en función de la velocidad lineal del electrolito, indicando que velocidad de reacción está controlada parcialmente por el aporte de reactivo y parcialmente por la transferencia de carga. Bajo estas condiciones de operación se tiene un control mixto (Zona B). Por otro lado, en el intervalo $-0,7 \text{ V} \leq E \leq -0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, se

observa una meseta, característica de un proceso que se está llevando a cabo en la zona de corriente límite, donde el valor de la corriente es independiente al potencial aplicado, pero es fuertemente dependiente de las condiciones de flujo, ésta región es conocida como limitada por transporte de masa (Zona C). Por otro lado, a potenciales $E < -1,0$ V (no mostrados), la evolución de hidrógeno toma lugar (Zona D).

Del análisis de la Fig. 18, se seleccionó un intervalo de potencial $-0,7 \leq E \leq -0,4$ V vs. Ag/AgCl donde el proceso de reducción del ferricianuro se encuentra limitado por transferencia de masa. A partir de la corriente límite leída en la Zona C, se estimó el valor del coeficiente de transferencia de masa a diferentes velocidades de flujo utilizando la Ec. 2.3. En la en la Tabla 5 se resumen los valores de K_m para diferentes velocidades de flujo.

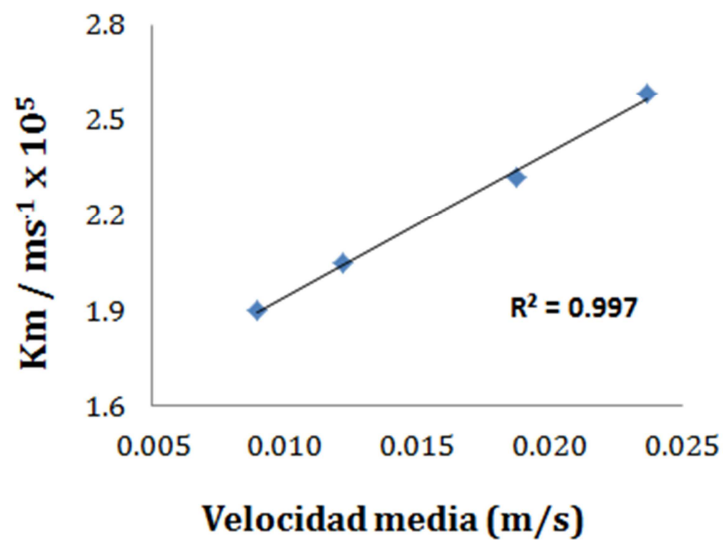
Tabla 5 Valores de i_{Lim} y K_m obtenidos a diferentes velocidades de flujo

Flujo (LPM)	IL (A)	K_m (cm/s)
2,00	0,066	2,58E-03
1,50	0,059	2,32E-03
1,00	0,052	2,05E-03
0,76	0,048	1,88E-03

El orden de magnitud de los K_m (de 10^{-3} $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) presentados en la Tabla 5 comparado con el reportados en otros reactores filtro-presa con electrodos tridimensionales, son por lo menos de un orden de magnitud menor que los reportados en la literatura (RECIO, HERRASTI, VAZQUEZ, PONCE DE LEON, & WALSH, 2013). Dichas diferencias se pueden atribuir a diferencias en el método experimental utilizado, así como diferencias en el material catódico utilizado y las concentraciones empleadas en las soluciones modelo.

La tendencia de los valores de K_m con respecto a la velocidad lineal de flujo se muestra en la Fig. 19.

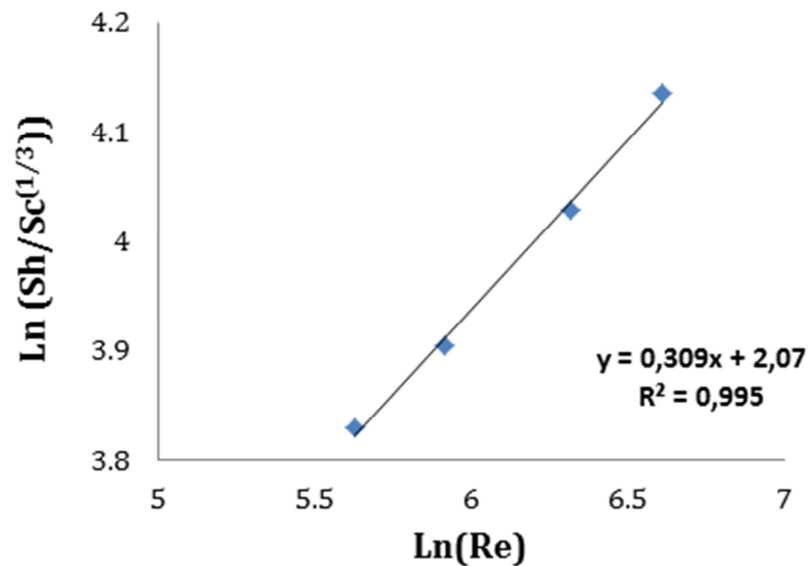
Fig. 19. Gráfica del coeficiente de transporte de masa con respecto a la velocidad media de flujo



En la Fig. 19 no se evidencia un cambio aparente en la pendiente a medida que la velocidad media de flujo se incrementa, indicando que el proceso se encuentra limitado totalmente por transporte de masa y en un solo régimen de flujo.

2.3.3 Determinación de las correlaciones experimentales. En la Fig. 20 se representa la gráfica $\ln(\text{Sh}/\text{Sc}^{0.33})$ vs $\ln(\text{Re})$ para los caudales estudiados.

Fig. 20. Correlación experimental tipo $Sh = aRe^b Sc^{0,33}$ para un reactor de tipo filtro-prensa



En la Fig. 20 se puede observar que en el intervalo del Re utilizado, los valores de $\text{Ln}(Sh/Sc^{0,33})$ se incrementan conforme aumenta $\text{Ln}(Re)$ en una tendencia lineal, sin cambio de pendiente, lo cual indica un régimen de flujo único. Éste hecho se confirma con la tendencia de los valores de K_m con respecto a la velocidad de flujo u en la gráfica de la Fig. 20.

A partir de la ecuación de la línea recta del $\text{Ln}(Sh/Sc^{0,33})$ vs. $\text{Ln}(Re)$ en la Fig. 20 es posible establecer los valores de las constantes a y b .

$$\text{Ln} \frac{Sh}{Sc^{0,33}} = b \text{Ln} Re + \text{Ln} a \quad \text{Ec. 2.12}$$

$$y = \text{Ln} \frac{Sh}{Sc^{0.33}}; \quad b \text{Ln} Re = 0.309x; \quad \text{Ln} a = 2.07$$

Ec. 2.14

$$\text{Donde } a = 7.92; \quad b = 0.309$$

La correlación obtenida para el reactor electroquímico de tipo filtro-prensa estudiado en este trabajo fue de:

$$Sh = 7.92Re^{0.309}Sc^{0.33}$$

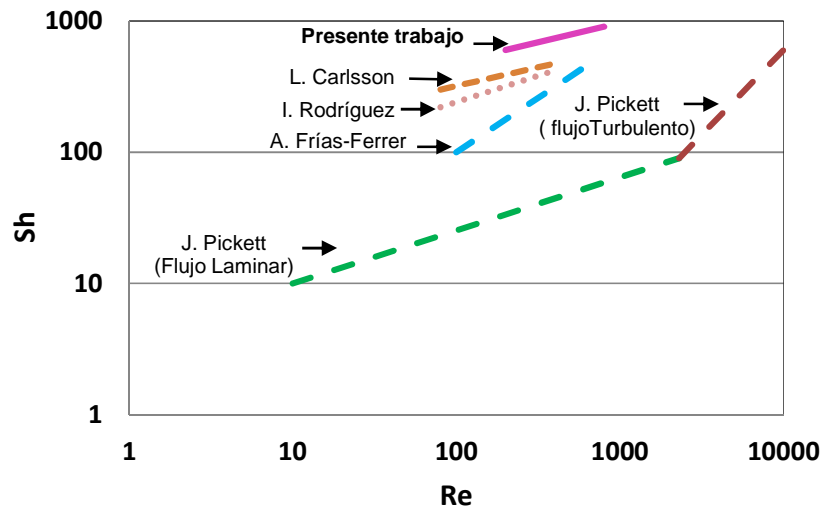
Estos valores se comparan con los reportados en la literatura para algunos tipos de reactores filtro-prensa en la Tabla 6.

Tabla 6. Correlaciones adimensionales de transporte de materia para reactores filtro-prensa

Referencia	Observaciones	Sh = aRe ^b Sc ^{0.33}	
		a	b
Presente trabajo	Electrodo electrodos mallas TiO ₂ y acero inoxidable	7.92	0.31
(PICKETT, 1977)	Flujo laminar totalmente desarrollado, (valor teórico)	2.54	0.3
(PICKETT, 1977)	Flujo turbulento totalmente desarrollado, (valor teórico)	0.023	0.8
(FRÍAS-FERRER A. 2004)	Electrodo: Placas de cobre	0.35	0.70
(CARLSSON, 1983)	Electrodo: Placas de níquel	5.74	0.38
(RODRIGEZ-TORREZ, 1996)	Electrodos: Placas de acero inoxidable	2.14	0.36

En la Fig. 21 se muestra la representación de las correlaciones adimensionales de transporte de materia para las distintas referencias encontradas en la bibliografía de la Tabla 6.

Fig. 21. Gráfica log–log Sh vs. Re de varios reactores filtro-prensa reportados en la literatura con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo



En la Fig. 21 Se puede observar que la pendiente de la correlación para la celda aquí estudiada, muestra un comportamiento similar a la pendiente de la expresión teórica para flujo laminar (PICKETT, 1977), acorde con las condiciones de Reynolds estudiadas dentro del reactor $100 < Re < 800$.

Con base en la correlación experimental obtenida en este trabajo ($Sh = 7.92Re^{0.309}Sc^{0.33}$) se observa que el valor del exponente del Re ($b = 0,309$), se ajusta bien para los valores teóricos propuestos por Pickett, igual a 0,3 para un flujo laminar plenamente desarrollado (PICKETT, 1977), esto indica que bajo estas condiciones de flujo el reactor se encuentra operando sin influencia de los efectos de entrada-salida. Éste flujo bien establecido se logró mediante una deliberada sección calmante durante el diseño del reactor, es decir, una sección longitudinal de canal aislado previa a la superficie electródica. La ausencia de esta sección calmante implicaría una disminución en el coeficiente b , que reflejaría una

menor influencia del flujo en el transporte de masa y una mayor relevancia del diseño de los distribuidores del fluido.

El coeficiente experimental a del presente trabajo igual 7.92 es más grande que el valor teórico reportado, igual a 2.54 en régimen laminar (PICKETT, 1977). Esto puede ser debido a que influye de manera importante la geometría del reactor (profundidad del canal y área de los electrodos). Comparando estas correlaciones con las de la literatura, se puede inferir que el reactor aquí construido para esta investigación presenta un comportamiento particular dependiendo de la relación de aspecto del canal de flujo. Además la caracterización para los flujos estudiados depende de la especie electroactiva a utilizar, en el caso de la reducción del ión triyoduro, los valores de a son mayores que para la reducción del ión ferricianuro; este hecho puede estar asociado con el valor del coeficiente de difusión, ($D_{I_3^-} = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, y $D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (PERRY & H, 1987), el cual es 1.3 veces mayor para el triyoduro, dando valores de Schmidt (Sc) mucho más pequeños.

2.4. CONCLUSIONES

El intervalo de potencial en el cual se produce la reducción de ferricianuro en la solución modelo utilizado el reactor filtro-prensa estudiado en este trabajo es de -0,2 a -1,0 V.

Los coeficientes de transferencia de masa mostraron una dependencia lineal directa con respecto a la velocidad de flujo, indicando un régimen único controlado por transferencia de masa.

El valor obtenido para los coeficientes a y b de la correlación $sh = a Re^b Sc^{0,33}$, fueron 7,92 y 0,309 respectivamente, evidenciando una fuerte dependencia de la transferencia de masa con respecto al diseño y régimen de flujo del reactor.

3. ESTUDIO DE MICROELECTRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO A PARTIR AGUAS DE PRODUCCIÓN

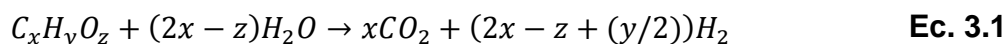
3.1. INTRODUCCIÓN

La producción de hidrógeno a partir de recursos renovables es de gran importancia para el crecimiento sostenible de la economía, ya que es un combustible limpio, abundante y que presenta la mayor relación energía/peso (GUTIÉRREZ-JODRA, 2005). En este sentido los métodos electroquímicos, fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos son alternativas prometedoras, ya que permiten la simultánea producción de hidrógeno y degradación de contaminantes, utilizando como fuente de energía la luz solar, ya sea de forma directa o mediante el uso de celdas fotovoltaicas. Sin embargo, es importante destacar que de estas tres alternativas la fotoelectrocatalisis ha mostrado ser la más eficiente porque combina las ventajas de la fotocatalisis y la electroquímica (VAN DE KROL & GRÄTZEL, 2012) (MAEDA K. , 2011).

En la fotoelectrocatalisis se utiliza como fotoánodo un semiconductor iluminado y como cátodo un electrodo apropiado, lo cual permite acelerar ambas semirreacciones. La diferencia de potencial aplicada permite separar espacialmente los portadores de cargas fotogenerados en el semiconductor conduciendo a los electrones por un circuito externo hacia el cátodo. De esta manera se inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos. La fotoelectrocatalisis provee de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfase semiconductor/electrolito y busca minimizar la disipación de la energía de excitación y recuperar la máxima energía eléctrica o química (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004).

En una celda fotoelectroquímica convencional de dos compartimientos como la mostrada en la Fig. 22, la producción de hidrógeno tiene lugar en el compartimiento catódico y la oxidación del agua (o de los contaminantes) ocurre en el compartimiento anódico.

Cuando un fotocatalizador del tipo semiconductor absorbe fotones de determinada longitud de onda se generan pares electrón-hueco (portadores de carga). Los huecos son capaces de oxidar ciertas sustancias (dependiendo de su potencial redox), ya sea directamente o a través de los iones OH^- adsorbido en la superficie. En el último caso los OH^- interactúan con los huecos formando radicales hidroxilo OH^\bullet , los cuales tienen un alto poder oxidante y permiten la mineralización completa de los contaminantes, tal como se indica en la Ec.3.1 para un contaminante orgánico en ausencia de oxígeno (ANTONIADOU, BOURAS, STRATAKI, & LIANOS, 2008) (ANTONIADOU & LIANOS, Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell, 2009) (SAMIOLO, VALIGI, GAZZOLI, & AMADELLI, 2010).



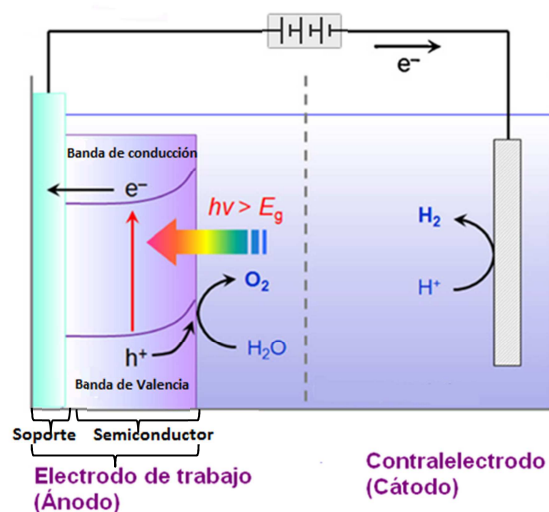
Por otra parte, si el potencial del cátodo es lo suficientemente positivo con respecto al de la banda de conducción del semiconductor, los electrones fotogenerados son conducidos hacia el cátodo, y allí, pueden participar en reacciones de reducción. En ausencia de oxígeno, los electrones pueden reducir el agua produciendo hidrógeno molecular de acuerdo a la Ec. 3.2.



Para la producción de hidrógeno muchos investigadores han utilizado un cátodo de Pt debido a que este es inerte a potenciales extremadamente positivos y es capaz de quimisorber especies intermedias en su superficie, lo cual permite catalizar ciertos procesos (por ejemplo, los átomos de H se deslizan en la

superficie del Pt y se recombinan para formar H₂) (UENO, NEMOTO, OHNUKI, HORIKAWA, & HOSHINO, 2009). Sin embargo, como el Pt es un material muy costoso y el proceso ocurre únicamente en la superficie, resulta más viable utilizar placas metálicas platinizadas o considerar otras alternativas más económicas (KANEKO, UENO, SAITO, YAMAGUCHI, FUJII, & NEMOTO, 2009).

Fig. 22. Esquema de una celda fotoelectroquímica utilizada para la producción de hidrógeno y generación simultánea de oxígeno



Fuente: (MAEDA K. , 2011).

Para lograr un proceso fotoelectroquímico eficiente y económicamente rentable es indispensable determinar las condiciones óptimas de operación. Esto es posible mediante estudios de microelectrólisis, en los cuales es posible determinar a escala de laboratorio el potencial al cual se llevan a cabo cada una de las semirreacciones, así como la corriente que circula por la celda. El voltaje requerido en la celda depende principalmente de los sobrepotenciales de oxidación y reducción, así como la resistencia eléctrica del electrolito empleado.

La metodología utilizada para determinar el intervalo de potencial de los electrodos para la producción electroquímica de hidrógeno y la simultánea oxidación de compuestos orgánicos presentes en el agua de producción, así como el efecto de la iluminación, se describe a continuación.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de evitar posibles interferencias en las mediciones electroquímicas, se utilizó inicialmente agua de producción sintética y posteriormente se realizó la verificación empleando agua de producción real.

3.2.1. Sistema fotoelectroquímico

3.2.1.1. Solución electrolítica.

- *Agua de producción sintética.* Para estudiar explícitamente la reacción de interés es conveniente utilizar un electrolito modelo, ya que el agua de producción real contiene diversas sustancias químicas (por ejemplo: grasas y aceites, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, iones metálicos, etc.) que pueden interferir en las mediciones. Teniendo en cuenta que el fenol es uno de los compuestos orgánicos presentes en mayor proporción en el agua de producción y además es tóxico y difícilmente biodegradable, éste fue seleccionado como molécula modelo (representativa de todas las moléculas orgánicas presentes en el agua de producción). El agua de producción sintética se preparó de acuerdo a la composición del agua de producción real proveniente del Campo Castilla II, empleando reactivos de grado analítico en agua desionizada, como se muestra en el Anexo C.

- *Agua de producción real.* Tres pimpinas de 20 L de agua de producción real proveniente del Campo Castilla II fueron suministradas por el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP). Las muestras fueron tomadas a la salida del sistema de tratamiento del campo, es decir, luego del proceso fisicoquímico para la remoción de grasas y sólidos suspendidos. El análisis fisicoquímico del agua de producción real, a la entrada y a la salida del sistema de tratamiento, se muestra en el Anexo C.

3.2.1.2. *Electrodos.* Como soporte para el fotoánodo y el cátodo se emplearon mallas expandidas IMT-10 calibre 20 (*Cold Rolled*) en acero inoxidable AISI/SAE 304, las cuales, además de brindar una mayor área superficial específica que una placa de las mismas dimensiones, actúan como promotores de turbulencia (WALSH F. , 1993) (ZHANG, MERRILL, & LOGAN, 2010).

- *Fotoánodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubiertas con una película de TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica de dip-coating, se utilizaron como fotoánodo.

Antes de soportar la película, las mallas fueron pulidas con un chorro de arena (*sandblasting*) de granulometría pasante malla Tyler 150 (< 104 µm) en la empresa Vidriería Cristal S.A., con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie y de esta manera mejorar la adhesión. Posteriormente, las mallas se limpiaron ultrasónicamente, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), con el fin de lograr una superficie libre de impurezas para que éstas no interfirieran en la deposición de la película.

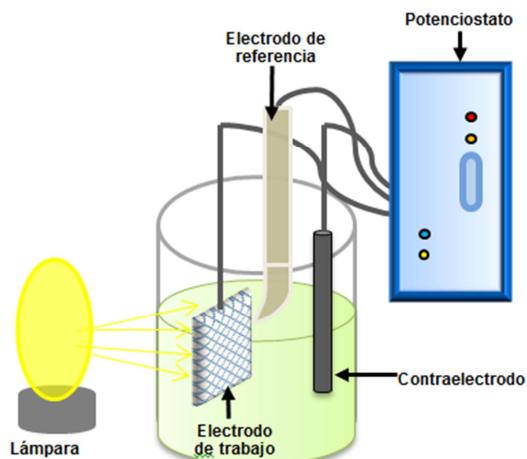
El sol se preparó premezclando 15 mL de 1-butanol (Merck, 99,5%) y 1,5 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%) con agitación durante 15 min y agregando posteriormente 3,288 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) con agitación durante 60 min. La relación volumétrica butóxido:1-butanol empleada fue de 1,0:4,6 y la relación molar butóxido:acetilacetona empleada

fue de 1,0:1,5. Seguidamente, se agregaron 0,493 mL de agua con agitación durante 60 min. La relación molar butóxido:agua empleada fue de 1,0:2,8. Los recubrimientos con dos capas se obtuvieron por inmersión de la malla en el sol, empleando una velocidad de extracción de 3 cm/min, secando a temperatura ambiente (25 °C) durante 20 min y repitiendo el proceso. Finalmente, las películas se calcinaron en una mufla llevando inicialmente la temperatura hasta 110 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h, y posteriormente llevándola hasta 400 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h (BARATI & FAGHIHI, 2009).

- *Cátodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 niqueladas por electrodeposición se utilizaron como cátodo. Las mallas se limpiaron ultrasónicamente antes del niquelado, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), y posteriormente se sometieron a un proceso de niquelado en la empresa Niquelados Moreno S.A.

3.2.2.2. *Celda fotoelectroquímica.* Las mediciones fotoelectroquímicas se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con tres electrodos, como se muestra en la Fig. 3.2. Para el estudio anódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta por una película de TiO₂. Para el estudio catódico se empleó como electrodo de trabajo una malla rectangular de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 4 cm², la cual fue delimitada con esmalte y teflón. Como contra electrodo se empleó una barra de grafito de 6,15 × 102 mm (Alfa Aesar, 99.9995%) y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl 3 M acondicionado en un capilar de Luggin. Los experimentos se realizaron en la oscuridad y con iluminación, utilizando lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

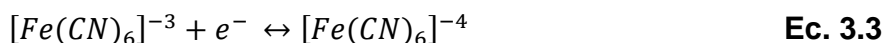
Fig. 23. Representación esquemática del sistema fotoelectroquímico utilizado en las pruebas de microelectrólisis



Fuente: Autora.

3.2.2. Estudios de microelectrólisis

3.2.2.1. *Determinación del área electroactiva de los electrodos.* El área electroactiva del fotoánodo y del cátodo se determinó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 mV/s), midiendo la corriente obtenida al aplicar un barrido de potencial. Se utilizó una solución 4 mM de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y 0.5 M de Na_2SO_4 , que es un sistema modelo bien estudiado y cuyos parámetros fisicoquímicos son conocidos, el cual fue desaireado por burbujeo con nitrógeno. La única reacción que tiene lugar durante las mediciones se indica en la Ec. 3.3.



El área electroactiva del fotoánodo (1 rombo de la malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂) se determinó iniciando el barrido de potencial desde su OCP, hacia potenciales más negativos, hasta un potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl e invirtiendo la dirección del barrido en 850 mV vs. Ag/AgCl. Por otra parte, el área electroactiva del cátodo (1 rombo de la malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada) se determinó iniciando el barrido de potencial desde su OCP, hacia potenciales más negativos, hasta un potencial de -976 mV vs. Ag/AgCl, invirtiendo la dirección del barrido en 307 mV vs. Ag/AgCl.

El cálculo del área electroactiva se realizó utilizando la ecuación de *Randles-Sevick* que relaciona la corriente de pico con el área efectiva del electrodo y la velocidad de barrido, como se muestra en la Ec. 3.4 (KADARA, JENKINSON, & C.E, 2009) (TRASATTI & PETRII, 1992):

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_i^{1/2} c^\infty v_s^{1/2} \quad \text{Ec. 3.4}$$

en donde, i_p es la corriente de pico en A, A es el área efectiva del electrodo en cm², v es la velocidad de barrido a la cual se registran los voltamperogramas, D_i es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en cm²/s, c^∞ es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución cm³/mol, F es la constante de Faraday (96485,3399 C/mol), R es la constante de los gases ideales (8,314472 J/mol·K) y T es la temperatura de experimentación (25 °C).

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, se realizó una correlación lineal de la corriente de pico vs. la velocidad de barrido para cada uno de los electrodo y de la pendiente de cada una de las rectas se despeja el área electroactiva promedio.

3.2.2.2. *Determinación de los intervalos de potencial para la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol.* Con este fin se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab 302N y las siguientes técnicas electroquímicas:

- Potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*): El OCP se define como el potencial que alcanza un material con el tiempo frente a la acción de un electrolito a corriente cero. Su variación permite establecer el tiempo mínimo requerido antes de iniciar otras pruebas electroquímicas con el fin de obtener resultados reproducibles. Adicionalmente, su medición en ausencia y presencia de luz, permite evaluar la fotoactividad de las películas semiconductoras soportadas en el fotoánodo, pues constituye un indicativo de los portadores de carga fotogenerados.
- Voltamperometría lineal: Esta técnica permite monitorear la corriente producida al perturbar el potencial durante el estudio de especies electroactivas (BARD & L.R, 2001). De esta manera es posible determinar el intervalo de potencial donde ocurren las reacciones redox, tanto en el agua de producción sintética como el agua de producción real.

3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.3.1. Determinación del área electroactiva de los electrodos. El resultado experimental de área electroactiva obtenido para el fotoánodo y el cátodo usando mallas de un rombo, así como los valores calculados para mallas más grandes, se muestran junto con los valores correspondientes al área geométrica equivalente de una placa con las mismas dimensiones en la Tabla 7.

Tabla 7. Área electroactiva de los electrodos utilizados

Electrodo	No. Rombos	Área geométrica equivalente (cm ²)	Área electroactiva (cm ²)
Ánodo (malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO ₂)	1	0,5	0,333
	3	2,0	0,999
	116	70,0	38,315
Cátodo (malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada)	1	0,5	12,64
	3	2,0	37,92
	116	70,0	1466,24

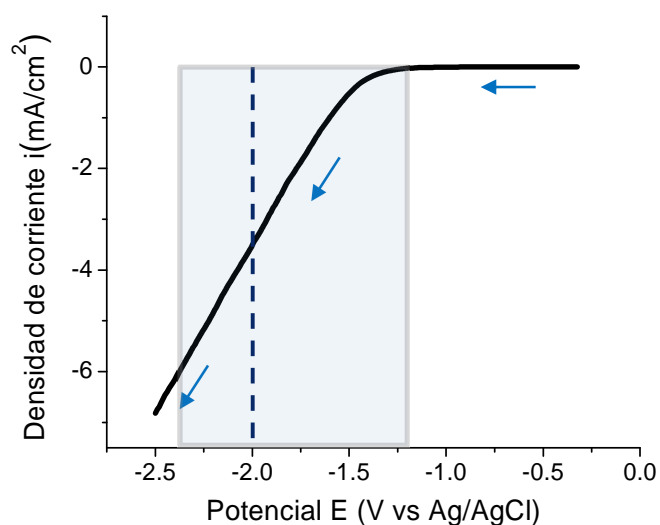
En la Tabla 7 es importante resaltar que el área electroactiva del cátodo es considerablemente mayor que la del fotoánodo. Esto se debe posiblemente al método de deposición de las películas en cada uno de los electrodos, ya que mientras el fotoánodo fue recubierto por sol-gel dip-coating, el cátodo fue recubierto por electrodeposición y este último método permite formar películas más homogéneas. Cabe señalar que el área superficial de las mallas es menor que su área geométrica equivalente y que su superficie no es completamente plana.

3.3.2. Intervalos de potencial para la producción de hidrógeno y la oxidación de fenol. Inicialmente, con agua de producción sintética se determinaron las condiciones energéticas a las cuales ocurren los procesos de interés (producción de hidrógeno y oxidación de fenol en el cátodo y ánodo, respectivamente) en la oscuridad. El estudio de la reacción anódica se realizó nuevamente bajo iluminación con el fin de identificar posibles variaciones el intervalo de potencial por efecto de la luz. Finalmente, con propósitos comparativos se utilizó agua de producción real bajo iluminación.

3.3.2.1. Estudios con agua de producción sintética.

- **Cátodo.** Los resultados de la voltamperometría lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada (área geométrica de 2 cm^2), obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección catódica hasta un potencial de $-2,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (zona en que espera la producción de hidrógeno (VAN DE KROL & GRÄTZEL, 2012), se muestra en la Fig. 24.

Fig. 24. Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s



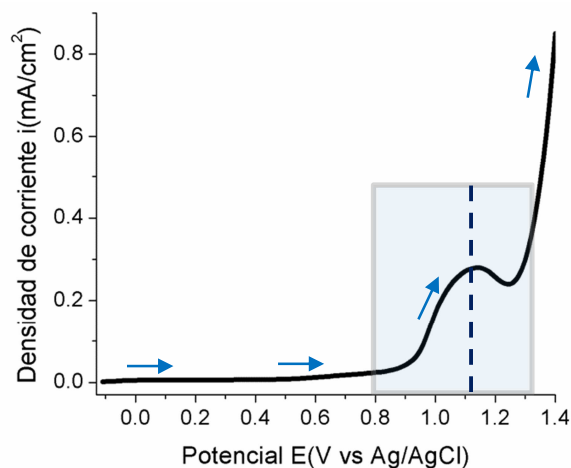
En la Fig. 24 se puede observar un aumento negativo en la densidad de corriente a partir de $-1,20 \text{ V vs Ag/AgCl}$, asociado a la evolución del medio. A este potencial la densidad de corriente que se registra es muy baja ($-0,03 \text{ mA/cm}^2$), lo cual indica que la velocidad con que se produce el

hidrógeno es muy lenta. Sin embargo, a un potencial de $-2,00\text{ V}$ vs Ag/AgCl se alcanza una densidad de corriente de $-3,53\text{ mA/cm}^2$, que hace de éste un potencial adecuado para la producción de hidrógeno. Es importante señalar que la reacción catódica no está limitada por la transferencia de masa (el agua que es la especie que se reduce siempre está disponible en el cátodo), a diferencia de la reacción anódica (el fenol que es la especie que se oxida debe migrar a la superficie del ánodo). Finalmente, cabe mencionar que el desempeño del cátodo es el mismo en ausencia o en presencia de luz.

Estos resultados permitieron seleccionar un intervalo de potencial entre $-1,2$ y $-2,4\text{ V}$ vs Ag/AgCl para estudiar la producción de hidrógeno.

- *Ánodo (en la oscuridad)*. Los resultados de la voltamperometría lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO_2 (área geométrica de 2 cm^2), obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección anódica hasta un potencial de $1,4\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (zona en que espera la aparición de un pico atribuido a la oxidación de fenol (BAO, XIONG, & WEI, 2010) (LAPUENTE-ARAGÓ, 2000) (INIESTA-VALCÁRCEL, 1999), se muestra en la Fig. 25.

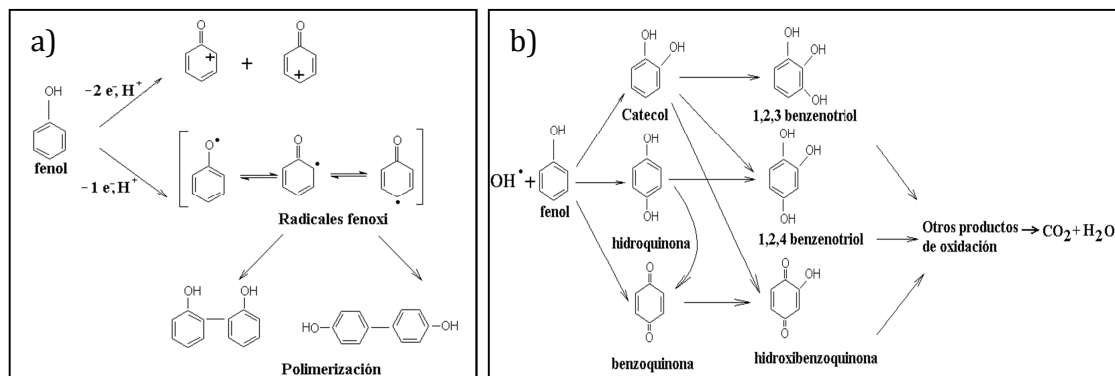
Fig. 25. Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s en la oscuridad



En la Fig. 25 se puede observar un aumento exponencial en la densidad de corriente desde 0,90 hasta 1,13 V vs Ag/AgCl donde se alcanza una corriente máxima de 0,28 mA/cm². A potenciales entre 1,13 y 1,30 V vs. Ag/AgCl la corriente disminuye, debido a que la especie se agota en la superficie (proceso controlado por el transporte de masa), definiendo el pico característico. A potenciales mayores que 1,30 V vs Ag/AgCl, se observa un aumento brusco de la corriente debido a la evolución del medio (producción de oxígeno).

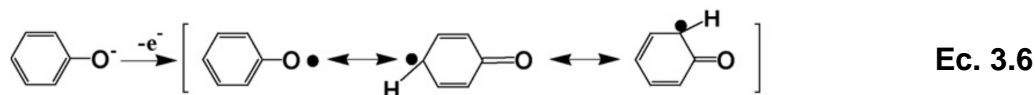
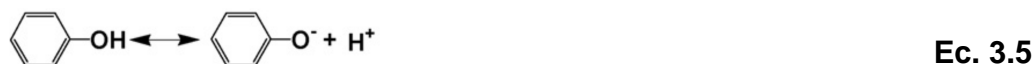
El pico característico en 1,13 V vs Ag/AgCl corresponde a la oxidación electroquímica de fenol, la cual puede ocurrir de manera directa o indirecta como se muestra en la Fig. 26 (INIESTA-VALCÁRCEL, 1999) (SARAVANAN, SATHYAMOORTHY, VELAYUTHAM, & SURYANARAYANAN, 2012) (PARK, BAK, AHN, CHOI, & HOFFMANN, 2012) (BELHADJ TAHAR & SAVALL, 2009).

Fig. 26. Oxidación electroquímica de fenol: a) ruta directa y b) ruta indirecta



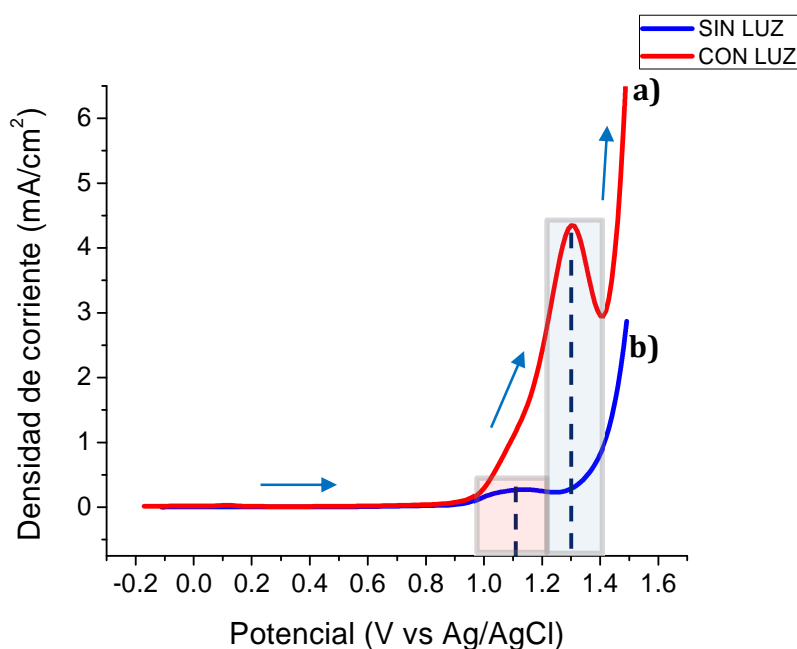
Fuente: (BAO, XIONG, & WEI, 2010).

El cambio de color de la solución de trabajo de transparente a amarillo y la aparición de un precipitado oscuro (asociado al producto de electropolimerización) al finalizar las mediciones constituyen indicios de la oxidación directa (LAPUENTE-ARAGÓ, 2000). En este caso, la corriente de pico está relacionada con la oxidación por un electrón del anión fenato en la superficie del ánodo formando el radical fenoxi, como se muestra en la Ec. 3.5 y la Ec. 3.6.



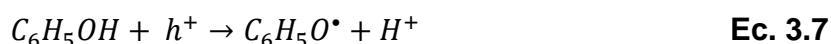
- *Fotoánodo (bajo iluminación)*. Los resultados de la voltamperometría lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ (área geométrica de 2 cm²) en ausencia y presencia de luz, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección anódica hasta un potencial de 1,4 V vs. Ag/AgCl, se presentan de manera comparativa en la Fig. 27.

Fig. 27. Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción sintética desaireada obtenido a 10 mV/s, a) bajo iluminación, b) en la oscuridad



En la Fig. 27 se puede observar que bajo iluminación se alcanzan densidades de corriente significativamente mayores que las que se alcanzan en la oscuridad. En ambos casos la densidad de corriente comienza a incrementarse a potenciales cercanos a 0,90 V vs Ag/AgCl. En la oscuridad el

pico de oxidación se alcanza en 1,13 V vs Ag/AgCl, mientras que bajo iluminación este se alcanza en 1,30 V vs Ag/AgCl. Este desplazamiento podría atribuirse a la ocurrencia simultánea de la oxidación directa del fenol (ver Fig. 26a, Ec. 3.7) y la oxidación del agua (ver Ec. 3.8), la cual posibilita la oxidación indirecta del fenol (ver Fig. 26.b) (LÓPEZ-OJEDA, VARGAS-ZAVALA, GUTIÉRREZ-LARA, RAMÍREZ-ZAMORA, & DURÁN-MORENO, 2011) (YANG, DAI, CHEN, & ZHAO, 2009) (WANG, X, WANG, QUANA, & CHEN, 2009) (GUILLARD, y otros, 1999).

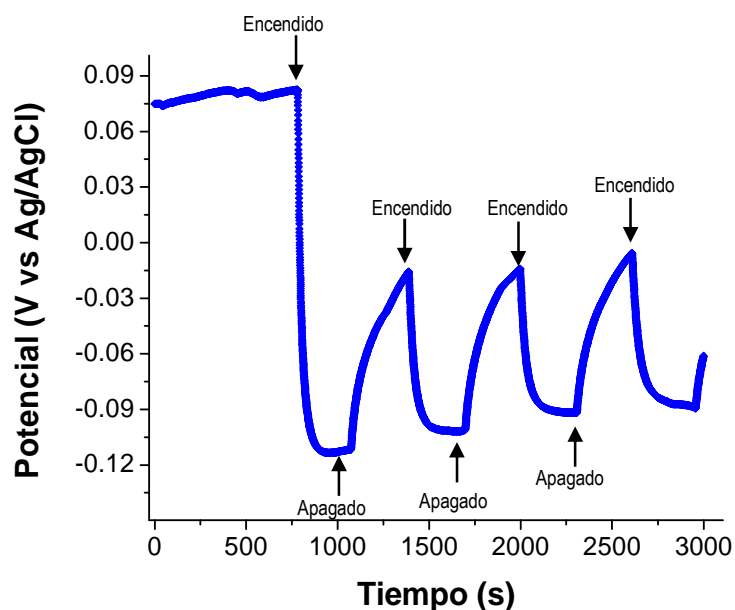


Es importante resaltar que en la oscuridad se alcanza una densidad de corriente de sólo 0,28 mA/cm² en el pico de oxidación, mientras que bajo iluminación esta aumenta hasta 4,34 mA/cm² (mayor en 15,5 órdenes de magnitud). Este incremento puede ser atribuido exclusivamente a los electrones fotogenerados en el semiconductor, ya que en ambos casos la concentración de especies electroactivas es la misma (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004).

Estos resultados permitieron seleccionar un intervalo de potencial entre 0,8 y 1,4 V vs Ag/AgCl para estudiar la oxidación de fenol.

- *Fotoactividad de las películas de TiO₂*. Los cambios en el OCP de una película semiconductor de TiO₂ soportada en una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 bajo iluminación intermitente con luz visible ($\lambda > 400$ nm) se muestran en la Figura 28.

Fig. 28. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) de una película semiconductor de TiO_2 soportada en una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 en agua de producción sintética bajo iluminación intermitente con luz visible



En la Figura 28 se puede observar que al iluminar el fotoánodo se presenta un desplazamiento en el potencial hacia valores negativos, asociado a la generación de portadores de carga en el semiconductor en presencia de luz (electrones fotogenerados y fotohuecos) (CAI-XIA, HAN, CHEN, & ZU, 2013) (MENGMENG, ZHUOYUAN, & JIANQIANG, 2013). Al mantener la iluminación durante un tiempo el sistema se estabiliza a un nuevo potencial y al suspenderla éste tiende a volver lentamente a la condición energética inicial. Sin embargo, no se alcanza el valor inicial debido a la polarización del electrodo. Al encender/apagar la lámpara en repetidas ocasiones se observa un comportamiento similar, con un ligero aumento del OCP en la oscuridad, evidenciando la estabilidad de las películas.

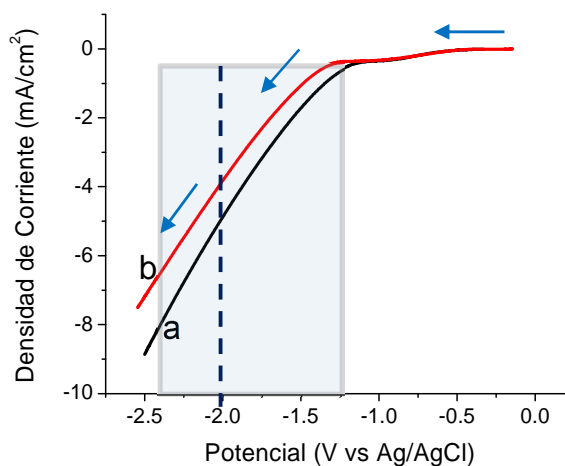
Es importante resaltar que la fotoactividad de las películas de TiO₂ se registró con luz predominantemente visible. Este resultado puede atribuirse a los siguientes factores:

- El carbono del alcóxido remanente utilizado en la preparación de las películas haya dopado al TiO₂ (DONG, XIAN, HAN, & SHANG, 2006) (LETTMANN, HILDENBRAND, KISCH, MACYK, & MAIER, 2001).
- El hierro o cromo presentes en las mallas de acero inoxidable hayan dopado al TiO₂ durante la calcinación (REDDY INTURI, BONINGARI, SUIDAN, & SMIRNIOTIS, 2014) (CHEN, YAO, & WANG, 2008) (MAEDA & YAMADA, 2007).
- La lámpara utilizada (Philips MHN-TD 150W/842) emite una pequeña cantidad de radiación UV (Ver anexo D).

3.3.2.2. Estudios con agua de producción sintética.

- *Cátodo.* Los resultados de la voltamperometría lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada y otra sin niquelar (área geométrica de 2 cm²), obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección catódica hasta un potencial de -2,5 V vs. Ag/AgCl, se muestra en la Fig. 29.

Fig. 29: Voltamperograma lineal a 10 mV/s en agua de producción real desaireada empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 a) niquelada y b) sin niquelar



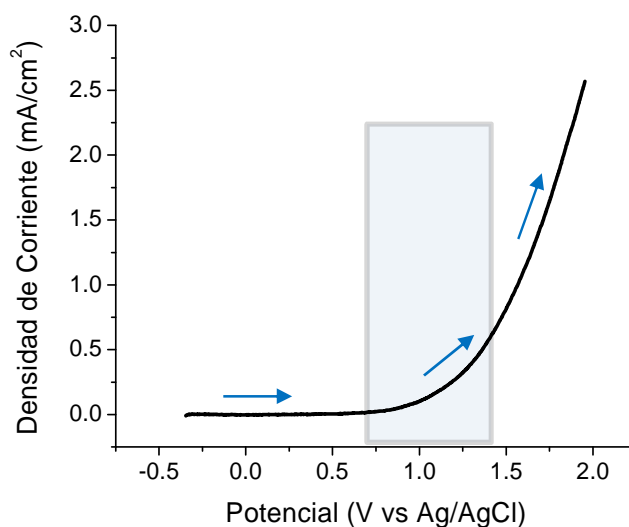
En la Fig. 29 se puede observar que el aumento negativo en la densidad de corriente, asociado a la evolución del medio, ocurre a partir de $-1,15\text{ V vs Ag/AgCl}$ en el electrodo niquelado y a partir de $-1,25\text{ V vs Ag/AgCl}$ en el electrodo sin niquelar. A un potencial de $-1,98\text{ V vs Ag/AgCl}$ se alcanza una densidad de corriente de $-4,82\text{ mA/cm}^2$ con el electrodo niquelado y de $-3,65\text{ mA/cm}^2$ con el electrodo sin niquelar. El menor sobrepotencial requerido para la producción de hidrógeno y la mayor densidad de corriente alcanzada con el electrodo niquelado se debe al efecto electrocatalítico del níquel (NAVARRO-FLORES & CHONG OMANOVIC, 2005).

En términos generales, con el agua de producción real se observa un comportamiento similar al alcanzado con agua de producción sintética (ver Fig. 24). Nótese que empleando el electrodo niquelado se alcanza una mayor densidad de corriente con el agua de producción real ($-4,82\text{ mA/cm}^2$) en comparación al agua de producción sintética ($-3,53\text{ mA/cm}^2$), la cual puede

estar asociada tanto a la producción de hidrógeno como a otras reacciones de reducción.

- *Fotoánodo (bajo iluminación)*. Los resultados de la voltamperometría lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ (área geométrica de 2 cm²) en presencia de luz, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s partiendo desde el OCP en la dirección anódica hasta un potencial de 2,0 V vs. Ag/AgCl, se presentan en la Fig. 30.

Fig. 30. Voltamperograma lineal empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂ en agua de producción real desaireada obtenido a 10 mV/s en la oscuridad



En la Fig. 30 se puede observar un aumento exponencial en la densidad de corriente a partir de 0,90 V vs. Ag/AgCl, tal y como se observó con el agua de producción sintética (ver Fig. 27a). Sin embargo, con el agua de producción real no es posible identificar un pico de oxidación característico debido a que

esta contiene múltiples compuestos orgánicos disueltos (ver Anexo C). Cuando el potencial aplicado es de 1,30 V vs Ag/AgCl la densidad de corriente alcanzada es de sólo 0,41 mA/cm², lo cual puede atribuirse principalmente a la ausencia del electrolito de soporte, así como a la menor concentración de compuestos orgánicos, en el agua de producción real en comparación con el agua de producción sintética.

3.4. CONCLUSIONES

Los intervalos de potencial catódico y potencial anódico requeridos para evaluar la producción de hidrógeno a partir del agua de producción y la oxidación de los compuestos orgánicos disueltos en ella se encuentran comprendidos entre -1,20 a -2,40 V vs. Ag/AgCl y entre 0,80 y 1,40 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

La densidad de corriente catódica, relacionada con la producción de hidrógeno, que se alcanzó con el agua de producción real (-4,82 mA/cm²) fue mayor que la obtenida con el agua de producción sintética (-3,53 mA/cm²), a pesar de que en el primer caso (agua de producción real) no se agregó electrolito de soporte, pues no se descartan otras reacciones de reducción.

4. ESTUDIO DE MACROELECTRÓLISIS PARA LA PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS DE PRODUCCIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día las técnicas de oxidación avanzada son consideradas como técnicas complementarias para el tratamiento de aguas producidas porque atacan directamente la estructura química de los contaminantes, permitiendo alcanzar altos niveles de degradación de los compuestos orgánicos tóxicos. Dentro de estas técnicas de oxidación avanzada se encuentran la fotocatalisis, la electrólisis y la fotoelectrocatalisis (BURNETT, y otros, 2004) (DOMÈNECH, JARDIM, & LITTER, 2004).

Sólo algunos reportes han indicado el uso de la fotocatalisis para la descontaminación del agua producida a nivel de laboratorio (ZIOELLI & JARDIM, 2002) (BESSA, SANT'ANNA, & DEZOTTI, 2001) (HAMERSKI, MORAWSKI, & GRZECHULSKA, 2000). El primer trabajo fue realizado por Grzechulska *et al.* (2000) quienes utilizaron la tecnología fotocatalítica logrando la descomposición completa del aceite en el agua (alrededor de 6 ppm), luego de 2 h de iluminación con luz UV y con un contenido de 0,5 g/L de semiconductores basados en TiO₂. Ziolli y Jardim (2002) encontraron que la degradación de hidrocarburos en agua de mar (con 9-45 mg de Cl⁻ simulando el agua producida) podría ser hasta del 90% (medidos como carbono orgánico disuelto, mediante DQO) para concentraciones iniciales de carbono que oscilaron entre 9 y 45 ppm en agua, y luego de 7 días de iluminación del TiO₂ (0,1% p/v) con luz UV-VIS. Bessa *et al.* (2001) utilizaron H₂O₂ (5, 30 y 55 mmol/l.) para ayudar a la descomposición fotocatalítica de contaminantes presentes en aguas producidas, bajo iluminación de 0,5 mg/L de TiO₂ con una lámpara de mercurio de 250W, alcanzado eficiencia del 92%

(medidos como carbono orgánico disuelto por DQO) para concentraciones iniciales de carbono de 607 mg/L.

Adams *et al.* (2008) estudiaron dos configuraciones de reactores fotocatalíticos a escala piloto, utilizados en la remoción de hidrocarburos en el agua. Las muestras utilizadas fueron recolectadas en una estación de servicio conteniendo gasolina, diesel aceite, líquidos de frenos y sólidos en suspensión (simulando el agua producida). Se consideraron dos modelos de reactores: uno de placas planas sobre las cuales se soportaron películas de material semiconductor. El otro reactor consistía en tambor giratorio con partículas en suspensión. Ambas configuraciones mostraron ser efectivas alcanzando porcentajes de remoción hasta del 90% para una concentración inicial de hidrocarburos de 100 a 200 ppm.

Aunque la fotocatálisis es un proceso viable para la degradación de hidrocarburos disueltos en agua, parece ser poco eficiente, debido a la alta velocidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados. Además, las altas concentraciones de iones cloruro contenidos en el agua compiten por los sitios activos de la superficie del catalizador (AN, y otros, 2006). Adicionalmente los costos de tratamiento pueden aumentarse ya que se requiere de una etapa adicional para la separación y recuperación del catalizador en suspensión (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2004).

La oxidación electroquímica podría ser una solución a los inconvenientes que presenta la fotocatálisis, ya que al aplicar un campo eléctrico se aumenta la separación espacial de los electrones y huecos (WANG & MA, 2006). Sin embargo, la energía requerida para la electrólisis del agua es un factor que comúnmente limita su aplicación a escala industrial (CARVER, ULISIS, ONG, DENNINSON, HELLGARDT & KELLSALL, 2010). Ante las limitaciones que presentan los sistemas fotocatalíticos y electroquímicos, se plantea utilizar la fotoelectrocatalisis, en la que se combinan las ventajas de la fotocatálisis y de la electrólisis (PUDER, ELCOCK, REDWEIK, & J, 2004).

Li *et al.* (2006) utilizaron un reactor fotoelectroquímico para la descontaminación de agua residual producida en campos petroleros. Los resultados experimentales mostraron que los procesos fotoelectroquímicos presentan altas eficiencias de remoción de DQO en comparación con procesos fotocatalíticos o electroquímicos individuales, a pesar de la alta concentración de sales en el agua producida. Se estudió el efectos de diferentes condiciones de operación, tales como la concentración inicial de DQO (se eligieron concentraciones de 1585; 316,9; 211,3; 422.5 y 645.0 mg/L), el potencial aplicado a la celda, cantidad de catalizador y el valor inicial de pH de la solución. Las mejores condiciones se obtuvieron cuando el agua producida se diluye en una relación 1:1 (v/ v), presentándose la máxima eliminación de DQO, y en consecuencia mayor eficiencia. La principal desventaja del reactor utilizado, es el alto potencial requerido (30 V) para llevar a cabo la reacción (XIONG, LI, ZHA, X, & ANA, 2002). Esta energía suministrada lo hace inviable económicamente, ya que para fines prácticos se recomienda que el potencial aplicado no supere los 2 V (medidos con respecto al electrodo de calomel saturado). Además, este sistema utiliza lámparas como fuente de luz para activar el semiconductor por lo que requiere una energía extra. Finalmente cabe resaltar que este sistema está diseñado únicamente para el tratamiento de agua producida y no para la producción simultanea de hidrógeno.

La mayor concentración de pozos petroleros en Colombia se encuentra en la región de la Orinoquía, donde el tipo de radiación es directa por la baja nubosidad de la región y se tiene una disponibilidad promedio multianual de energía solar de 1,643 kWh/m²/año (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2005).

En el presente Sección se propone utilizar reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01 para la producción fotoelectroquímica de hidrógeno y simultanea degradación de compuestos orgánicos a partir de aguas de producción, que permita el aprovechamiento de la luz mediante el uso de fotocatalizadores soportados.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología se dividió en tres partes: (1) estudios cronoamperométricos en los compartimientos anódico y catódico del reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01 utilizando agua de producción sintética, (2) determinación de la relación de áreas entre el ánodo y el cátodo, y (3) evaluación de la producción de hidrógeno, empleando agua de producción sintética y real.

4.2.1. Sistema fotoelectroquímico

4.2.1.1. Solución electrolítica.

- *Agua de producción sintética.* Para estudiar explícitamente la reacción de interés es conveniente utilizar un electrolito modelo, ya que el agua de producción real contiene diversas sustancias químicas (por ejemplo: grasas y aceites, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, iones metálicos, etc.) que pueden interferir en las mediciones. Teniendo en cuenta que el fenol es uno de los compuestos orgánicos presentes en el agua de producción en mayor proporción y es un compuesto tóxico y recalcitrante, este fue seleccionado como molécula modelo representativa de todas las moléculas orgánicas presentes en el agua de producción. El agua de producción sintética se preparó de acuerdo a la composición del agua de producción real proveniente del Campo Castilla II, empleando reactivos de grado analítico en agua desionizada, como se muestra en el Anexo C.
- *Agua de producción real.* Tres pimpinas de 20 L de agua de producción real proveniente del Campo Castilla II fueron suministradas por el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP). Las muestras fueron tomadas a la salida del sistema de tratamiento del

campo, es decir, luego del proceso fisicoquímico para la remoción de grasas y sólidos suspendidos. El análisis fisicoquímico del agua de producción real, a la entrada y a la salida del sistema de tratamiento, se muestra en el Anexo C.

4.2.1.2. *Electrodos.* Como soporte para el fotoánodo y el cátodo se emplearon mallas expandidas IMT-10 calibre 20 (*Cold Rolled*) en acero inoxidable AISI/SAE 304, las cuales, además de brindar una mayor área superficial específica que una placa de las mismas dimensiones, actúan como promotores de turbulencia.

- *Fotoánodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubiertas con una película de TiO₂, preparada por el método sol-gel empleando la técnica de dip-coating, se utilizaron como fotoánodo.

Antes de soportar la película, las mallas fueron pulidas con un chorro de arena (*sandblasting*) de granulometría pasante malla Tyler 150 (< 104 µm) en la empresa Vidriería Cristal S.A., con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie y de esta manera mejorar la adhesión. Posteriormente, las mallas se limpiaron ultrasónicamente, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), con el fin de lograr una superficie libre de impurezas para que éstas no interfirieran en la deposición de la película.

El sol se preparó premezclando 73,96 mL de 1-butanol (Merck, 99,5%) y 8,04 mL de acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%) con agitación durante 15 min y agregando posteriormente 16,11 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) con agitación durante 60 min. La relación volumétrica butóxido:1-butanol empleada fue de 1,0:4,6 y la relación molar butóxido:acetilacetona empleada fue de 1,0:1,5. Seguidamente, se agregaron 2,43 mL de agua con agitación durante 60 min. La relación molar butóxido:agua empleada fue de 1,0:2,8. Los recubrimientos con dos capas se obtuvieron por inmersión de la malla en el sol,

empleando una velocidad de extracción de 3 cm/min, secando a temperatura ambiente (25 °C) durante 20 min y repitiendo el proceso. Finalmente, las películas se calcinaron en una mufla llevando inicialmente la temperatura hasta 110 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h, y posteriormente llevándola hasta 400 °C a una velocidad de 3 °C/min y manteniéndola por 1 h.

- *Cátodo.* Mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304 niqueladas por electrodeposición se utilizaron como cátodo. Las mallas se limpiaron ultrasónicamente antes del niquelado, empleando primero etanol y luego acetona (20 min con cada uno), y posteriormente se sometieron a un proceso de niquelado en la empresa Niquelados Moreno S.A.

4.2.1.3. Celda de reacción. Los estudios de macroelectrólisis se realizaron en el reactor filtro prensa UIS-GIMBA 01 (con un volumen de 280 cm³) descrito en el Sección 1. Como cátodo se empleó una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada y como ánodo se empleó una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con una película de TiO₂. El área geométrica de cada malla fue de 70 cm². En los estudios de producción de hidrógeno el área de operación de cada electrodo se demarcó usando esmalte y teflón, y cuando fue necesario se empleó una malla adicional en el ánodo. El electrodo de referencia usado fue un electrodo de Ag/AgCl 3,0 M acondicionado en un capilar de Luggin. Los experimentos se realizaron en la oscuridad y con iluminación, utilizando lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

4.2.2. Estudios de macroelectrólisis

4.2.2.1. Curvas de densidad de corriente muestreada vs. potencial. A partir de mediciones cronoamperométricas se obtuvieron curvas i-E a diferentes caudales

(0,76, 1,00, 1,50 y 2,00 LPM), en ausencia y presencia de luz, para determinar las condiciones de operación bajo las cuales el sistema fotoelectroquímico está controlado por transferencia de masa y la relación adecuada de áreas entre el ánodo y el cátodo.

Las mediciones se realizaron en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, equipado con sistema de adquisición de datos NOVA 1.8, al cual se acopló un booster de 10 A. Para cada caudal se aplicó una serie de pulsos de potencial y se midió la corriente obtenida. Todas las mediciones empezaron desde el potencial de circuito abierto y durante 6 s se aplicó un potencial comprendido en el intervalo entre 0,8 y 1,4 V vs. Ag/AgCl (determinado en los estudios de microelectrólisis presentados en el Sección 3) con incrementos de 100 mV entre cada medición. A partir de los resultados a un tiempo de muestreo de 3 s se construyeron las curvas i-E para cada caudal.

Las curvas i-E para el ánodo permitieron determinar las condiciones de operación bajo las cuales la oxidación de fenol se encuentra controlada por transferencia de masa. Si bien la reacción de producción de hidrógeno no está limitada por la transferencia de masa, las curvas i-E para el cátodo permitieron calcular la relación adecuada de áreas entre el ánodo y el cátodo.

4.2.2.2. Determinación del hidrógeno producido. Utilizando electrodos con la relación de áreas adecuada y condiciones de operación que garantizan el control por transferencia de masa, se evaluó la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción sintética y real.

Los experimentos se realizaron con iluminación utilizando lámpara de halogenuros metálicos de doble terminal y doble envoltura de 150 W con filtro de luz UV (Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s).

Cada electrodo fue ubicado en su respectivo compartimiento, separados a una distancia de 4 cm por la membrana anión permeable (Ameridia Neosepta AMX) con un área geométrica de 70 cm² y conectados con cables de cobre a una fuente de poder AGILENT E3620A. El potencial aplicado fue medido con un multímetro de alta impedancia, equipado con un electrodo de tierra flotante AGILENT 34410A, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. La corriente fue monitoreada con un multímetro digital AMPROBE 30XR-A.

La concentración de hidrógeno en el espacio de cabeza del compartimiento catódico se midió cada cierto tiempo (0, 5, 15, 25, 40, 60, 80, 100, y 120 min) con un analizador de gases CROWCON TETRA. Para alcanzar una mayor exactitud en la medida se redujo el volumen del espacio de cabeza (de 1,935 a 0,578 L) rellenándolo con una lámina de poliestireno expandido cuya superficie fue sellada con silicona.

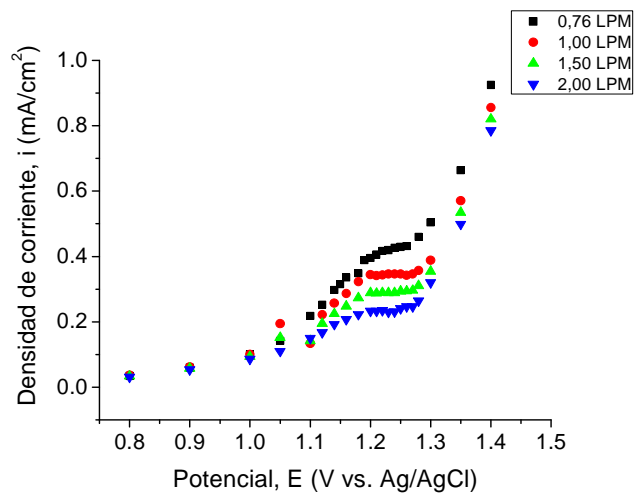
El pH de la solución electrolítica proveniente de cada compartimiento se midió con un equipo HANNA INSTRUMENTS HI 2211 equipado con un electrodo de vidrio. Con el agua de producción sintética se monitoreó también la concentración de fenol. Con este fin, se tomó 1,0 mL de la solución electrolítica proveniente del compartimiento anódico y se le agregaron 4,0 mL de agua destilada. La muestra se centrifugó y se filtró utilizando filtros para jeringa de nylon de 0,20 µm. La concentración de fenol se determinó por espectrofotometría UV-Vis a 270 nm con un equipo HEWLETT PACKARD HP 8453, empleando una curva de calibración construida con patrones de 0, 1, 5, 10, 20, 40, 50 y 75 ppm.

4.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.3.1. Curvas de densidad de corriente muestreada vs. potencial

4.3.1.1. *Ánodo.* Las curvas i - E obtenidas empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO_2 bajo iluminación en agua de producción sintética a diferentes caudales se muestran en la Fig. 31. Los cronoamperogramas que permitieron la construcción de estas curvas se presentan en el Anexo E.

Fig. 31. Curvas i - E para el ánodo bajo iluminación en agua de producción sintética a diferentes caudales



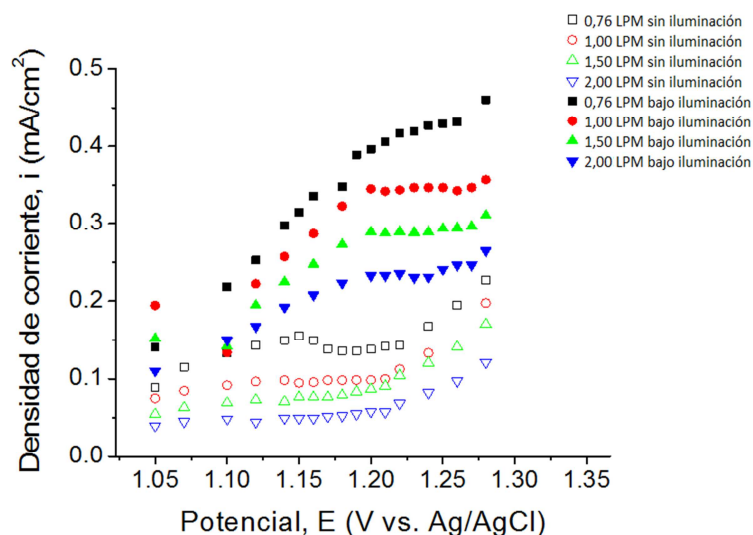
En la Fig. 31 se puede observar que en el intervalo de potencial entre 0,80 y 1,05 V vs. Ag/AgCl la densidad de corriente es independiente del caudal, lo cual es característico de un proceso controlado por transferencia de carga. En el intervalo entre 1,05 y 1,19 V vs. Ag/AgCl la densidad de corriente comienza a ser dependiente del caudal, lo cual es característico de un proceso controlado por transporte mixto. En el intervalo entre 1,19 y 1,30 V vs. Ag/AgCl la densidad de

corriente es dependiente del caudal pero independiente del potencial (con excepción de la curva a 0,76 LPM), lo cual es característico de un proceso controlado por transporte de masa. Finalmente, en el intervalo entre 1,30 y 1,40 V vs Ag/AgCl la densidad de corriente aumenta exponencialmente a medida que se incrementa el potencial, lo cual indica que ocurre la evolución del medio.

Se seleccionó un potencial anódico de 1,24 V vs Ag/AgCl (en el centro de la meseta característica de un proceso controlado por transferencia de masa donde se alcanza la corriente límite) para continuar con los estudios de producción fotoelectroquímica de hidrógeno.

La comparación de las curvas i-E obtenidas empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 recubierta con la película de TiO₂, bajo iluminación y en la oscuridad, en agua de producción sintética a diferentes caudales se muestra en la Fig. 32.

Fig. 3.2. Curvas i-E para el ánodo bajo iluminación y en la oscuridad en agua de producción sintética a diferentes caudales



En la Fig. 3.2 se puede observar que a cualquier caudal la densidad de corriente bajo iluminación es mayor que la alcanzada en la oscuridad. Obsérvese en ambas gráficas que a medida que se incrementa el caudal disminuye la densidad de corriente muestreada. Sin embargo, era de esperarse que al incrementarse el caudal aumentara la densidad de corriente, ya que el espesor de la capa de difusión de Nernst disminuye con el incremento de la velocidad de flujo.

Este comportamiento inusual puede estar asociado a la pasivación del electrodo por deposición del producto de electropolimerización de fenol (un polímero conductor), de tal manera que la reacción electroquímica se ve reducida (BELHADJ TAHAR & SAVALL, 2009) (LÓPEZ-OJEDA, VARGAS-ZAVALA, GUTIÉRREZ-LARA, RAMÍREZ-ZAMORA, & DURÁN-MORENO, 2011). Cuando se emplean caudales de operación altos, el fenol llega más rápido a la superficie del ánodo, pero también el polímero se produce más rápido formando una película relativamente inerte y en consecuencia la densidad de corriente muestreada es menor.

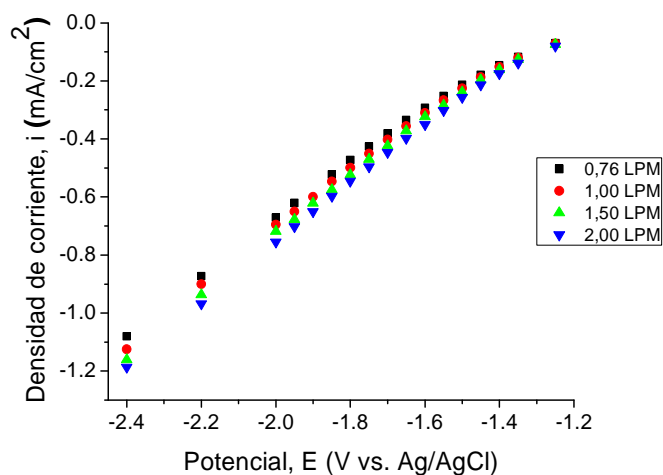
Cabe señalar que a un caudal de 0,76 LPM la zona controlada por transferencia de masa no es muy definida, ni bajo iluminación ni en la oscuridad (ver Fig. 32). Esto también puede estar asociado a la pasivación del electrodo. Cuando se emplean caudales de operación bajos, el fenol llega más lento a la superficie del ánodo (limitando parcialmente la reacción por transferencia de carga) y consecuentemente el polímero se produce más lento, pero este no puede ser arrastrado por la baja velocidad de flujo y se deposita en el electrodo (probablemente en forma de cúmulos discretos y no como una película continua) reduciendo el número de portadores de carga por unidad de superficie (esto hace que el transporte de masa empiece a controlar la reacción).

Con el fin de verificar la hipótesis de la pasivación del electrodo, posteriormente se realizaron estudios de degradación de fenol empleando caudales de 0,76 y 2,00 LPM.

Por otra parte, es importante resaltar que el intervalo de potencial del proceso controlado por transferencia de masa se desplaza a potenciales más positivos cuando el proceso se lleva a cabo bajo iluminación (1,19-1,30 V vs. Ag/AgCl) que en la oscuridad (1,10-1,20 V vs. Ag/AgCl). Como se mencionó en la Sección 3, este desplazamiento podría atribuirse a la ocurrencia simultánea de la oxidación directa del fenol y la oxidación del agua, la cual posibilita la oxidación indirecta del fenol.

4.3.1.2. *Cátodo.* Las curvas i - E obtenidas empleando una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 niquelada en agua de producción sintética a diferentes caudales se muestran en la Fig. 33. Los cronoamperogramas que permitieron la construcción de estas curvas se presentan en el Anexo E.

Fig. 33. Curvas i - E para el cátodo en agua de producción sintética a diferentes caudales



En la Fig. 33 se puede observar que las curvas prácticamente se superponen y no muestran un cambio de pendiente, como era de esperarse pues la reacción no está limitada por la transferencia de masa y por tanto es independiente del caudal.

Teniendo en cuenta que mayores potenciales conducirán a una mayor producción de hidrógeno, pero también implican mayores gastos energéticos, se seleccionó un potencial catódico de -2,00 V vs Ag/AgCl para continuar con los estudios de producción fotoelectroquímica de hidrógeno.

4.3.1.3. Relación adecuada de áreas entre los electrodos. Para garantizar que la producción de hidrógeno y la oxidación de contaminantes orgánicos se lleven a cabo simultáneamente de manera eficiente, se debe imponer una diferencia de potencial (potencial de celda) que garantice una corriente equivalente para los dos electrodos (corriente de celda), como se indica en la Ec. 4.1.

$$I_a = I_c \quad \text{Ec. 4.1}$$

en donde I_a es la corriente anódica e I_c es la corriente catódica.

Para satisfacer este requerimiento es necesario determinar la relación adecuada de áreas entre el ánodo y cátodo. Con este fin se hace uso de la definición de densidad de corriente (Ec. 4.2.), relacionando las densidades de corriente anódica y catódica con sus respectivas áreas (Ec 4.3).

$$i_e = \frac{I_e}{A_e} \quad \text{Ec 4.2}$$

$$\frac{i_c}{i_a} = \frac{A_a}{A_c}$$

Ec 4.3

En la Tabla 4.1 se indican los valores de densidad de corriente obtenidos experimentalmente a partir de las cuales se determinó la relación de áreas y la corriente de celda.

Tabla 8. Condiciones de operación del reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01 a distintos caudales

Caudal (LPM)	Electrodo	Potencial (V vs. Ag/AgCl)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Relación de áreas ($\frac{A_a}{A_c}$)	Corriente de celda (mA)
0,76	Fotoánodo	1,24	0,4234	1,672	32,44
	Cátodo	-2,00	0,7080		
2,00	Fotoánodo	1,24	0,2330	3,030	17,90
	Cátodo	-2,00	0,7080		

A partir de la relación de áreas y teniendo en cuenta el área electroactiva, así como las limitaciones impuestas por la geometría del reactor, se estableció el área de operación para cada electrodo. Para el caudal de 0,76 LPM se estableció un área de operación anódica de 76,60 cm² y un área de operación catódica de 45,83 cm², con el fin de garantizar una corriente de celda de 32,44 mA. Para el caudal de 2,00 LPM se estableció la misma área de operación anódica de 76,60 cm² pero un área de operación catódica de 25,00 cm², con el fin de garantizar una corriente de celda de 17,90 mA.

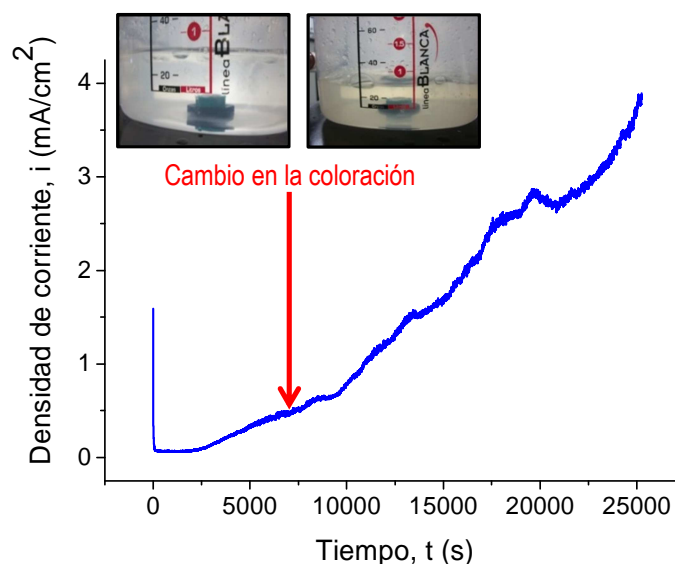
4.3.2. Determinación del hidrógeno producido. La producción de hidrógeno a partir de agua de producción sintética se estudió con iluminación a dos caudales (0,76 y 2,00 LPM), para estimar el efecto de las condiciones de flujo sobre la electropolimerización del fenol (pasivación del electrodo) e identificar el caudal que

permite alcanzar la mayor conversión de fenol y la mayor producción de hidrógeno. La elección de estos dos caudales permitió la evaluación del sistema modelo bajo parámetros electroquímicos óptimos en condiciones de flujo mínimas y máximas, haciendo posible la selección de un caudal óptimo a emplear en el sistema con agua de producción real. Las condiciones de potencial y corriente empleadas se indican en la Tabla 8.

4.3.2.1. Agua de producción sintética.

- *Estudio anódico (degradación de fenol).* Preliminarmente, se realizó un experimento a un caudal de 1,0 LPM con el fin de establecer el tiempo de reacción. La densidad de corriente obtenida al aplicar un potencial de 1,24 V vs. Ag/AgCl en el fotoánodo durante 6 h se muestra en la Fig. 34.

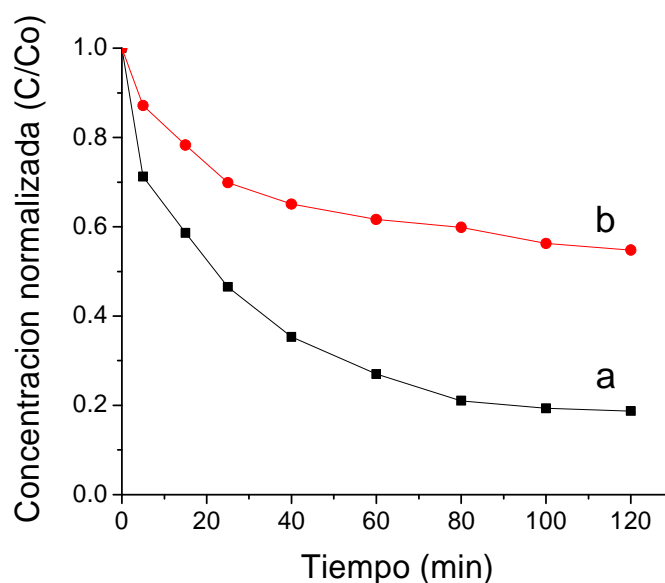
Fig. 34. Cronoamperometría aplicando un potencial de 1,24 V vs. Ag/AgCl bajo iluminación durante 6 h a un caudal de 1,00 LPM



En la Fig. 34 se observa que durante la primera hora (0-3600 s) la densidad de corriente se mantuvo constante. Durante la segunda hora (3600-7200 s) la densidad de corriente aumenta lentamente. Posteriormente (3600-25000 s) la densidad de corriente aumenta exponencialmente. Este último aumento coincide con un cambio drástico en la coloración del electrolito y la aparición de turbiedad (debido a la polimerización del fenol), lo cual impide el paso de la luz e interfiere con el efecto fotocatalítico (BAO, XIONG, & WEI, 2010). Por esta razón se estableció el tiempo de reacción para las pruebas de macroelectrólisis en 2 h.

La variación en la concentración normalizada de fenol durante 2 h, obtenida al aplicar una diferencia de potencial que garantiza la corriente de celda adecuada a caudales de 0,76 y 2,00 LPM, se muestra en la Fig. 35.

Fig. 35. Degradación fotoelectroquímica de fenol a caudales de a) 0,76 LPM y b) 2,00 LPM



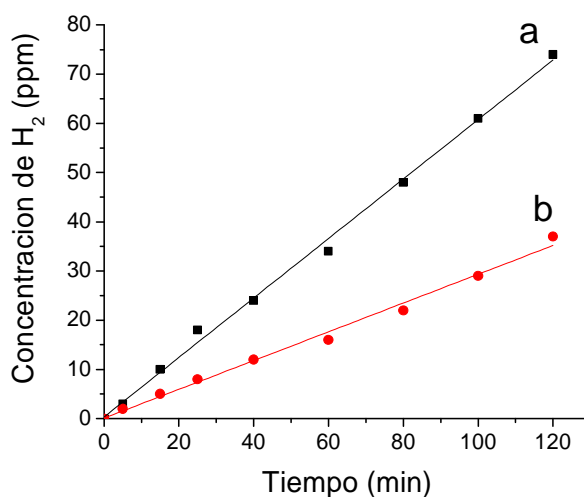
En la Fig. 35 se observa una rápida disminución inicial en la concentración de fenol para los dos caudales de operación, la cual puede atribuirse a la oxidación directa (electropolimerización) e indirecta (formación de catecol, hidroquinona y benzoquinona) del fenol (ver Sección 3, Fig. 26) sobre la superficie limpia del electrodo. A los 5 min ocurre un cambio de pendiente y un comportamiento lineal que se extiende hasta los 20 min, el cual puede estar asociado predominantemente a la oxidación directa (crecimiento del polímero en la superficie del electrodo). A los 20 min ocurre un segundo cambio de pendiente, el cual es más evidente para el caudal de 2,00 LPM (al cual presumiblemente se ha depositado el polímero como una película continua, pasivando homogéneamente todo el electrodo) que para el caudal de 0,76 LPM (al cual presumiblemente se ha depositado el polímero como cúmulos dispersos, pasivando el electrodo fuertemente en algunas zonas y en otras no). A partir de los 20 min la concentración de fenol disminuye paulatinamente debido al agotamiento del fenol en electrolito (el proceso se hace más dependiente de la transferencia de masa). A partir de los 80 min la concentración de fenol se hace prácticamente invariable y otros procesos anódicos adquieren importancia (por ejemplo, el reordenamiento o la oxidación del polímero), como lo sugiere la Fig. 35.

Al cabo de 2 h, utilizando un caudal de 2,00 LPM se logra una conversión de fenol del 40%, mientras que utilizando un caudal de 0,76 LPM se logra una conversión del 80%.

Estos resultados ratifican la hipótesis de la pasivación del electrodo y permiten seleccionar el caudal de 0,76 LPM para evaluar la producción de hidrógeno con agua de producción real. Se recomienda la comprobación de la hipótesis en un trabajo posterior.

- *Proceso catódico (producción de hidrógeno)*. Los resultados de producción de hidrógeno durante 2 h, obtenidos al aplicar una diferencia de potencial que garantiza la corriente de celda adecuada a caudales de 0,76 y 2,00 LPM, se muestran en la Fig. 36.

Fig. 36. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción sintética utilizando caudales de a) 0,76 LPM y b) 2,00 LPM



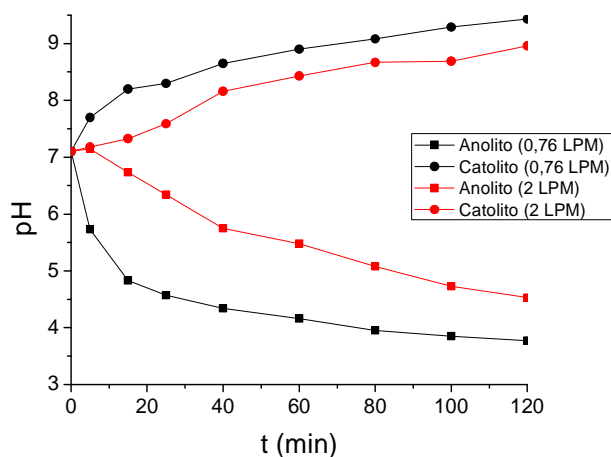
En la Fig. 36 se puede observar que la pendiente de la recta correspondiente a un caudal de 0,76 LPM es mayor que la pendiente correspondiente a un caudal de 2,00 LPM. Dichas pendientes son directamente proporcionales a las velocidades de producción de hidrógeno, las cuales fueron calculadas como se indica en el Anexo F.

Para el caudal de 0,76 LPM se alcanzó una velocidad de producción de hidrógeno de 12,36 $\mu\text{mol/h}$, mientras que para el caudal de 2,00 LPM se alcanzó

una velocidad de $5,98 \mu\text{mol/h}$. No obstante es conveniente señalar que estos valores probablemente son menores que los reales, pues durante la experimentación se observó una pequeña acumulación de gas en la parte superior del cuerpo del reactor (no alcanza a salir por los orificios del distribuidor). El hidrógeno cuantificado corresponde únicamente a la fase gaseosa que es arrastrada por el flujo del electrolito, despreciándose también el hidrógeno que permanece disuelto.

Las variaciones del pH en el anólito y el católito durante las 2 h del proceso, utilizando caudales de 0,76 y 2,00 LPM se muestran en la Fig. 37.

Fig. 37. Variación del pH en el anólito y el católito durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción sintética utilizando diferentes caudales



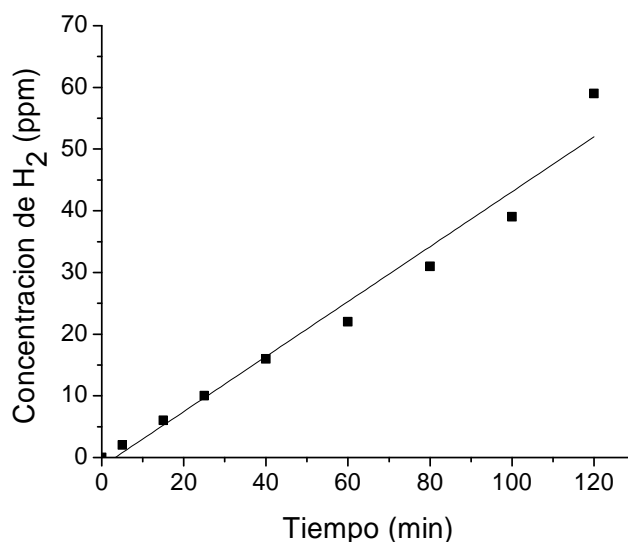
En la Fig. 37 se puede observar que, para ambos caudales, a medida que transcurre el tiempo el pH del anólito disminuye, mientras que el pH del católito

aumenta; lo cual es coherente con las reacciones propuestas para el ánodo (ver Sección 3, Ec. 3.7 y Ec. 3.8) y el cátodo (ver Sección 3, Ec. 3.2).

Por otra parte, es importante señalar que la variación del pH es mayor para el caudal de 0,76 LPM que para él de 2,00 LPM, lo cual guarda concordancia con los resultados de producción de hidrógeno y de oxidación de fenol.

4.3.2.2. Agua de producción real. Utilizando las condiciones de corriente de celda (32,44 mA) y caudal (0,76 LPM) seleccionadas en el estudio con agua de producción sintética, se determinó la producción de hidrógeno a partir de agua de producción real. Los resultados obtenidos durante 2 h del proceso se muestran en la Fig. 3.8.

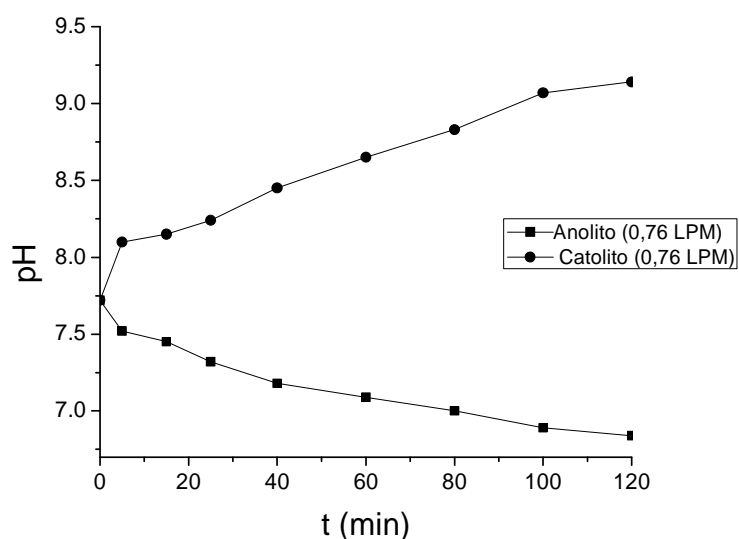
Fig. 3.8. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción real utilizando un caudal de 0,76 LPM



La velocidad de producción de hidrógeno, calculada a partir de la pendiente de la recta mostrada en la Fig. 3.9, fue de $9,11 \mu\text{mol/h}$. Este valor fue menor al obtenido bajo las mismas condiciones de flujo a partir de agua de producción sintética ($12,36 \mu\text{mol/h}$), pues otras reacciones catódicas (diferentes a la producción de hidrógeno) pueden presentarse en el sistema real. Sin embargo, vale la pena señalar que este valor fue mayor al obtenido a un caudal de $2,0 \text{ LPM}$ a partir de agua de producción sintética ($5,98 \mu\text{mol/h}$), indicando la factibilidad del proceso con agua de producción real.

La variación del pH en el anólito y el católito durante las 2 h del proceso utilizando un caudal de $0,76 \text{ LPM}$ se muestran en la Fig. 3.9.

Fig. 3.9. Variación del pH en el anólito y el católito durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción real utilizando un caudal de 0.76 LPM



En la Fig. 3.9, al igual que en la Fig. 4.7, se puede observar que a medida que transcurre el tiempo el pH del anólito disminuye, mientras que el pH del católito aumenta. Sin embargo, ambas variaciones de pH son menores que las obtenidas con agua de producción sintética, lo cual guarda concordancia con la menor producción de hidrógeno

4.4. CONCLUSIONES

La producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción en el reactor filtro-prensa UIS-GIMBA 01 es controlada por la transferencia de masa cuando se emplea un potencial anódico de 1,24 V vs Ag/AgCl y un potencial catódico de -2,00 V vs Ag/AgCl y esto se puede garantizar manteniendo una relación de áreas entre el ánodo y el cátodo de 1,672.

La producción fotoelectroquímica de hidrógeno en el reactor filtro-prensa UIS-GIMBA 01 es máxima cuando se emplea una corriente de celda de 32,44 mA y un caudal de 0,76 LPM, alcanzándose una velocidad de producción de hidrógeno de 12,36 $\mu\text{mol/h}$ y una conversión de fenol del 80% utilizando agua de producción sintética.

Utilizando agua de producción real se alcanza una velocidad de producción de hidrógeno de 9,11 $\mu\text{mol/h}$, que si bien es menor que la alcanzada utilizando agua de producción sintética bajo las mismas condiciones de flujo supera el valor obtenido a otros caudales, haciendo factible el proceso.

5. CONCLUSIONES

Es factible la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua de producción real en el reactor filtro-prensa UIS-GIMBA 01, alcanzando una velocidad de producción de hidrógeno de 9,11 $\mu\text{mol/h}$ al emplear una corriente de celda de 32,44 mA y un caudal de 0,76 LPM.

La oxidación fotoelectroquímica de fenol a partir de agua de producción sintética en el reactor filtro-prensa UIS-GIMBA 01 es controlada por la transferencia de masa cuando se emplea un potencial anódico entre 1,19 y 1,30 V vs. Ag/AgCl. La producción de hidrógeno no es un procesos controlado por transferencia de masa pero se establece un potencial catódico de -2,00 V vs Ag/AgCl para garantizar una velocidad adecuada del proceso.

Los procesos fotoelectroquímicos garantizaron una mayor densidad de corriente que los procesos electroquímicos puros.

En el reactor UIS-GIMBA 01 presentó una fuerte dependencia de la transferencia de masa con respecto al diseño y régimen de flujo del reactor, tal como lo indican los valores de los coeficientes a y b en la correlación $sh = 7,92 Re^{0,309} Sc^{0,33}$

La configuración de tipo filtro-prensa garantizó las mejores condiciones geométricas e hidrodinámicas para la construcción del reactor fotoelectroquímico UIS-GIMBA 01.

6. RECOMENDACIONES

Con el fin de complementar los resultados de este trabajo y como continuar con nuevos trabajos en la misma línea de investigación se proponen las siguientes recomendaciones:

Analizar el efecto que tiene la formación de burbujas de hidrógeno en la hidrodinámica y en la distribución de potencial dentro del reactor.

Realizar modificaciones en la geometría de los distribuidores de salida con el fin de favorecer la salida de gases como el hidrógeno y así garantizar una medida más exacta del hidrógeno producido.

Complementar la caracterización del reactor fotoelectroquímico filtro-prensa utilizando otras soluciones modelos que aseguren el control por transferencia de masa, tales como la reducción del ión triioduro en medio de yoduro potásico ó la reducción de iones cúprico a cobre metálico en un medio de sulfato ácido.

Hacer un análisis fisicoquímico del polímero generado durante la oxidación electroquímica y fotoelectroquímica de fenol.

BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, M., CAMPBELL, I., & ROBERTSON, P. (2008). Novel Photocatalytic Reactor Development for Removal of Hydrocarbons from Water. *Int. J. of Photoenergy*, ID:674537.
- ALCONSULT INTERNATIONAL LTD. (2007). *Guía para la disposición y el tratamiento de agua producida*. Canada: Asociación Regional de Empresas de Petroleo y Gas Natural de Latinoamérica y el Caribe.
- ALONSO, A., LAPIDUS, G. T., & GONZÁLEZ, I. (2008). Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE). *Hydrometallurgy.*, 115–123.
- AN, T., CHEN, J., SHENG, G., FU, J., CHEN, F., ZHANG, S., y otros. (2006). Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *J. Hazard*, 392-400.
- ANTONIADOU, M., & LIANOS, P. (2009). Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell. *Catal. Today*, 166-171.
- ANTONIADOU, M., & LIANOS, P. (2010). Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. *Appl. Catal., B.* , 307–313.
- ANTONIADOU, M., BOURAS, P., STRATAKI, N., & LIANOS, P. (2008). Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 5045-5051.
- BAO, L., XIONG, R., & WEI, G. (2010). Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochim. Acta.*, 4030–4038.
- BARATI, N., & FAGHIHI, M. A. (2009). Coating of Titania Nanoparticles on Stainless Steel Using an Alkoxide Precursor. *Prog. Color Colorants Coat*, 71-78.
- BARD, A., & L.R, F. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons (2 ed).

- BELHADJ TAHAR, N., & SAVALL, A. (2009). Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochim. Acta.*, 4809–4816.
- BESSA, E., SANT'ANNA, G., & DEZOTTI, M. (2001). Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Appl. Catal., B*, 125–134.
- BILMES, S., CANDAL, R., ARANCIBIA, A., LOEB, B., & RODRÍGUEZ, J. (2004). Fotocatálisis asistida por potencial. En M. Blesa, & B. Sánchez, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 166-188). Madrid: CIEMAT (2 ed.).
- BROWN, C., PLETCHER, D., & WALSH, F. (1993). Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser. *J. Appl. Electrochem.*, 38–43.
- BURNETT, D., ELPHICK, J., FEELEY, T., GALBRUN, M., HIGHTOWER, M., JIANG, Z., y otros. (2004). Manejo de la producción de agua: de residuo a recurso. *Oilfield Review, Schlumberger*, 30-45.
- BUTRÓN, E., JUÁREZ, M., SOLIS, M., TEUTLI, M., GONZÁLEZ, I., & NAVA, J. (2007). Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochim. Acta.*, 6888–6894.
- BYRNE, J., KURDGELASHVILI, L., D, P., & BARNETT, A. (2004). The potential of solar electric power for meeting future US energy needs: a comparison of projections of solar electric energy generation and Arctic National Wildlife Refuge oil production. *Energy Policy*, 289-297.
- CABTREE, B., TYRIE, M., & BAILEY, J. (2000). Control del Agua. *Oilfield Review, Schlumberger*, 32-53.
- CAI-XIA, L., HAN, Z., CHEN, W., & ZU, F. (2013). Self-assembly of ordered mesoporous TiO₂ thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. *Electrochim. Acta*, 245-249.
- CALDERON, S. (2006). *Petroleomexico.com*. . Recuperado el 4 de Septiembre de 2013, de Gas Natural: http://www.petroleomexico.com/Gas_Natural.html
- CARLSSON, L., SANDEGREN, B., SIMONSSON, D., & RIHOVSKY, M. (1983). Design And Performance Of A Modular, Multi-Purpose Electrochemical Reactor. *J. Electrochem. Soc.*, 342-346.

- CARVER, C., ULISSI, Z., ONG, C., DENNISON, S., HELLGARDT, K., & KELSALL, G. (2010). Modeling and evaluation of a photoelectrochemical reactor for H₂ production. *ECS Trans*, 103-117.
- CARVER, C., ULISSI, Z., ONG, C., DENNISON, S., HELLGARDT, K., & KELSALL, G. (2012). Modeling and evaluation of a photoelectrochemical reactor for H₂ production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2911-2923.
- CASSANO, A., ALFANO, O. M., BRANDI, R., & MARTÍN, C. (2004). Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Conceptos Fundamentales. En M. Blesa, & B. Sánchez, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 201-241). Madrid: CIEMAT (2 ed).
- CHEN, J., YAO, M., & WANG, X. (2008). Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO₂ nanoparticles. *J Nanopart Res*, 163–171.
- COEURET, F. (1992). Transferencia de materia por difusión-convección y su relación con la hidrodinámica. En C. L. J., *Introducción a la Ingeniería Electroquímica* (págs. 55-75). Barcelona: Reverté S.A.
- DE LASA, H. I., & SERRANO SERRANO, B. V. (2009). *Advances in Chemical Engineering Photocatalytic Technologies*. Volume 36.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., & LITTER, M. I. (2004). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. En M. Blesa, & B. Sánchez, *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes* (págs. 3-26). Madrid: CIEMAT.
- DONG, C. X., XIAN, A. P., HAN, E. H., & SHANG, J. K. (2006). Acid-mediated sol-gel synthesis of visible-light active Photocatalysts. *J Mater Sci*, 6168–6170.
- ECOPETROL S.A. (2010). *Usos del gas natural*. Recuperado el 12 de Diciembre de 2013, de <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=42613&catID=358>.
- EGERTON, T., KOSA, S., & CHRISTENSEN, P. (2006). Photoelectrocatalytic disinfection of E. coli suspensions by iron doped TiO₂. *Phys. Chem*, 398-406.
- FENG, L., HULLEBUSCH, E., RODRIGO, M., ESPOSITO, G., & OTURAN, M. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. Process.*, 944–964.

- FERNANDEZ-IBAÑEZ, P., MALATO, S., & ENEA, O. (1999). Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water. *Catal. Today.*, 329–339.
- FRÍAS-FERRER, A. (2004). Tesis doctoral. *Optimización de la hidrodinámica de reactores electroquímicos: empleo de métodos experimentales y numéricos*. (Dir.: D.A. Aldaz Riera, D.V Montiel Leguey, D.J Gonzalez García), Universidad de Alicante.
- FRÍAS-FERRER, Á., GONZÁLEZ-GARCÍA, J., SÁEZ, V., PONCE DE LEÓN, C., & WALSH, F. C. (2008). The Effects of Manifold Flow on Mass Transport in Electrochemical Filter-Press Reactors. *AIChE J.*, 811-823.
- FRÍAS-FERRER, A., TUDELA, I., LOUISNARD, O., SÁEZ, V., ESCLAPEZ, M., DÍEZ-GARCÍA, M., y otros. (2011). Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods. *Chem. Eng. J.*, 270–281.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, J., FRÍAS, F., EXPÓSITO, E., MONTIEL, V., ALDAZ, A., & CONESA, J. (2000). Characterization of an Electrochemical Pilot-Plant Filter-Press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1132-1142.
- GOODRIDGE, F., & SCOTT, K. (1995). Introduction to Electrochemical Engineering. En *Electrochemical Process Engineering a Guide to the Desing of Electrolytic Plant* (págs. 17-89). New York: Plenum Press.
- GUILLARD, C., DISDIER, J., HERRMANN, J., LEHAUT, C., CHOPIN, T., MALATO, S., y otros. (1999). Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol. *Catal. Today* , 217-228.
- GUTIÉRREZ-JODRA, L. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 49-67.
- HAMERSKI, M., MORAWSKI, A., & GRZECHULSKA, J. (2000). Photocatalytic Descomposition of Oil in Water. *Water Research.*, 1638-1644.
- HERNÁNDEZ-TAPIA, J., VAZQUEZ-ARENAS, J., & GONZÁLEZ, I. (2013). Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents. *J. Hazard. Mater.* , 709– 716.
- HOYOS, R. (16 de Octubre de 2010). *ECOPETROL*. Recuperado el 1 de Julio de 2013, de Aguas de producción de Castilla: De residuo a recurso: http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera124/produccion.htm.

- INIESTA-VALCÁRCEL, J. (1999). Tesis doctoral. *Oxidación electroquímica de metanol y fenol sobre electrodos de dióxido de plomo puro y dopado: aplicación al tratamiento electroquímico de aguas residuales*. (Dir.: Montiel-Leguey V., Aldaz-Rivera A.), Universidad de Alicante.
- KADARA, R., JENKINSON, N., & C.E, B. (2009). Characterisation of commercially available electrochemical sensing platforms. *Sens. Actuators, B*, 556–562.
- KANEKO, M., UENO, H., SAITO, R., YAMAGUCHI, S., FUJII, Y., & NEMOTO, J. (2009). UV light-activated decomposition/cleaning of concentrated biomass wastes involving also solid suspensions with remarkably high quantum efficiency. *Appl. Catal. B: Environ*, 254-261.
- KELLY, A., & GIBSON, T. (2006). Design and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solarwater splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*., 1658 – 1673.
- KELLY, A., & GIBSON, T. (2008). Solar energy concentrating reactors for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*., 6420–6431.
- LAPUENTE-ARAGÓ, R. (2000). Tesis doctoral. *Estudios voltamétricos y espectroscópicos de los polímeros creados por oxidación electroquímica de fenol sobre electrodos mecánicos*, (Dir.: Vazquez-Pocó J.L., Cases Iborra F.J.), Universidad de Alicante. (Dir.: Vazquez-Pocó J.L., Cases Iborra F.J.), Universidad de Alicante.
- LETTMANN, C., HILDENBRAND, K., KISCH, H., MACYK, W., & MAIER, W. (2001). Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Appl. Catal.*, 215–227.
- LIANOS, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell the concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *J. Hazard. Mater*, 575–590.
- LIANOS, P., & ANTONIADOU, M. (2009). Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. *J. Photochem. Photobiol.*, 69–74.
- LING, C., MOHAMED, A., & BHATIA, S. (2004). Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*., 547–554.

- LÓPEZ-GARCÍA, U., HIDALGO, P., LVERA, J., CASTAÑEDA, F., RUIZ, H., & OROZCO, G. (2013). The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor. *Fuel*, 162–170.
- LÓPEZ-OJEDA, G., VARGAS-ZAVALA, A., GUTIÉRREZ-LARA, M., RAMÍREZ-ZAMORA, R., & DURÁN-MORENO, A. (2011). Oxidación Fotoelectrocatalítica de Fenol y de 4-Clorofenol con un Soporte de Titanio Impregnado con TiO₂. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 75-84.
- MA, W., Z, C., Z, G., R, W., WANG, B., & SUN, Q. (2014). Study of hydrogen gas production coupled with phenol electrochemical oxidation degradation at different stages. *Chem. Eng. J.*, 167–174.
- MAEDA, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 237-268.
- MAEDA, M., & YAMADA, T. (2007). Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process. *J. Phys. Conf. Ser.*, 755–759.
- MARINANGELI, R., & OLLIS, D. (1982). Photo-assisted heterogeneous catalysis with optical fibres. Part III: photoelectrodes. *Chem. Eng. J.*, 945-955.
- MÉNDEZ-ARRIAGAD, F., TORRES-PALMA, R., PÉTRIERA, C., ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., & PULGARIN, C. (2009). Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Res*, 3984-3991.
- MENGMENG, S., ZHUOYUAN, C., & JIANQIANG, Y. (2013). Highly efficient visible light induced photoelectrochemical anticorrosion for 304 SS by Ni-doped TiO₂. *Electrochim. Acta*, 13-19.
- MINGGU, L., WAN DAUD, R., & KASSIM, M. (2010). An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, 5233-5244.
- MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. (2005). Unidad de Planeación Minero Energética. *Atlas de radiación solar de Colombia*. Bogotá, Colombia.
- NAVA, J., NUÑEZ, F., & GONZÁLEZ, I. (2007). Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0. *Electrochim. Acta.*, 3229–3235.

- NAVARRO-FLORES, E., & CHONG OMANOVIC, S. (2005). Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 179–197.
- ONG, C., DENNISON, S., HELLGARDT, K., & KELSALL, G. (2011). Evaluation and Modeling of a Photo-electrochemical Reactor for Hydrogen Production Operating under High Photon Flux. *ECS Trans.*, 11-19.
- PARK, H., BAK, A., AHN, Y., CHOI, J., & HOFFMANN, M. R. (2012). Photoelectrochemical performance of multi-layered BiOx–TiO₂/Ti electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. *J. Hazard. Mater.*, 47-54.
- PARRINO, F., CAMERA-RODA, G., LODDO, V., PALMISANO, G., & AUGUGLIARO, V. (2014). Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. *Water Res.*, 189-199.
- PENDASHTEH, A., CHUAH, L., AWANG, D., SIAVASH, S., ZAINAL, Z., & AHMADUN, F. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.*, 530–551.
- PERRY, H., & H, C. (1987). *Manual del Ingeniero Químico*. Mexico: Mc-Graw Hill.
- PICKETT, D. (1977). *Electrochemical reactor design*. Michigan: Elsevier.
- POZZO, R., BALTANÁS, M., & CASSANO, A. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today*, 219-231.
- PUDER, M., ELCOCK, D., REDWEIK, R., & J, V. (2004). *Argonne National Lab., IL (US)*. Recuperado el 1 de Febrero de 2012, de A White Paper Describing ProducedWater from Production of Crude Oil, Natural Gas and Coal BedMethane: <http://www.netl.doe.gov>
- RALPH, T. R., HITCHMAN, M. L., MILLINGTON, J. P., & WALSH, F. C. (1996). Mass Transport in an Electrochemical Laboratory Filterpress Reactor and its Enhancement By Turbulence Promoters. *Electrochim. Acta.*, 591-603.
- RECIO, F., HERRASTI, P., VAZQUEZ, L., PONCE DE LEON, C., & WALSH, F. (2013). Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel. *Electrochim. Acta.*, 507– 513.
- REDDY INTURI, S., BONINGARI, T., SUIDAN, M., & SMIRNIOTIS, P. (2014). Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using

aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y,Ce, and Zr) doped TiO₂. *Appl. Catal., B.*, 333-342.

REPÚBLICA DE COLOMBIA MINISTERIO DE AGRICULTURA. (s.f.). Decreto No. 1594 de 1983. *Artículos 72-73*. Colombia.

REPÚBLICA DE COLOMBIA, MINISTERIO DE AGRICULTURA. (2010). Decreto No. 3930 del 2010. Colombia.

RIVERA, F., CRUZ-DÍAZ, M., RIVERO, E., & GONZÁLEZ, I. (2010). Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed–closed boundary conditions. *Electrochim. Acta*, 361-371.

RIVERO, E. P., RIVERA, F. F., CRUZ-DÍAZ, M., MAYEN, E., & GONZÁLEZ, I. (2012). Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1969-1978.

RIVERO, E., GRANADOS, P., RIVERA, F., CRUZ, M., & GONZÁLEZ, I. (2010). Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery. *Chem. Eng. Sci.*, 3042–3049.

RODRIGEZ-TORREZ, I. (1996). Tesis de Maestría. *Caracterización del transporte de masa para un reactor deflujo canal con electrodos bidimensionales*. (Dir.: D Durán M. C., Saloma-Terrazas M., González-Martínez I., Oropeza-Guzmán M. T.) Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa.

SAMIOLO, L., VALIGI, M., GAZZOLI, D., & AMADELLI, R. (2010). Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped TiO₂. *Electrochim. Acta.*, 7788-7795.

SARAVANAN, K., SATHYAMOORTHY, S., VELAYUTHAM, D., & SURYANARAYANAN, V. (2012). Voltammetric investigations on the relative deactivation of boron-doped diamond, glassy carbon and platinum electrodes during the anodic oxidation of substituted phenols in room temperature ionic liquids. *Electrochim. Acta*, 71-78.

SENSSTECH SOLUCIONES S.A.S. (2012). *Desarrollo de soluciones de energía solar para unidades móviles en campos petroleros*. Recuperado el 9 de Diciembre de 2013, de <http://www.sensstech.com/desarrollo-de-soluciones-de-energia-solar-para-unidades-moviles-en-campos-petroleros/>

SOTELO MAZÓN, P. (2011). Tesis de Maestría. *Oxidación Electroquímica del ácido oxálico por medio de electrodos DSA de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en un*

reactor electroquímico FM-01. (Dir.: Lapidus Lavine, G.T.) Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa.

- TAHIR, S., SALEEM, M., MALIK, S., J.R, K., & SIEBENHOFER, M. (2012). An innovative and advanced oxidation process for effluent treatment through wet tube-type electrostatic precipitation. *Chem. Eng. Process.* , 16– 20.
- TERRAZAS-RODRIGUEZ, J., GUTIERREZ-GRANADOS, S., ALATORRE-ORDAZ, M., PONCE DE LEON, C., & WALSH, F. (2011). A comparison of the electrochemical recovery of palladium using a parallel flat plate flow-by reactor and a rotating cylinder electrode reactor. *Electrochim Acta*, 9357-9363.
- TRASATTI, S., & PETRII, A. (1992). Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem*, 711-734.
- TRINIDAD, P., & WALSH, F. (1996). Hydrodynamic Behaviour of the FM01-LC Reactor. *Electrochim. Acta.*, 493–502.
- UENO, H., NEMOTO, J., OHNUKI, K., HORIKAWA, M., & HOSHINO, M. (2009). Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode. *M. J. Appl. Electrochem*, 1897-1905.
- VAN DE KROL, R., & GRÄTZEL, M. (2012). *Photoelectrochemical Hydrogen Production* . New York, NY: Springer.
- WALSH, F. (1993). Componentes de la célula electroquímica. En G. G. J, & M. L. V., *Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica* (págs. 45-76). Alicante: Club Universitario.
- WALSH, F. (1993). Velocidad de las reacciones electroquímicas. En M. L. Gonzalez García J., *Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica* (págs. 77-205). Alicante: Club Universitario.
- WANG, B., & MA, H. (2006). Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. *J. Hazard. Mater*, 237–243.
- WANG, N., X, L., WANG, Y., QUANA, X., & CHEN, G. (2009). Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Eng. J.*, 30-35.
- XIONG, Y., LI, G., ZHA, C., X, Z., & ANA, T. (2002). Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 155–165.

- XU, H., HUANG, W., XING, Y., LIN, H., JI, H., JIANG, M., y otros. (2008). Effect of Configuration on Mass Transfer in a Filter-press Type Electrochemical Cell. *Chin. J. Chem. Eng.*, 198-202 .
- YANG, J., DAI, J., CHEN, C., & ZHAO, J. (2009). Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes. *Appl. Catal., B.*, 66–77.
- ZHANG, Y., MERRILL, M., & LOGAN, B. (2010). The use and optimization of stainless Steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 12020-12028.
- ZHAO, X., QU, J., LIU, H., WANG, C., XIAO, S., LIU, R., y otros. (2010). Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. *Bioresour. Technol*, 865–869.
- ZIOLLI, R., & JARDIM, W. (2002). Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A*, 205–212.

ANEXOS

ANEXO A

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

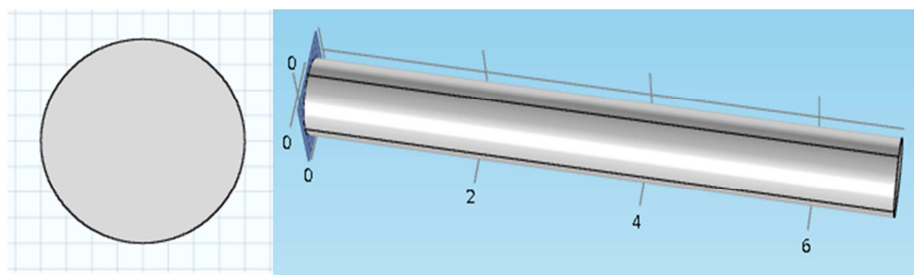
1. MODELADO Y SIMULACIÓN

Para el modelado y simulación se utilizó el software COMSOL Multiphysics® versión 4.2a (Burlington, MA: COMSOL, Inc.) el cual se ocupa de la solución numérica mediante elementos finitos de las ecuaciones diferenciales parciales que describen dinámica de fluidos.

1.1. Geometría del reactor filtro-prensa propuesto por Frías-Ferrer

Para construir la geometría del reactor filtro-prensa, utilizado como referencia, se patió de geometrías simples predeterminadas en el software, tales como el rectángulo y el círculo. Primero se dibujó en 2 dimensiones, se inició con un círculo de 0.476 cm de radio y posterior a ello se hizo una extrusión de 7cm (ver Fig. A1).

Fig. A1. Construcción del ducto de entrada del fluido



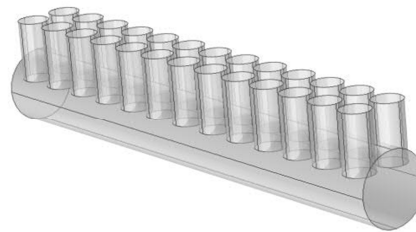
Después se construyó la geometría de los distribuidores de flujo a la entrada y a la salida, este se compone de 2 filas paralelas cada una con 13 orificios paralelos (diámetro 2 mm) tal como de muestra en la Fig. A2.

Fig. A2. Construcción de los distribuidores de flujo en 2D



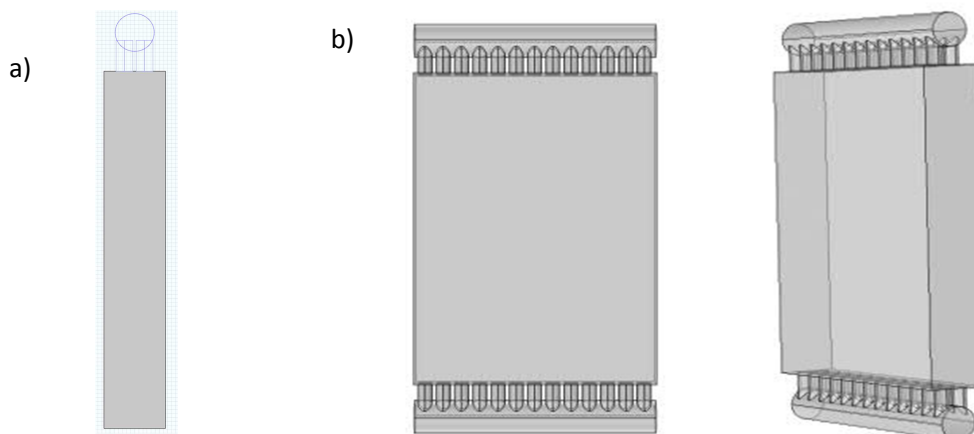
Esta geometría en 2D se extruyó 0.776 cm sobre el plano de trabajo para conformar la geometría en 3D (ver Fig.A3).

Fig. A3. Construcción de los distribuidores de flujo en 3D



Finalmente se construyó un rectángulo de 7 cm X 9 cm con un grosor de 1.5 cm que conformaría el canal de flujo. Este rectángulo en 2D se extruyó 7 cm para formar la geometría en 3D (ver Fig. A4).

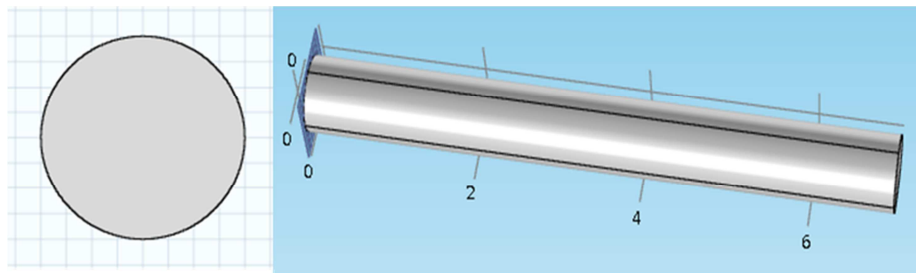
Fig. A4. a) Canal rectangular continuo a los distribuidores, b) Geometría final del reactor UA.63.15 de placas planas



1.2. Geometría del reactor filtro-prensa propuesto en este trabajo (UIS-GIMNA 01)

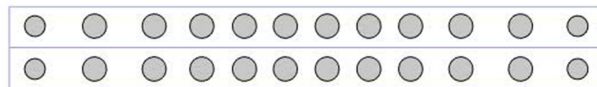
El diámetro del ducto de entrada es igual que el utilizado en el reactor UA63.15, siendo este de 0.476 cm de radio. Posterior a ello se hizo una extrusión de 7cm (ver Fig. A5).

Fig. A5. Construcción del ducto de entrada del fluido en el reactor UIS-GIMBA 01.



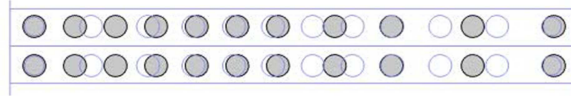
Después se construyó la geometría de los distribuidores de flujo a la entrada. Este se compone de 2 filas paralelas cada una con 12 orificios de diferente diámetro. En la Fig. A6 se muestra la distribución de los orificios a lo largo del ducto de entrada. Su ubicación no es equiespaciada, esto con el fin de eliminar los efectos de entrada.

Fig. A6. Construcción de los distribuidores de entrada en 2D



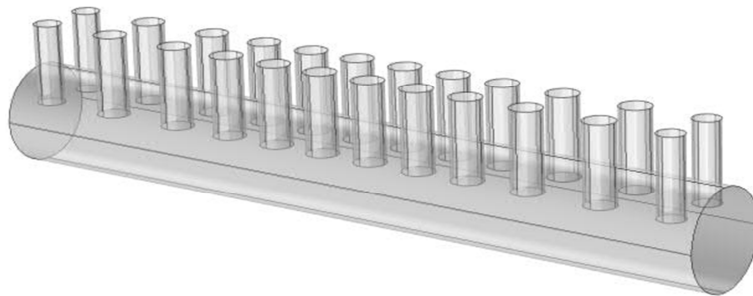
Con el fin de eliminar flujos preferenciales y efectos de salida también se modificó la distribución de los distribuidores en el canal de salida tal como se muestra en la Fig. A7.

Fig. A7. Construcción de los distribuidores de salida en 2D



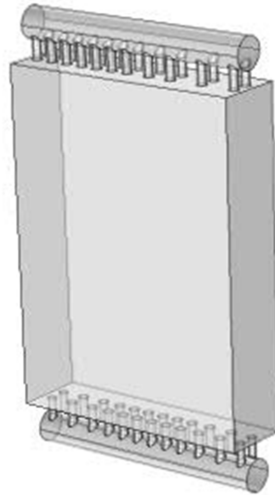
La geometría en 2D de los distribuidores de entrada y salida se extruyó 0.776 cm sobre el plano de trabajo correspondiente para conformar la geometría en 3D (ver Fig. A8).

Fig. A8. Distribuidores de flujo de entrada en 3D.



Finalmente se construyó un rectángulo de 7 cm X 9 cm con un grosor de 2 cm que conformaría el canal de flujo. Este rectángulo en 2D se extruyó 7 cm para formar la geometría en 3D (ver Fig. A9).

Fig. A9. Geometría final del canal de flujo del reactor de placas planas
UIS_GIMBA 01



1.2. HIRODINÁMICA

Para el estudio hidrodinámico se resolvió el balance de momentum, que está descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad para un fluido incompresible (Ec. 1 y 2).

$$(\rho \mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) + F \quad (\text{ec. 1})$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{Ec. 2})$$

En donde:

u : velocidad promedio

μ_T : viscosidad turbulenta

μ : viscosidad

F : fuerza externa

P : Presión

ρ : densidad

La ecuación 1 considera el aporte de la diferencia de presión en el comportamiento hidrodinámico del fluido; también el efecto de la fricción asociado a la velocidad y la viscosidad, tanto de la parte laminar como turbulenta. Al igual, se considera el aporte de una fuerza externa. Para asuntos prácticos, la diferencia de presión representa la caída de presión a lo largo del reactor y debido a que éste es muy pequeño, esta caída es despreciable. Además, no existe una fuerza externa que afecte el comportamiento del fluido. Los valores numéricos utilizados para la simulación se encuentran en la Tabla A1.

Tabla A1. Valores numéricos utilizados en la simulación

NOMBRE	EXPRESIÓN
Densidad	967 kg/m ³
Viscosidad	0.001Pa.s

1.3. CONDICIONES DE FRONTERA

Para realizar la simulación hidrodinámica, se utilizaron dos condiciones de frontera. La primera condición se utilizó a la entrada del reactor (Ver Tabla A2). Esta velocidad fue tomada de datos experimentales realizados durante la determinación de los coeficientes de transferencia de masa. La segunda condición considera que no hay variaciones de presión a lo largo del reactor, asumiéndose a la salida del reactor ($P = P_0$). Con estas condiciones de frontera y las ecuaciones mencionadas anteriormente se procede a dar solución a la geometría propuesta para obtener una aproximación de la hidrodinámica en el reactor de placas planas.

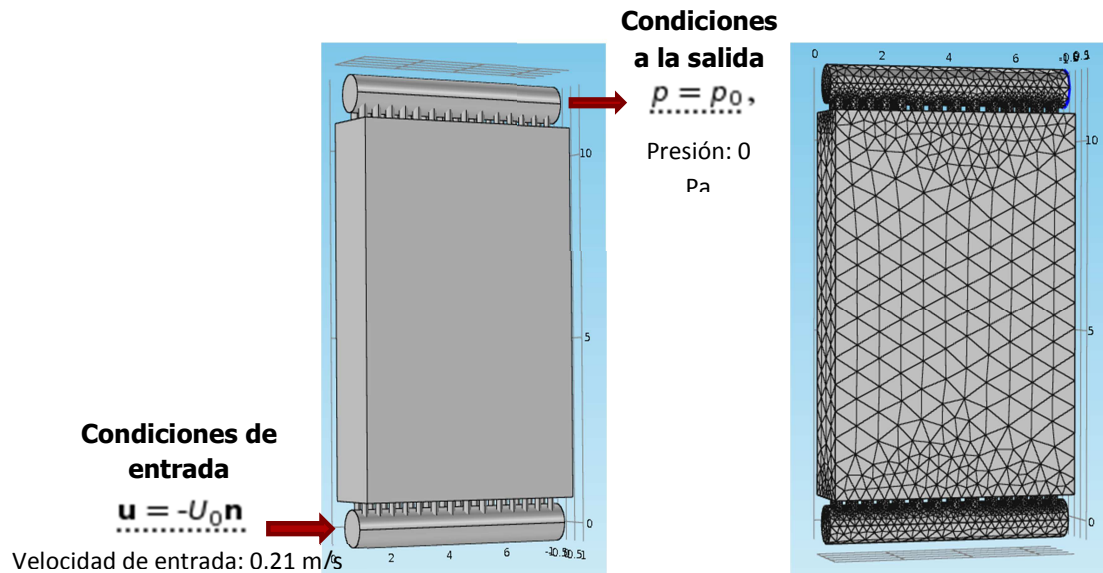


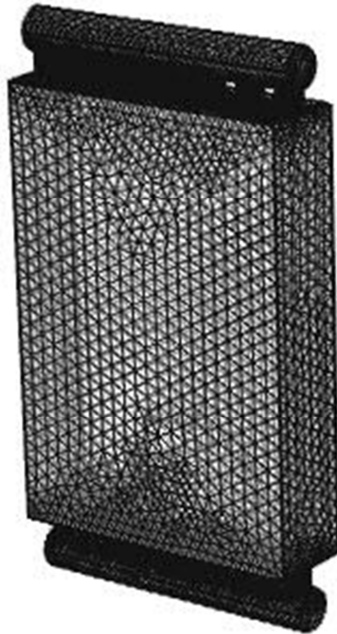
Tabla A2: velocidades analizadas durante el estudio hidrodinámico

Razón de flujo Q (L/min)	Velocidad promedio de flujo v_i (m/s)	Número de Reynolds $Re = \frac{v_i \rho d_e^*}{\mu}$
0,76	0,009	240
1,00	0,012	316
1,50	0,018	474
2,00	0,024	632

MALLADO

El tamaño de elemento de malla utilizado fue “grosso” para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del fluido.

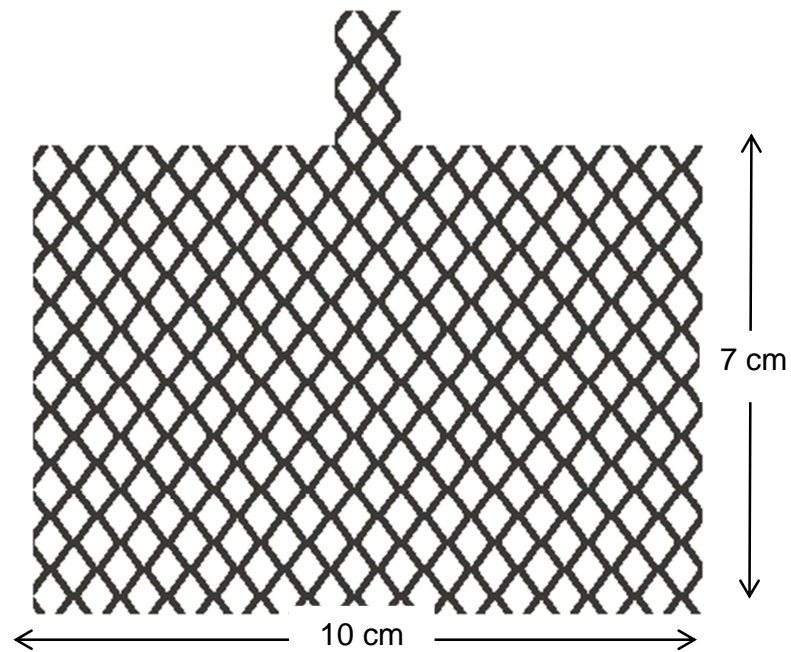
Fig. A10. Mallado “grosso” usado para resolver el sistema de ecuaciones que describen el flujo mediante diferencias finitas



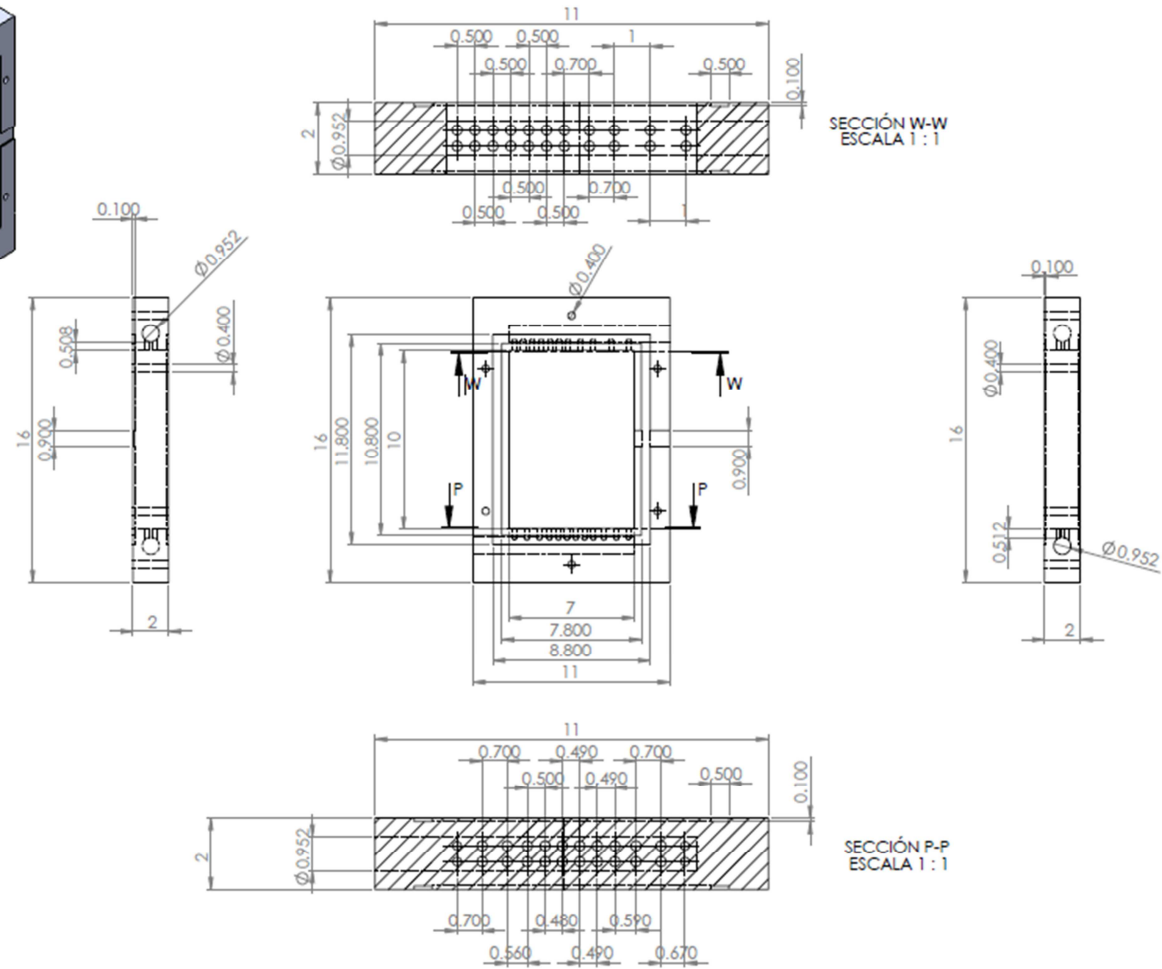
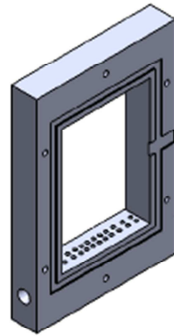
2. PLANOS DEL REACTOR UIS-GIMBA 01

2.1. Electrodo empleado en el reactor filtro prensa

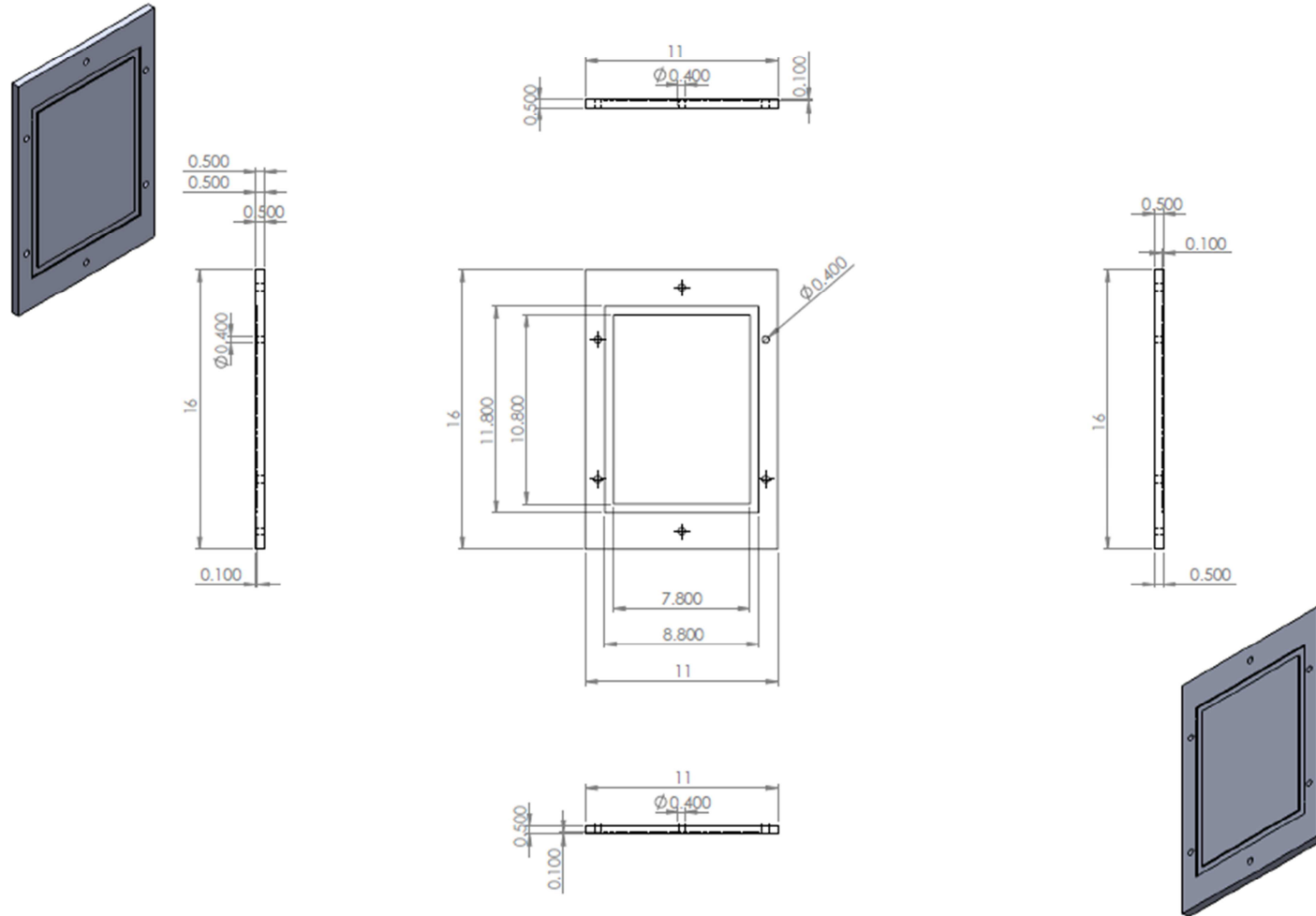
A.11. Malla expandidas IMT-10 calibre 20 (*Cold Rolled*) de acero inoxidable AISI-SAE 304



2.2 Distribuidor

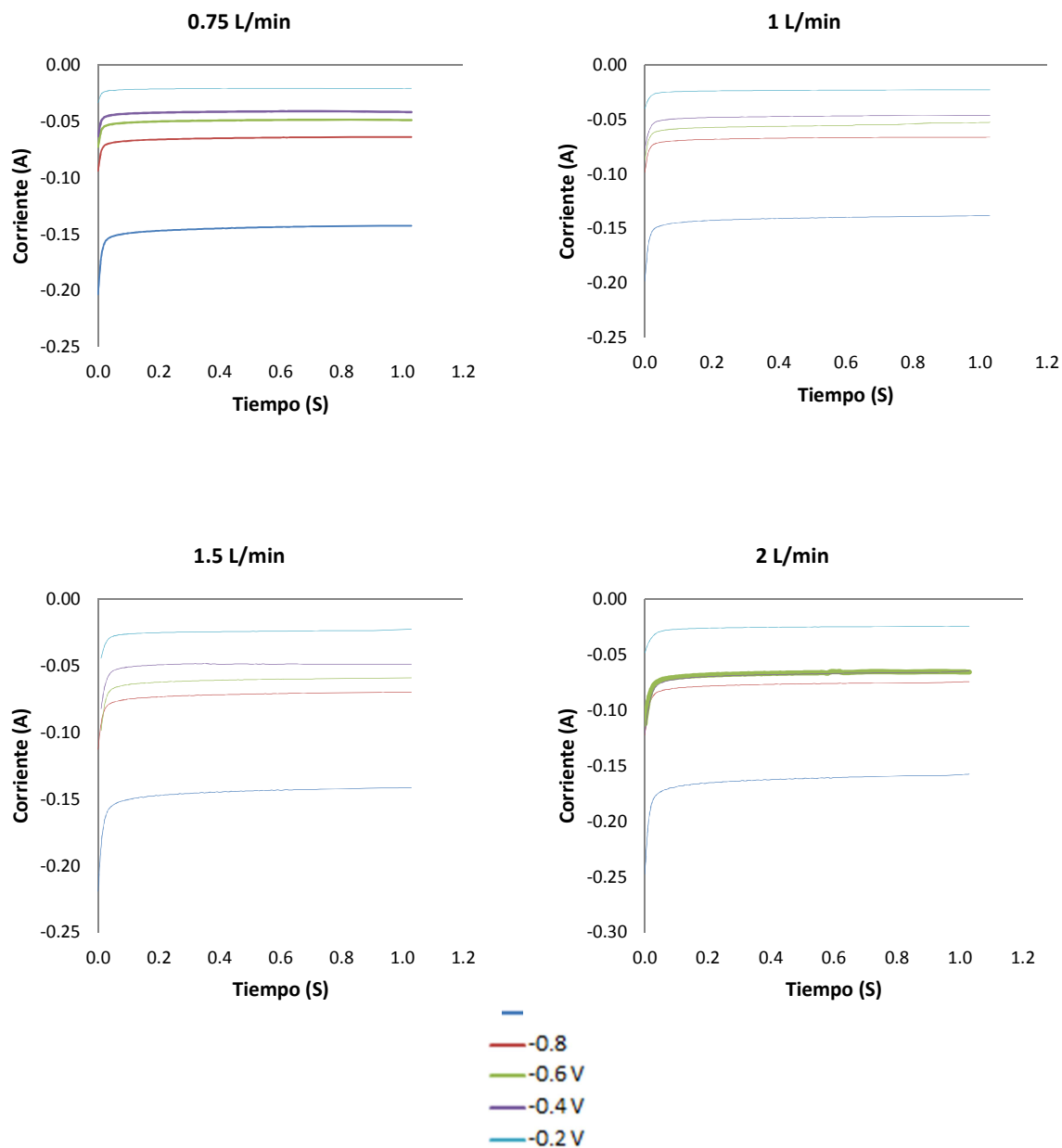


2.3 Tapas del reactor



ANEXO B

CRONOAMPEROGRAMAS PARA LAS DIFERENTES CAUDALES REALIZADAS DURANTE LA CARACTERIZACIÓN DEL REACTOR.



ANEXO C

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL AGUA DE PRODUCCIÓN

Tabla C.1. Composiciones del agua de producción sintética y real

Agua de producción sintética		Agua de producción real	
Componente	Composición (g/L)	Componente	Composición (g/L)
NaCl	0,0768	NaCl	0,0768
KCl	0,0082	KCl	0,0082
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,0024	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,0024
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,0191	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,0191
–	–	Otros sales (como cloruros)	0,0514
Fenol	0,050	Hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos	0,030
Na ₂ SO ₄ (electrolito de soporte)	29,21	–	–

Tabla C.2. Análisis fisicoquímico del agua de producción real del Campo Castilla II a la entrada y a la salida del sistema de tratamiento

AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES Y CUERPO DE AGUA ESTACION CASTILLA II Y ESTACION ACACIAS	FECHA DE MUESTREO			
	14-sep-11			
	ENTRADA AL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS (STAP)		SALIDA DEL STAP AL RIO GUAYURIPA DE AGUAS (STAP)	
COMPONENTE	UNIDAD	VALOR	UNIDAD	VALOR
ANÁLISIS IN SITU				
CAUDAL	L/s	3470	L/s	1080
OXÍGENO DISUELTO	mg O ₂ /L	6,4	mg O ₂ /L	2,0
SATURACION DE OD (ODS)	mgO ₂ /L	8,58	mgO ₂ /L	7,6
SATURACION DE OD CALC (ODSc)	mgO ₂ /L	8,26	mgO ₂ /L	7,3
% SATURACION DE OXÍGENO	%	77	%	27
TEMPERATURA AMBIENTE	°C	28,4	°C	28,9
TEMPERATURA DEL AGUA	°C	22,5	°C	29,0
PH / T (GR C) EN AGUAS	Uni. pH	7.10/22.5	Uni. pH	7.42/29.0
ANÁLISIS DE LABORATORIO				
ANALISIS FISICOQUÍMICOS				
CONDUCTIVIDAD / T	μS/cm/°C	588/23,8	μS/cm/°C	507/25,0
PH / T (GR C) EN AGUAS		7,08/20,3		7,53/21,6
ALCALINIDAD TOTAL	mg CaCO ₃ /L	59,2	mg CaCO ₃ /L	65,8
CARBONATOS	mg CO ₃ /L	0,0	mg CO ₃ /L	0,0
BICARBONATOS	mg HCO ₃ /L	72,2	mg HCO ₃ /L	80,3
DUREZA TOTAL	mg CaCO ₃ /L	61,3	mg CaCO ₃ /L	57,7
TURBIEDAD	NTU	57,4	NTU	4,49
DQO	mg O ₂ /L	421	mg O ₂ /L	<15,0
DBO ₅	mg O ₂ /L	8,27	mg O ₂ /L	2,51
GRASAS Y ACEITES	mg/L	1249	mg/L	2,89
HIDROCARBUROS NO POLARES	mg/L	516	mg/L	1,03
SOLIDOS SUSPENDIDOS	mg/L	94,0	mg/L	<5,00
SOLIDOS DISUELTOS	mg/L	379	mg/L	282

SOLIDOS TOTALES	mg/L	480	mg/L	282
SURFACTANTES	mg SAAM/L	<0.28	mg SAAM/L	<0,28
SULFUROS	mg S-2/L	2.17	mg S-2/L	<1,00
CLORUROS	mg/L	137	mg/L	105
SULFATOS	mg SO4=/L	7.90	mg SO4=/L	9,12
NITRATOS+NITRITOS	mg N/L	0,20	mg N/L	NS
FOSFORO TOTAL	mg P/L	0,038	mg P/L	NS
CONTENIDO DE SALES	% peso	0,00314	% peso	NS
RELACIÓN DE ABSORCIÓN DE SODIO	NA	4,65	NA	4,38
PORCENTAJE DE SODIO POSIBLE	%	90,60	%	92,3
SALINIDAD EFECTIVA	meq/L	4,03	meq/L	3,62
ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMATICOS				
FENOLES	mg/L	30.17	mg/L	30,17
2-CLOROFENOL	µg/L	<0.22	µg/L	<0.22
2,4-DINITROFENOL	µg/L	<0.32	µg/L	<0.32
4-NITROFENOL	µg/L	<0.47	µg/L	<0.47
2,3,5,6-TETRACLOROFENOL	µg/L	<0.42	µg/L	<0.42
ANÁLISIS DE HALOGENADOS PURGABLES (HALPURs)				
1,1-DICLOROETILENO	µg/L	<2.86	µg/L	<2.86
T-1,2-DICLOROETILENO	µg/L	<10.80	µg/L	<10.80
ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS (PAHs)				
NAFTALENO	µg/L	11,2	µg/L	11,2
ACENAFTILENO	µg/L	12	µg/L	12
FLUORENO	µg/L	6,02	µg/L	6,02
DIBENZO(A,H)ANTRACENO	µg/L	<0.41	µg/L	<0.41
BENZO(G,H,I)PERILENO	µg/L	<0.40	µg/L	<0.40
INDENO(1,2,3-CD)PIRENO	µg/L	<0.36	µg/L	<0.36
ANÁLISIS DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)				
AROCLOR 1016	µg/L	<2.40E-4	µg/L	<2.40E-4
AROCLOR 1260	µg/L	<1.90E-4	µg/L	<1.90E-4
ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (POClS)				
HEPTACLOR	µg/L	<3.30E-04	µg/L	<3.30E-04

ALDRIN	µg/L	<2.90E-04	µg/L	<2.90E-04
HEPTACLOR-EPOXIDO	µg/L	<3.30E-04	µg/L	<3.30E-04
ENDRIN	µg/L	<1.16E-03	µg/L	<1.16E-03
ENDOSULFAN II	µg/L	<4.80E-04	µg/L	<4.80E-04
ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS (POFs)				
FORATO	µg/L	<0.031	µg/L	<0.031
DIMETOATO	µg/L	<0.055	µg/L	<0.055
DISULFOTON	µg/L	<0.033	µg/L	<0.033
FAMFUR	µg/L	<0.060	µg/L	<0.060
ANÁLISIS DE BTEX				
BENCENO	µg/L	<2.76	µg/L	<2.76
TOLUENO	µg/L	<2.23	µg/L	<2.23
ETILBENCENO	µg/L	<1.82	µg/L	<1.82
m+p-XILENO	µg/L	<1.85	µg/L	<1.85
o-XILENO	µg/L	<2,30	µg/L	<2,30
ANÁLISIS DE METALES				
SILICIO	mg/L	Ns	mg/L	Ns
CALCIO	mg/L	20,94	mg/L	19,12
MAGNESIO	mg/L	2,22	mg/L	2,475
SODIO	mg/L	83,93	mg/L	76,82
MANGANESO	mg/L	0,119	mg/L	0,0909
HIERRO	mg/L	2,66	mg/L	0,662
ALUMINIO	mg/L	<0,214	mg/L	0,0401
POTASIO	mg/L	6,83	mg/L	8,238
CADMIO	µg/L	<0,200	µg/L	0,031
CROMO TOTAL	µg/L	<1,53	µg/L	0,286
COBRE	µg/L	<2,98	µg/L	1,78
PLOMO	µg/L	0,615	µg/L	0,319
LITIO	µg/L	158	µg/L	184
MOLIBDENO	µg/L	0,446	µg/L	<0.029
BORO	µg/L	149	µg/L	122
MERCURIO	µg/L	<0.423	µg/L	<0.423

ANEXO D

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA LÁMPARA PHILIPS MHN-TD 150W/842 RX7S CON FILTRO DE LUZ ULTRAVIOLETA.

Fig. D 1. Descripción espectral de la energía

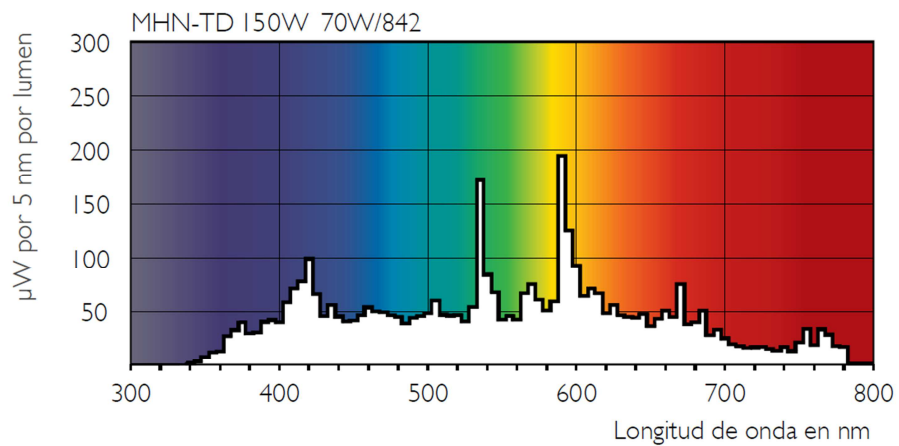


Tabla D.2. Propiedades de la lámpara Philips MHN-TD 150W/842 Rx7s

Tipo	W	Base	Tensión de la lámpara (V)	Temperatura de color correlacionada (K)	Flujo luminoso (lm)	Índice de reproducción de colores (IRC)	Corriente de la lámpara (A)	Máxima temperatura permitida en la base (°C)	Máxima temperatura permitida en el bulbo (°C)	Coordenada cromática (x)	Coordenada cromática (y)	Vida Util ** (H)
MHN-TD 150W/842	150	RX7S	98	4200	12900	85	1.8	280	650	370	370	9000

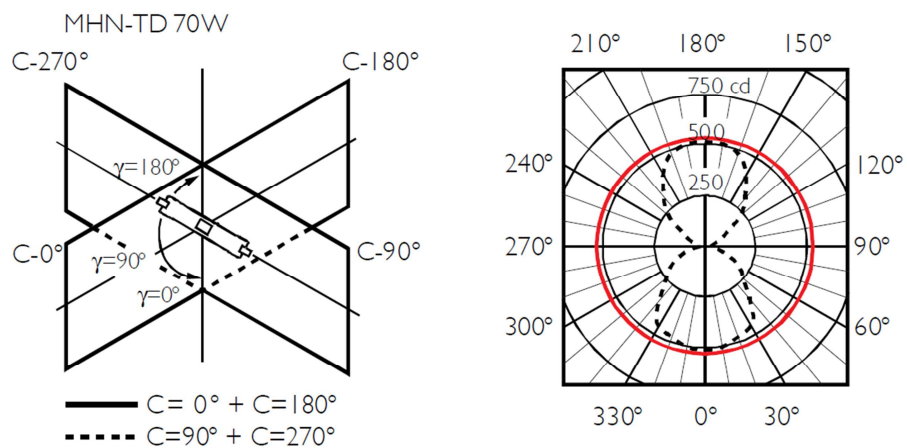
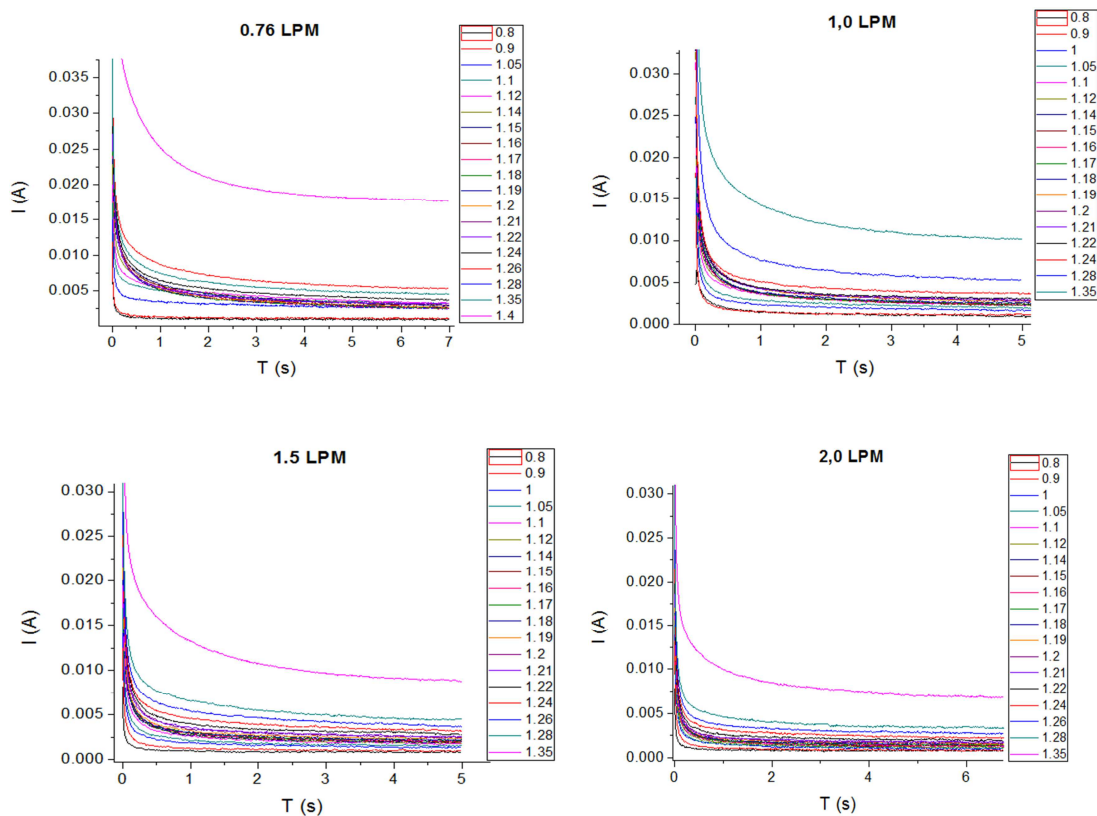


Fig. D 3. Distribución polar de la luz

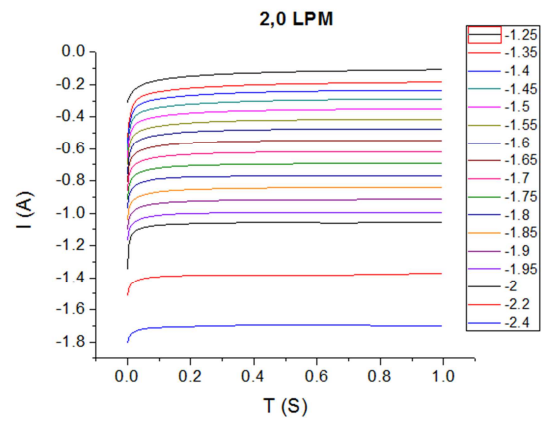
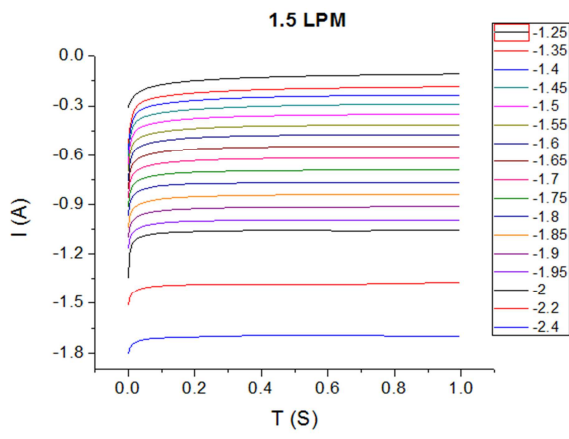
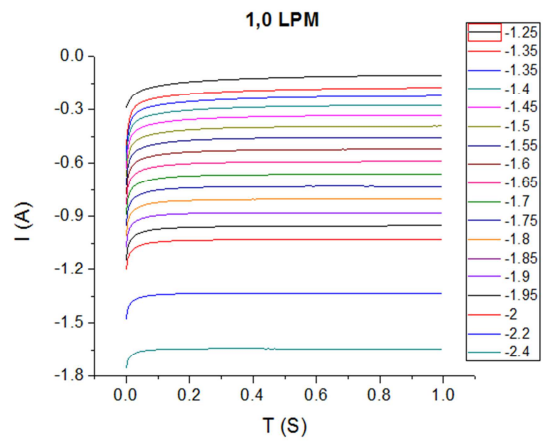
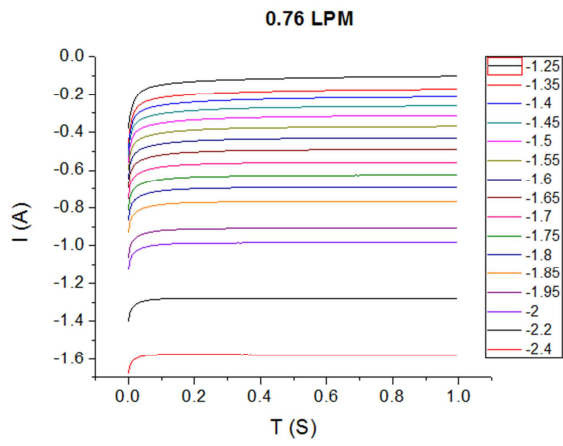
ANEXO E

CRONOAMPEROGRAMAS PARA LAS DIFERENTES CAUDALES REALIZADAS DURANTE LA DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE ÁREAS.

- Fotoánodo



- **Catódicas**



ANEXO F

CUANTIFICACIÓN DEL FLUJO DE HIDRÓGENO GENERADO

El flujo de hidrógeno generado en cada prueba se determina mediante la siguiente ecuación:

$$F_{H_2} = m * V_{libre} * \rho_{Aire}$$

Dónde:

$$F_{H_2} = \text{Flujo de Hidrógeno}$$

$$V_{libre} = \text{Volúmen libre} = 0,578 \text{ L}$$

$$\rho_{Aire} = \text{densidad del aire} = 0,00118 \text{ kg/L}$$

$$m = \text{pendiente de la curva} [=] \frac{mg_{H_2}}{kg_{Aire} * h}$$

Las pendientes de la curva se obtienen de las Fig. 37 y 39 en casa caso de estudio. Con base a estos datos se calculó el flujo de hidrógeno que se resume en la Tabla 1.

Tabla F1: Flujo de hidrógeno para los sistemas electroquímicos estudiados

Electrolito	Caudal (L/min)	Flujo de hidrógeno ($\mu\text{mol/h}$)
Agua de producción sintética	0,76	12,36
	2,0	5,98
Agua de producción Real	0,76	9,11