

Modelado del efecto de la radiación solar sobre la fotocorriente generada en un reactor
fotoelectroquímico tubular

Autor:

Camilo Estevan Peralta Hernández



Universidad Industrial de Santander
Faculta de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2023

Modelado del efecto de la radiación solar sobre la fotocorriente generada en un reactor
fotoelectroquímico tubular

Autor:

Camilo Estevan Peralta Hernández

Ingeniero Químico

Trabajo de investigación para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectora:

María Inés Jaramillo Gutiérrez

Doctora en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Faculta de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2023

Dedicado a:

Mi bella madre, que, con su amor, su sonrisa y su ternura, me llenaba de ánimo para desarrollar este proyecto. Mi padre, José Agustín. A mi querida hermana, Ángela. A todos mis hermanos y a mi Laurita.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo económico brindado mediante la modalidad de crédito condonable. A los docentes de la Escuela de Ingeniería Química, por su compromiso y enseñanza. Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) por la disposición de sus instalaciones de laboratorio. A mis compañeros de laboratorio por su apoyo.

A mi familia, por su acompañamiento incondicional en tiempos de pandemia. Al profesor Julio Pedraza, mi director, por toda la enseñanza que me brindó para culminar este proyecto. A la doctora María Jaramillo, mi codirectora, por su compromiso, orientación y disposición.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	15
1. Marco Conceptual.....	18
1.1. El sol	18
1.1.1. Posición solar en el cielo.....	18
1.1.2. Solsticos y equinoccios	20
1.2. Radiación solar.....	21
1.2.1. Espectro de radiación solar	22
1.3. Ecuación de transferencia radiactiva (RTE)	23
1.3.1. Método de las ordenadas discretas.....	25
1.3.2. Método de aproximación P1	26
1.3.3. Ley de Lambert – Beer.....	27
1.4. Proceso fotoelectroquímico.....	28
2. Objetivos.....	30
2.1. Objetivo general.....	30
2.2. Objetivos específicos	30
3. Metodología.....	31
3.1. Datos de radiación solar SMARTS295 e IDEAM	32
3.2. Coeficiente de absorción y dispersión en el agua de producción	34

MODELADO DE CAMPO RADIANTE	5
3.2.1. Síntesis del agua sintética de producción.....	34
3.2.2. Coeficiente de extinción.....	35
3.2.3. Coeficiente de absorción.....	35
3.3. Energía de banda prohibida para las películas de 2.5% at S, N-TiO ₂ /Ti.....	36
3.3.1. Preparación del fotoánodo de 2.5% at S, N-TiO ₂ / Ti.....	36
3.3.2. Cálculo de la energía de band gap mediante la ecuación de Kubelka–Munk.....	37
3.4. Reactor fotoelectroquímico.....	38
3.5. Densidad de corriente fotogenerada.....	40
4. Resultados.....	42
4.1. Irradiación espectral obtenido de SMARTS 295.....	43
4.2. Coeficiente de absorción y dispersión para el agua de producción.....	48
4.3. Distribución de energía radiante dentro del reactor.....	50
4.4. Propiedades ópticas de las películas de 2.5% at S, N T _i O ₂	45
4.5. Validación con datos experimentales del modelo completo.....	52
4.6. Fotocorriente generada para datos de radiación solar.....	53
4.7. Colector parabólico compuesto (CPC).....	55
4.7.1. Diseño de un colector parabólico compuesto (CPC).....	56
4.7.2. Trazado de rayos en COMSOL Multiphysics.....	58
4.7.3. Superficie reflectora del Colector Parabólico Compuesto.....	59
4.8. Distribución de campo radiante para el reactor fotoelectroquímico con CPC.....	60

4.9. Comparación de la fotocorriente generada entre la Lámpara UV-Visible y la radiación solar 62

5. Discusión 66

6. Conclusiones..... 70

Referencias 72

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Posición del sol en diferentes vistas. Fuente: Elaboración propia	19
Figura 2. Solsticios y equinoccios tomando como referencia el hemisferio norte	20
Figura 3. Pérdidas de energía solar en la atmósfera y las nubes. Fuente: NASA	21
Figura 4. Espectro de radiación solar para el modelo del cuerpo negro, la parte superior de la atmósfera y para Piedecuesta, Santander. Fuente: Elaboración propia	23
Figura 5. Representación de los fenómenos de absorción y scattering en un medio. Fuente: Elaboración propia.....	24
Figura 6. Discretización en el método de las ordenadas discretas	25
Figura 7. Diagrama de niveles de energía para un proceso fotoelectroquímico utilizando un semiconductor tipo-n como ánodo.	28
Figura 8. Configuración del esquema de espectrofotometría UV-Visible con esfera de integración	35
Figura 9. Diseño geométrico del reactor fotoelectroquímico Fuente: Elaboración propia ..	39
Figura 10. Espectro de transmisión para el vidrio Pyrex® 7740 con espesor de 2 mm. Adaptado de Präzisions Glas & Optik GmbH.....	39
Figura 11. Altitud solar para la ciudad de Piedecuesta (altitud = 7.12°N) a las 12:00 m. en función de los días del año	42
Figura 12. Densidad de potencia espectral e irradiación total para el 21 de marzo a medio día en la ciudad de Piedecuesta utilizando el código SMARTS295	43
Figura 13. Densidad de flujo de fotones espectral y flujo total de fotones para el 21 de marzo a medio día en la ciudad de Piedecuesta utilizando el código SMARTS295.....	46

Figura 14. a) Comparación de los datos de Radiación Global Horizontal del SMARTS295 (sin nubes) con los del IDEAM (con nubes) b) cálculo del factor nube. 44

Figura 15. Ajuste de los datos de radiación global horizontal con el modelo de Gauss 47

Figura 16. Coeficiente de absorción y dispersión para las aguas de producción 48

Figura 17. Distribución de campo radiante para la sección transversal del reactor fotoelectroquímico a diferentes horas del día a) 10:00 a. m., b) 12:00° m y c) 2:00 p. m. ... 50

Figura 18. Disminución en la radiación incidente a lo largo del diámetro del reactor..... 51

Figura 19. Espectro de reflectancia difusa para el 2.5%at S, N, TiO₂. a) Absorbancia b) cálculo de la energía de banda prohibida con la ecuación de Kubelka–Munk..... 45

Figura 20. Validación del modelo de fotocorriente incorporando los fenómenos de absorción y dispersión..... 52

Figura 21. Fotocorriente generada con datos de radiación solar a diferentes horas del día . 54

Figura 22. Fotocorriente generada a lo largo del día para un potencial de 0.6V vs Ag/AgCl 55

Figura 23. Geometría en dos dimensiones del colector parabólico compuesto junto con la sección transversal del reactor fotoelectroquímico. 56

Figura 24. Geometría del colector parabólico compuesto con un ángulo de aceptación de 90°. a) sección transversal (2D) b) geometría en 3D 58

Figura 25. Trazado de rayos a diferentes ángulos de incidencia 59

Figura 26. Espectro de reflectancia para el Aluminio (Al), Oro (Au), Plata (Ag) y Cobre (Cu). Adaptado de (Eugene Hecht 2002)..... 59

Figura 27. Distribución de campo radiante para el reactor fotoelectroquímico acoplado de un CPC. Reflectividad del CPC: 0.85, hora: 12:00 m. 61

Figura 28. Fotocorriente generada a un potencial aplicado de 0.6V vs Ag/AgCl con un CPC incorporado a diferentes valores de reflectividad.....	62
Figura 29. Comparación del flujo de fotones y fotocorriente generada a diferentes horas del día utilizando una lampara UV-Visible y radiación solar	63
Figura 30. Fotocorriente generada para diferentes tipos de iluminación	64
Figura 31. Producción y utilización del hidrógeno. Fuente: US Department of energy H ₂ @scale	67
Figura 32. Eficiencia STH y flujo de fotones en función de la longitud de onda y la energía de banda prohibida para diferentes óxidos metálicos. Adaptado de (Swaaij 2012).....	68

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Irradiación espectral a diferentes horas del día el 21 de marzo de 2022 para la ciudad de Piedecuesta, Santander	77
Apéndice B. Parámetros utilizados para el código SMARTS295	78
Apéndice C. Parámetros utilizados para el modelo de fotocorriente.....	79
Apéndice D. Derivación de la ecuación de Gärtner–Butler.....	80
Apéndice E. Desarrollo del modelo de simulación de campo radiante	81
Apéndice F. Desarrollo del modelo de simulación de trazado de rayos en el CPC	85

Lista de Símbolos

SÍMBOLO	DEFINICIÓN	UNIDADES
θ_i	Ángulo de incidencia solar	Grados
γ_s	Acimut superficial del sol	Grados
γ_R	Acimut superficial del reactor	Grados
ϕ	Latitud	Grados
ω	Hora solar	Grados
δ	Declinación	Grados
β	Coefficiente de extinción	m^{-1}
σ	Coefficiente de scattering	m^{-1}
κ	Coefficiente de absorción	m^{-1}
β^*	Coefficiente de extinción específico	m^2/g
σ^*	Coefficiente de scattering específico	m^2/g
κ^*	Coefficiente de absorción específico	m^2/g
λ	Longitud de onda	nm
γ	Coordenada angula para el diseño del CPC	Grados
θ	Ángulo de aceptación del CPC	Grados
a	Apertura del CPC	m
r_R	Radio del reactor	m
C	Factor de concentración del CPC	Adimensional
ψ	Reflectividad del CPC	Adimensional
h	Constante de Planck	Js

MODELADO DE CAMPO RADIANTE		12
c	Velocidad de la luz	m/s
k	Constante de Boltzmann	J/K
T_s	Temperatura de la superficie del sol	K
Ω	Ángulo sólido	sr
$\phi(\lambda)$	Flujo espectral de fotones	Fotones $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$
Φ	Flujo de fotones	Fotones $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$
α	Coefficiente de absorción del semiconductor	m^{-1}
$F(R)$	Función de Kubelka-Munk	Adimensional
ϵ_0	Permitividad en el vacío	
ϵ_R	Permitividad relativa	
Φ_i	Velocidad de recombinación interfacial	
e	carga electrónica	
n_0	Densidad de electrones libres dentro de la banda de conducción	
E_f	Energía de un fotón	eV
E_g	Energía de banda prohibida	eV
U_a	Potencial aplicado	V
U_{FB}	Potencial de banda plana	V
j_{foto}	Densidad de corriente fotogenerada	mA/cm^2
j_M	Densidad de corriente media	mA/cm^2
R^2	Coefficiente de determinación	Adimensional
CFD	Computational Fluid Dynamics	-
RTE	Radiative Transfer Equation	-
CPC	Compound Parabolic Collector	-

Resumen

Título: Modelado del efecto de la radiación solar sobre la fotocorriente generada en un reactor fotoelectroquímico tubular*

Autor: Camilo Estevan Peralta Hernández**

Palabras clave: Proceso fotoelectroquímico, COMSOL Multiphysics, Fotocorriente, Radiación solar, Colector parabólico compuesto

Descripción:

En los últimos años, el uso de la energía solar ha jugado un papel importante en el desarrollo de tecnologías de baja emisión de carbono en virtud del cambio climático. En este trabajo se evaluó la fotocorriente generada cuando se sustituye la iluminación artificial por la radiación solar en un reactor fotoelectroquímico tubular. Esto aplicado al proceso fotoelectroquímico de oxidación de las sustancias presentes en el agua de producción de los campos petroleros colombianos y la producción simultánea de hidrógeno. Se desarrolló un modelo de simulación de campo radiante considerando los fenómenos de absorción y dispersión de fotones por parte de las sustancias presentes en el agua de producción y se evaluó la fotocorriente generada utilizando el modelo de Gärtner–Butler modificado. La validación del modelo de simulación se hizo con los datos experimentales de fotocorriente tomados en estudios anteriores utilizando una lámpara UV-Visible. El modelo de simulación completo (fotocorriente + campo radiante) se ajustó a los datos experimentales con un coeficiente de determinación de 0.954. Este modelo permitió predecir la fotocorriente que se generaría con el uso de energía solar a diferentes horas del día. Se obtuvo que la fotocorriente media generada durante el día en Piedecuesta, Santander fue de 1.72 mA/cm^2 , 3.2 veces más de la obtenida con la lámpara UV-Visible. Adicionalmente, se planteó el acoplamiento de un colector parabólico compuesto (CPC) para iluminar toda la superficie del reactor y se encontró que la fotocorriente aumentaría en un 72% con respecto al reactor sin CPC.

Los resultados de esta investigación establecieron la importancia de la implementación de los fenómenos de absorción y dispersión de fotones para tener una descripción más completa de los fenómenos involucrados en el proceso fotoelectroquímico. Además, que el aprovechamiento de la energía solar puede sustituir de manera eficiente el uso de iluminación artificial y aún más si al reactor se le acopla un colector parabólico compuesto.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirector: Dra. María Inés Jaramillo Gutiérrez.

Abstract

Title: Modelling the effect of solar radiation over photocurrent generated in a tubular photoelectrochemical reactor*

Author: Camilo Estevan Peralta Hernández**

Keywords: Photoelectrochemical process, COMSOL Multiphysics, photocurrent, solar radiation, compound parabolic collector

Description:

In recent years, the use of solar energy has played an important role in the development of low-carbon technologies because of climate change. In this work, the photocurrent generated when artificial light is replaced by solar radiation in a tubular photoelectrochemical reactor was evaluated. This applied to the photoelectrochemical oxidation of the contaminants present in the produced water from Colombian oil fields. Radiant field simulation model was developed by considering the photon absorption and scattering phenomena by the substances in the produced water. The photocurrent generated was evaluated using the modified Gärtner-Butler model. The validation of the simulation model was performed by means of the experimental data of photocurrent measured in previous studies using a UV-Visible lamp. The complete simulation model (photocurrent + radiant field) was fitted to the experimental data with a coefficient of determination of 0.954. This model predicted the photocurrent that would be generated by using solar energy at different hours of the day. It was found that the average photocurrent generated during the day in Piedecuesta, Santander was 1.72 mA/cm², 3.2 times more than that obtained with the UV-Visible lamp. In addition, the coupling of a compound parabolic collector (CPC) was proposed to illuminate the entire surface of the reactor and it was found that the photocurrent would increase by 72% compared to the reactor without CPC.

The results of this research demonstrated the importance of implementing photon absorption and scattering phenomena to have a more precisely description of the phenomena involved in the photoelectrochemical process. Besides, the use of solar energy can efficiently replace the use of artificial light and even more so if a compound parabolic collector is coupled to the reactor.

* Research work

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisor: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-advisor: Dra. María Inés Jaramillo Gutiérrez

Introducción

El Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgía y Ambiente (GIMBA) ha desarrollado diferentes investigaciones enfocadas a la descontaminación del agua de producción de los campos petroleros colombianos y la producción simultánea de hidrógeno. Esto ha sido posible con la implementación de los procesos fotoelectroquímicos. En este proceso se tiene dos electrodos, donde al menos uno de ellos es un material semiconductor, el cual, si recibe una energía mayor a la energía de banda prohibida, éste se activa excitando un electrón que salta de la banda de valencia a la banda de conducción dejando una vacante positiva (hueco) en la banda de valencia. En este hueco (h^+) se lleva a cabo la reacción de oxidación. Los electrones fotogenerados se extraen de la banda de conducción por medio de un circuito externo, para evitar la recombinación electrónica, y son conducidos hacia el cátodo para llevar a cabo la reducción del agua en la cual se produce hidrógeno. El hidrógeno promete ser un valioso combustible alternativo ya que almacena de manera eficiente la energía lo cual permite que pueda ser utilizado en diversas aplicaciones con el fin de reemplazar los combustibles tradicionales que liberan grandes cantidades de dióxido de carbono al ambiente promoviendo el calentamiento global y la mala calidad del aire. Es considerado la principal posibilidad para dicho reemplazo debido a su abundancia, eficiencia de transformación en diferentes formas de energía y su obtención a través de energías renovables (Ahmed and Dincer 2019; Jaramillo-Gutiérrez et al. 2020).

El GIMBA ha desarrollado diferentes prototipos de reactores fotoelectroquímicos para llevar a cabo este proceso, entre ellos está el reactor tubular UIS-GIMBA 2.0 en el cual se estudió la degradación fotoelectroquímica de surfactantes presentes en aguas de producción utilizando electrodos tipo malla (Espinosa-Rojas, Monsalve-Osorio 2015; Laitón-Rozo, Puentes-Correa 2015; Cardozo Gualdrón 2016). Con ayuda de programas de simulación de dinámica de fluidos

computacional CFD (*Computational Fluid Dynamics*) se propuso mejoras en la hidrodinámica al reactor UIS-GIMBA 2.0 dando lugar a los reactores UIS-GIMBA 2.1 (Ruiz-Lizarazo; Sanabria-Mejia 2016) y UIS-GIMBA 2.2 (García-Manzano, Gómez-Calderón 2018). Adicionalmente, en el GIMBA se realizó estudios encaminados a la síntesis y análisis de materiales semiconductores. Entre ellos, evaluaron las propiedades foto-catalíticas y foto-físicas de películas delgadas de Bi_2MNbO_7 (M=Al, In, Ga, Fe) (Roper-Vega et al. 2010) para posteriormente estudiar la producción fotoelectroquímica de hidrógeno utilizando estas películas como foto-ánodo (Roper-Vega et al. 2015). Finalmente, desarrollaron un modelo matemático de hidrodinámica y fotocorriente para el reactor UIS-GIMBA 2.1 utilizando iluminación artificial (i.e., flujo de radiación constante) (Jaramillo-Gutiérrez et al. 2020b; Ruiz-Lizarazo 2020) y tomando un modelo empírico para estimar la cantidad de fotones absorbidos en el material semiconductor. Además, este modelo no consideró los fenómenos de absorción y dispersión de fotones que ocurren a lo largo del reactor fotoelectroquímico.

Con el fin de hacer el proceso fotoelectroquímico sostenible, resulta interesante el aprovechamiento de la radiación solar como fuente de activación del material semiconductor sustituyendo el uso de la iluminación artificial. Sin embargo, el uso de la energía solar trae grandes desafíos en su implementación, debido a que la intensidad de radiación que llega a la superficie del reactor no es constante, por lo que es necesario tener en cuenta estos cambios al momento de ser utilizada. De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se implementará el uso de energía solar para llevar a cabo el proceso fotoelectroquímico. Lo anterior nos conlleva a la pregunta: ¿Cuál es el efecto en la fotocorriente generada en el reactor fotoelectroquímico al reemplazar la iluminación artificial por la radiación solar? Para dar respuesta a este interrogante, es necesario tener en cuenta la variabilidad de la energía solar, la cual está sujeta a la localización geográfica,

las condiciones meteorológicas, la hora en el día, el día en el año, etc. De igual manera, se debe considerar los fenómenos tales como: dispersión de radiación, extinción de aerosoles, la absorción de radiación por parte de los gases y el vapor de agua presentes en la atmósfera. Esto puede ser obtenido resolviendo la ecuación de transferencia radiativa RTE (*Radiative Transfer Equation*). En la literatura se puede encontrar principalmente dos códigos computacionales que se emplean para resolver la RTE en la atmósfera: códigos simples-parametrizados y códigos rigurosos-sofisticados.

En la presente investigación, se trabajó con el código simple-parametrizado utilizando el modelo SMARTS295 (Gueymard 1995; Gueymard 2001) para calcular la cantidad de fotones espectrales que llegan a la superficie del reactor. Por otra parte, se desarrolló un modelo de simulación de campo radiante para el agua de producción sintética y el material semiconductor utilizando COMSOL Multiphysics®. Para resolver la RTE, COMSOL emplea el método de las ordenadas discretas DOM (*Discrete Ordinate Method*) el cual proporciona la mejor aproximación entre todos los métodos existentes. Finalmente, se evaluó la fotocorriente generada con el uso de la ecuación modificada de Gärtner – Butler (Bedoya-Lora et al. 2017) y se propuso la implementación de un colector parabólico compuesto CPC (*Compound Parabolic Collector*) para iluminar las zonas a las que no le llega los fotones y así mejorar la fotocorriente que se genera.

1. Marco Conceptual

En este capítulo se tratará tres temas principales. El primer tema tiene que ver con la naturaleza de la radiación solar, la posición del sol en el cielo y la distribución espectral de radiación para el cuerpo negro, para la radiación extraterrestre y para la radiación en Piedecuesta, Santander. El segundo tema corresponde a la ecuación de transferencia radiativa (RTE) y los diferentes métodos que usa COMSOL Multiphysic para resolverla. Finalmente, en el tercer tema se ilustra el proceso fotoelectroquímico, describiendo como se obtiene los electrones que llegan al cátodo y como se lleva a cabo la oxidación en el ánodo.

1.1. El sol

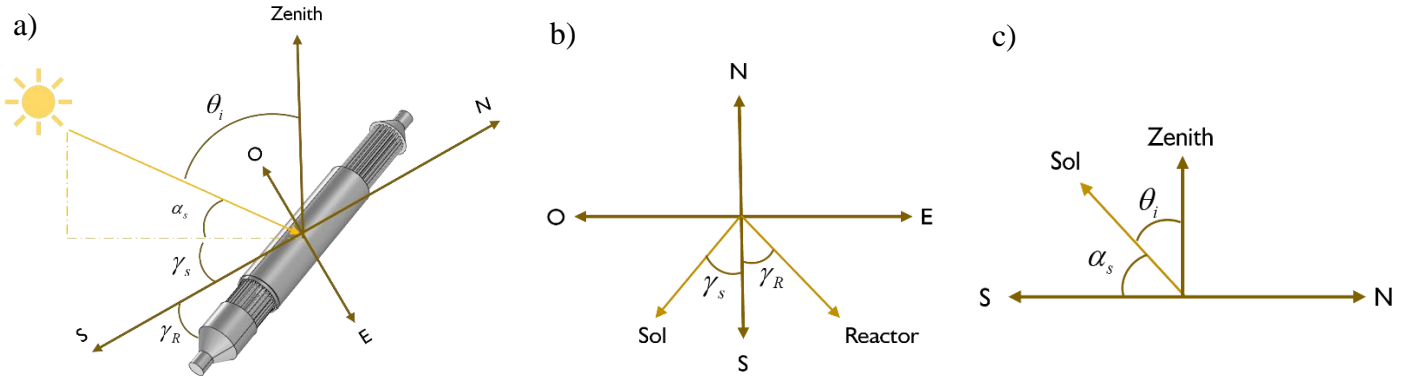
El sol es una esfera caliente compuesta principalmente de hidrógeno y helio y se encuentra en el centro del sistema solar. Tiene un diámetro de 1.39×10^6 km y se encuentra a una distancia de 1.5×10^8 km de la tierra (NASA). El sol es considerado como un reactor nuclear por los procesos continuos de fusión su núcleo. Estas reacciones de fusión se encargan de producir la energía que emite el sol (Duffie and Beckman 2013).

1.1.1. Posición solar en el cielo

La dirección del rayo de luz incidente en el reactor fotoelectroquímico puede ser calculado mediante algunas relaciones geométricas entre el plano en el que se encuentra el reactor y la posición del sol. La Figura 1a ilustra la relación de ángulos para el reactor fotoelectroquímico tubular, la Figura 1b muestra la vista del plano sobre el cual reposa el reactor y la Figura 1c la vista con respecto al cenit.

Figura 1

Posición del sol en diferentes vistas. Fuente: Elaboración propia



El ángulo de incidencia solar (θ_i) es el ángulo medido desde el vector normal a la superficie del reactor (cenit) con el rayo del sol. El ángulo de acimut superficial del sol y del reactor (γ_s, γ_R , respectivamente) es el ángulo medido desde el sur con valores positivos hacia el oeste y valores negativos hacia el este; $-180^\circ \leq \gamma \leq 180^\circ$. Finalmente, el ángulo de altitud solar (α_s), es el ángulo entre la horizontal y la posición del sol ($90 - \theta_i$). El ángulo de incidencia solar está dado mediante la ecuación (1).

$$\cos \theta_i = \cos \phi \cos \delta \cos \omega + \sin \phi \sin \delta \quad (1)$$

Siendo:

ϕ : Latitud ($-90^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$)

ω : Hora solar (15° por hora)

δ : Declinación ($-23.5^\circ \leq \delta \leq 23.5^\circ$)

La declinación está en función del número del día en el año (n) y se calcula mediante la ecuación (2).

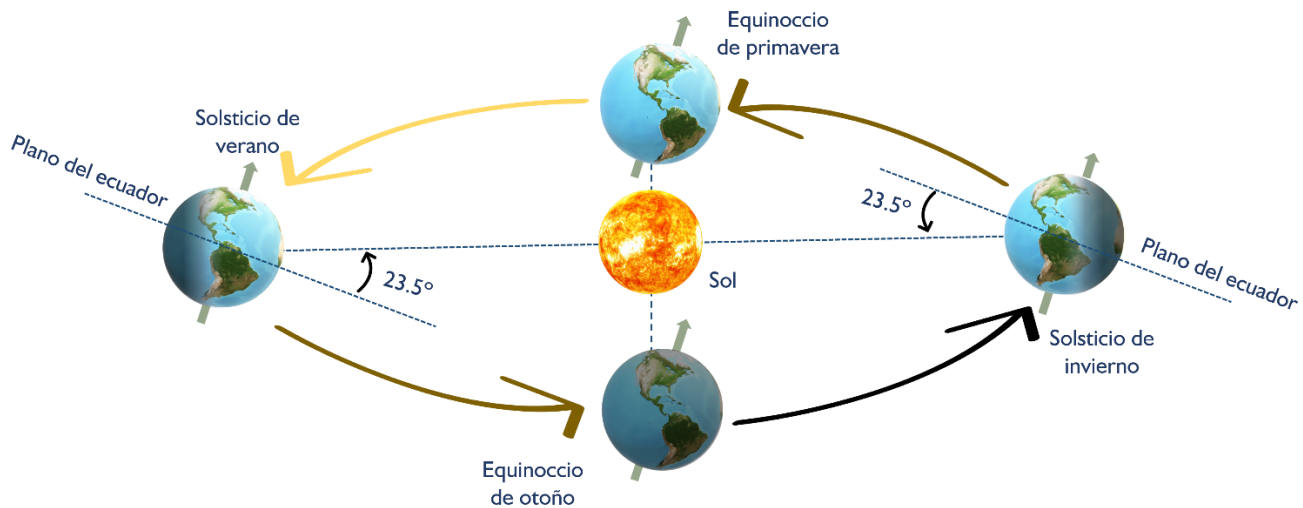
$$\delta = 23.45 \sin\left(\frac{360}{365} \times (284 + n)\right) \quad (2)$$

1.1.2. Solsticios y equinoccios

Como resultado de la declinación de la tierra, en algunos días del año el polo norte recibe mayor cantidad de luz solar que en el polo sur, y en otros días pasa lo contrario. Esto se conoce como los solsticios (Figura 2). Por ejemplo, cuando en el polo norte es el solsticio de verano, en el polo sur es el solsticio de invierno. Los solsticios de verano dan lugar a días más largos y los solsticios de invierno a días más cortos.

Figura 2

Solsticios y equinoccios con referencia al hemisferio norte. Fuente: Elaboración propia



Por otro lado, los equinoccios son los días del año en los cuales el polo norte recibe la misma cantidad de radiación que el polo sur, esto significa que el día dura igual que la noche. A su vez, cuando en el polo norte es el equinoccio de primavera, en el polo sur es el equinoccio de otoño y viceversa. Los equinoccios al tener que el día dura igual que la noche, se esperaría que la

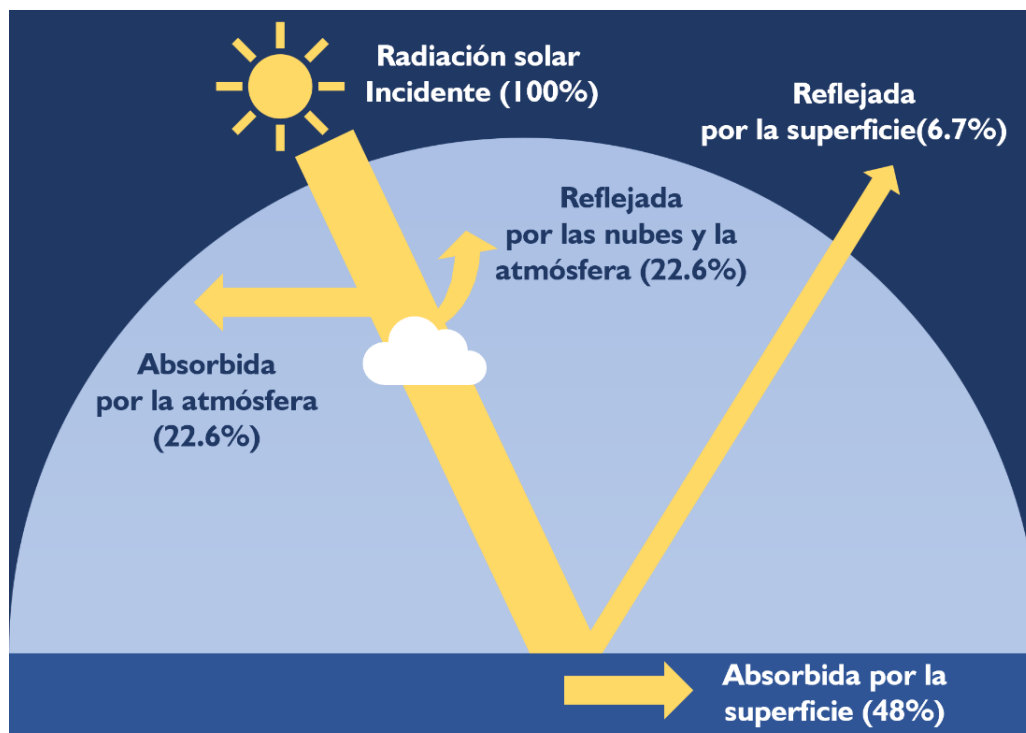
distribución de energía radiante a lo largo del día tenga una simetría con respecto a al mediodía solar (sol en el cenit).

1.2. Radiación solar

La cantidad de energía solar que recibe la tierra es el resultado de los procesos continuos de fusión nuclear que se producen en el núcleo del sol. El flux solar antes de llegar a la atmósfera tiene un valor constante igual a 1367 W/m^2 y es conocido como constante solar.

Figura 3

Pérdidas de energía solar en la atmósfera y las nubes. Fuente: NASA



Alrededor del 29.3% de la radiación incidente es reflejada por la superficie, la atmósfera y las nubes, el 22.6% es absorbida por la atmósfera (i.e., vapor de agua, polvo, ozono, etc) y el 48% restante la absorbe la superficie (Figura 3). La radiación que atraviesa la atmósfera y llega a la superficie se conoce como radiación directa y la radiación que es redireccionada (scattering) a la

superficie por la atmósfera y las nubes se denomina radiación difusa. Comúnmente, se utiliza dos tipos de medida de radiación, Radiación Global Horizontal (difusa y directa) y Radiación Normal Directa. Para el presente estudio se trabajará con datos de Radiación Global Horizontal.

1.2.1. Espectro de radiación solar

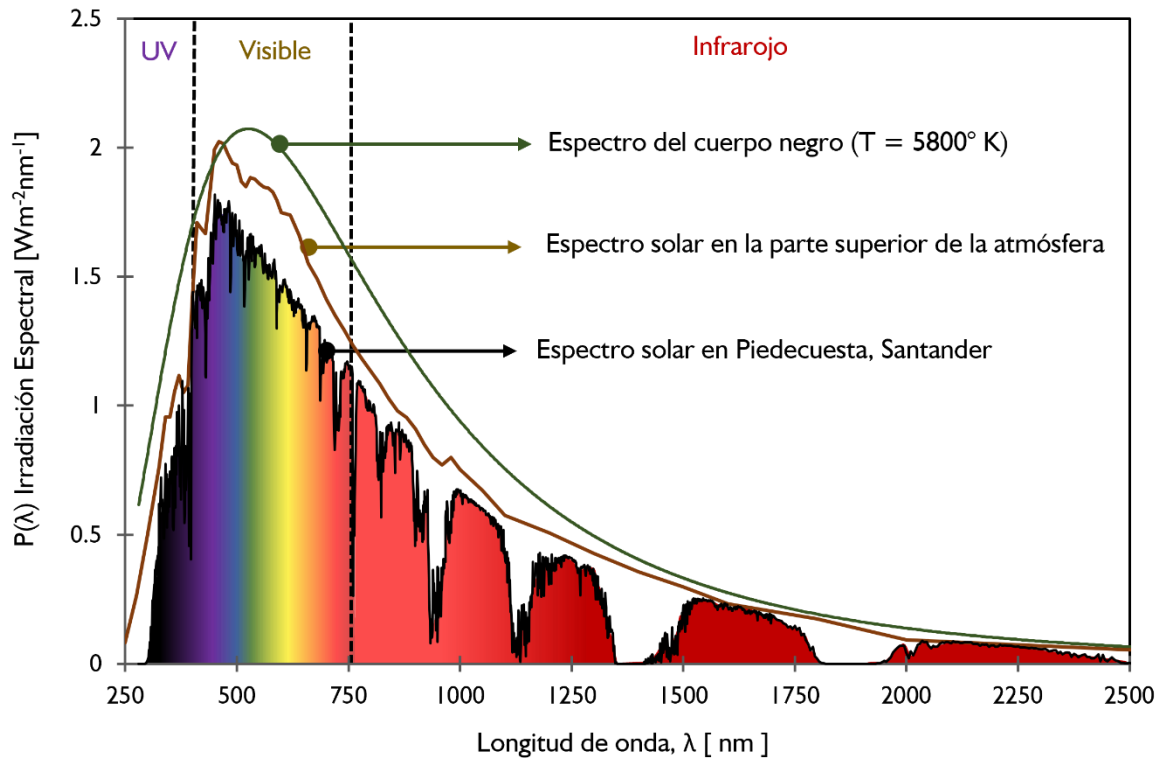
Todo cuerpo con una temperatura superior al cero absoluto (0° K) emite radiación conocida como radiación térmica. Entre mayor sea la temperatura del cuerpo, menor es la longitud de onda de la radiación emitida. Para entender este fenómeno se introdujo el concepto del cuerpo negro. El cuerpo negro es un cuerpo teórico el cual absorbe toda la radiación que incide sobre él y solo emite radiación de acuerdo con su temperatura (Swaaij 2012). Max Planck, en el año 1900, desarrolló una ecuación para describir el espectro de emisión de un cuerpo negro (ecuación (3)).

$$I(\lambda, T_s) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_s}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3)$$

Siendo h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, c la velocidad de la luz, λ la longitud de onda y T_s la temperatura de la superficie del sol. De este modo, considerando que la superficie del sol tiene una temperatura de 5800° K, se puede determinar el espectro de emisión del sol considerado como cuerpo negro (Figura 4). Si comparamos los datos de emisión espectral obtenidos con la ecuación (3) con los datos de radiación espectral que llega a la parte superior de la atmósfera (Duffie and Beckman 2013), se puede observar que el cuerpo negro describe de manera cercana el espectro de emisión solar. Sin embargo, es necesario conocer la distribución de radiación solar que llega a la superficie del reactor. En la atmósfera se absorbe y se refleja radiación a diferentes longitudes de onda. El espectro de radiación solar para Piedecuesta, Santander (ubicación del reactor), se muestra en la (Figura 4)(C. Gueymard 1995; C. Gueymard 2001).

Figura 4

Espectro de radiación solar para el modelo del cuerpo negro, la parte superior de la atmósfera y para Piedecuesta, Santander. Fuente: Elaboración propia



En la Figura 4 se puede identificar las tres regiones del espectro electromagnético. Espectro ultravioleta que va hasta los 350-400 nm. El espectro visible que va desde los 400 nm a los 750 nm y el espectro infra rojo que va desde los 750 nm en adelante.

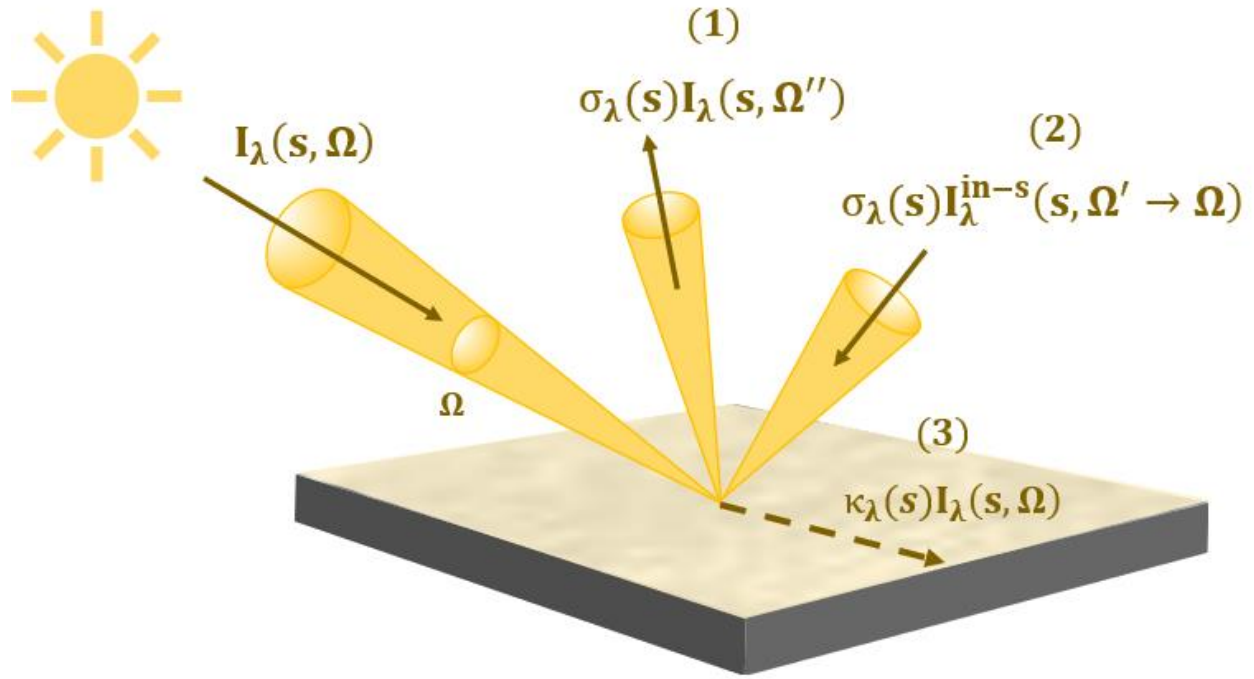
1.3. Ecuación de transferencia radiactiva (RTE)

Cuanto un fotón de cualquier fuente (e.g., el sol) con una longitud de onda λ en dirección Ω a lo largo de s incide sobre un medio (Figura 5), éste puede experimentar diferentes fenómenos de transporte tales como: (1) out-scattering: dispersión y redireccionamiento hacia una dirección arbitraria Ω'' fuera de Ω , (2) in-scattering: dispersión y redireccionamiento hacia Ω desde una

dirección arbitraria Ω' y (3) absorción en dirección Ω . También se puede presentar fenómenos de emisión que pueden ser descritos con la ecuación de radiación de cuerpo negro, pero éstos son significativos a altas temperaturas así que no serán considerados (Jenny Schneider 2016).

Figura 5

Representación de los fenómenos de absorción y scattering en un medio. Fuente: Elaboración propia



La ecuación que describe los fenómenos anteriormente mencionados es la ecuación de transferencia radiativa RTE (*Radiative Transfer Equation*). En estado estacionario y sin tener en cuenta los fenómenos de emisión, la RTE está dada por:

$$\frac{dI_\lambda(x, \Omega)}{ds} = [\kappa_\lambda(x) + \sigma_\lambda(x)]I_\lambda(x, \Omega) + \frac{\sigma_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega=0}^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega)I_\lambda(x, \Omega)d\Omega \quad (4)$$

Donde, κ_λ es el coeficiente de absorción [m^{-1}], σ_λ el coeficiente volumétrico scattering [m^{-1}], Ω el ángulo sólido direccional [sr] y $\rho(\Omega' \rightarrow \Omega)$ la función de fase que representa la probabilidad de que un fotón sea redireccionado desde Ω' hacia Ω . La radiación incidente (G) se define como:

$$G = \int_{4\pi} I(\Omega) d\Omega \quad (5)$$

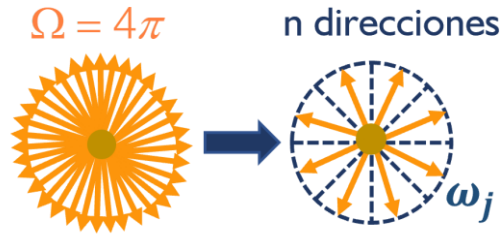
Varios métodos se han desarrollado para resolver la ecuación de transferencia radiativa (RTE). Entre ellos está el método de las ordenadas discretas el cual proporciona la mejor aproximación a la solución de la RTE. También está el método de aproximación P1 que es menos preciso que el método de las ordenadas discretas, pero ofrece un menor costo computacional. Finalmente, está la ley de Lambert – Beer que estudia la absorción de radiación en un medio.

1.3.1. Método de las ordenadas discretas

Varios métodos se han propuesto para resolver la RTE, entre ellos está el método de ordenadas discretas DOM por sus siglas en inglés (*Discrete Ordinate Method*). Los rayos que salen de una fuente de radiación (eg., el sol), se dirigen en un número infinito de direcciones debido a que el espacio angular es continuo. De este modo, con el fin de describir numéricamente la intensidad radiactiva es necesario discretizar el espacio angular en un número finito de direcciones (Figura 6).

Figura 6

Discretización en el método de las ordenadas discretas



El método de las ordenadas discretas se fundamenta en la discretización del espacio angular para que la integral definida para cualquier dirección sea reemplazada por cuadraturas de direcciones discretas, ecuación (6).

$$\int_{4\pi} I(\Omega) d\Omega \approx \sum_{j=1}^n \omega_j I_j \quad (6)$$

Siendo ω_j el peso de cada cuadratura, I la intensidad radiactiva y n el número de cuadraturas. Entre mayor sea el número de cuadraturas, mejor será la aproximación del método, pero habrá un mayor costo computacional debido a que el número de ecuaciones también aumentará. De acuerdo con la ecuación (6), la ecuación (4) puede ser escrita como:

$$S_i \cdot \nabla I_i = -\beta I_i + \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{j=1}^N \omega_j I_j \phi(S_j, S_i) \quad (7)$$

Donde β es el coeficiente de extinción ($\kappa + \sigma$) y S_i es el i -ésima coordenada discreta. Este método lo utiliza COMSOL Multiphysics y proporciona la mejor aproximación de la RTE entre los métodos existentes y será utilizado para estudiar los fenómenos de absorción-dispersión para el material semiconductor y la solución correspondiente a las aguas de producción de los campos petroleros colombianos.

1.3.2. Método de aproximación P1

El método de aproximación P1 consiste en la discretización del espacio angular por medio de la expansión de armónicos esféricos utilizando los términos lineales. Este método se basa

principalmente en dos suposiciones: 1) el medio es ópticamente grueso ($\tau \gg 1$), siendo τ el espesor óptico del medio y 2) La dispersión es isotrópica lineal.

Así, aplicando el método de la aproximación P1, la radiación incidente (ecuación (5)) puede ser resuelta como:

$$\nabla \cdot (D_{P1} \nabla G) - \kappa(G - 4\pi I_b) = 0 \quad (8)$$

Donde D_{P1} es el coeficiente de difusión del método de aproximación P1 y puede ser calculado mediante la ecuación (9).

$$D_{P1} = \frac{1}{3\kappa + \sigma(3 - a_1)} \quad (9)$$

Siendo a_1 el coeficiente lineal de Legendre de la función de fase de dispersión. Cuando la dispersión es modelada como isotrópica, entonces $a_1 = 0$.

1.3.3. Ley de Lambert – Beer

Esté es el método más simplificado para resolver la ecuación de transferencia radiativa (RTE) y se basa en las siguientes suposiciones: I) La radiación incidente se asume monocromática (i.e., los rayos tienen la misma longitud de onda) II) La reflexión y dispersión en el medio es despreciada y III) No hay fenómenos de emisión en el rango de longitud de onda trabajado. De este modo, la ecuación de transferencia radiativa puede ser escrita como:

$$\frac{e_i}{\|e_i\|} \cdot \nabla I_i = -\kappa I_i \quad (10)$$

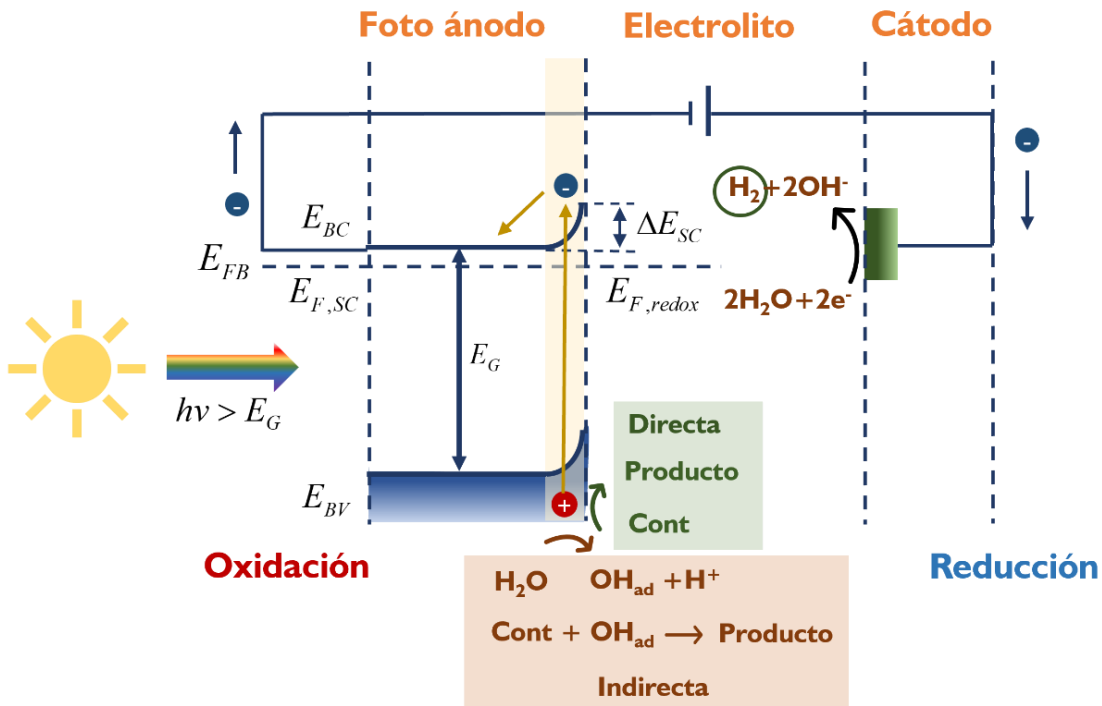
Siendo e_i la dirección de los rayos. Por lo tanto, la ley de Lambert – Beer describe la cantidad de radiación que es absorbida por un medio.

1.4. Proceso fotoelectroquímico

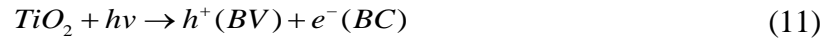
Una celda fotoelectroquímica puede ser dividida en tres partes: Foto ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se encuentra la banda de valencia denotada como E_{BV} , la banda de conducción (E_C) y la energía que separa estas bandas es conocida como energía de banda prohibida (E_G). Cuando el nivel de Fermi del semiconductor ($E_{F,SC}$) entra en equilibrio con el nivel de Fermi del electrolito ($E_{F,redox}$ o potencial electroquímico), se produce un doblamiento de banda (ΔE_{SC}). Esta zona donde se produce el doblamiento de la banda se conoce como zona de agotamiento. El potencial aplicado a una celda fotoelectroquímica que conlleva a un doblamiento de banda igual a cero se conoce como potencial de banda plana (E_{FB}). Los niveles de energía mencionados anteriormente son mostrados en la Figura 7.

Figura 7

Diagrama de niveles de energía para un proceso fotoelectroquímico utilizando un semiconductor tipo-n como ánodo.



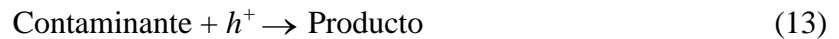
Cuando un rayo de luz, con una energía mayor o igual a la energía de banda prohibida ($h\nu > E_G$), incide sobre la superficie de un material semiconductor, un electrón (e^-) ubicado en la banda de valencia (E_{BV}) adquiere la energía necesaria para pasar a la banda de conducción dejando un hueco (h^+) en la banda de valencia (ecuación (11)).



El electrón fotogenerado es extraído por un circuito externo con ayuda de un potencial aplicado para evitar recombinación electrónica. Este electrón es transportado hacia el cátodo en donde se producirá la reacción de reducción (ecuación (12)).



Por otro lado, el hueco fotogenerado en la banda de valencia es el encargado de llevar a cabo la reacción de oxidación que puede ser de forma directa (ecuación (13)) o de forma indirecta (ecuaciones (14) y (15)).



En la oxidación directa, el contaminante se absorbe directamente en el hueco y se oxida. En cambio, en la oxidación indirecta primero se absorbe el agua en el hueco generando iones hidroxilo (OH^-) y estos iones son los encargados de oxidar el contaminante.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo de simulación para el reactor UIS-GIMBA 2.2 basado en los fenómenos de absorción y dispersión de radiación solar que acoplado al modelo de fotocorriente de Gärtner–Butler permita una descripción más completa de los procesos de oxidación y reducción en aguas de producción.

2.2. Objetivos específicos

- Analizar la distribución de energía radiante a lo largo del reactor fotoelectroquímico por medio de simulación computacional.
- Validar el modelo de fotocorriente considerando los fenómenos de absorción y dispersión de fotones con datos experimentales obtenidos con luz artificial
- Plantear un rediseño del reactor existente con base a la distribución de radiación en el reactor para optimizar la fotocorriente generada bajo radiación solar

3. Metodología

El presente trabajo de investigación es la continuación del estudio realizado por Jeferson Ruiz (Ruiz, 2020) en su proyecto de investigación de maestría, en el cual se estudió el efecto las propiedades fotoelectroquímicas del foto-ánodo por medio de simulación en COMSOL Multiphysic.

Este proyecto se desarrolló en cinco etapas. En la primera etapa se determinó el flujo espectral de fotones que llegan a la superficie del reactor. Esto fue posible utilizando el código computacional SMARTS295 desarrollado por el Dr. Gueymard, el cual resuelve la ecuación de transferencia radiativa para la atmósfera. Se ingresó como datos de entrada las condiciones a las que se encuentra el reactor tales como: latitud, longitud, día, hora, humedad, temperatura, etc. No obstante, este código fue desarrollado para un cielo despejado, por lo tanto, se comparó los datos de radiación del IDEAM con los del SMARTS 295 para calcular el efecto de las nubes. De este modo se obtuvo el flujo espectral de fotones que llegan a la superficie del reactor fotoelectroquímico.

En la segunda etapa se sintetizó el agua de producción para calcular el coeficiente de absorción y dispersión por medio de espectrofotometría UV-Visible. Estos parámetros se ingresaron como entrada al modelo de simulación en COMSOL para la solución de la ecuación de transferencia radiativa en las aguas de producción.

En la tercera etapa se realizó la síntesis de la película 2.5%at S, N TiO₂ y con espectroscopía de reflectancia difusa se determinó la absorbancia con ayuda de la ecuación de kubelka-munk. Además, se determinó la energía de banda prohibida del material semiconductor por medio del gráfico de Tauc. Finalmente, se encontró la cantidad de fotones absorbidos por el material semiconductor utilizando la ley de Lambert – Beer.

En la cuarta etapa, con los resultados obtenidos de las etapas 2 y 3, se calculó la fotocorriente generada en función del potencial aplicado utilizando la Ecuación de Gärtner – Butler modificada y teniendo en cuenta los fenómenos de absorción y dispersión de fotones. El modelo de fotocorriente fue validado con los datos experimentales tomados en estudios anteriores por el GIMBA.

Finalmente, en la quinta etapa se planteó el acoplamiento de un colector parabólico compuesto (CPC) para iluminar la parte del reactor a la que no le llega la radiación directa y así mejorar la fotocorriente generada.

3.1. Datos de radiación solar SMARTS295 e IDEAM

La radiación solar recibida por el reactor está sujeta a variaciones en la atmósfera debido a la absorción y dispersión de moléculas de aire, vapor de agua y polvo, así como a variaciones según la ubicación y las condiciones climáticas (es decir, presión, temperatura, humedad). De este modo, para evaluar el número de fotones que llegan a la superficie del reactor, es necesario resolver la ecuación de transferencia radiativa (RTE) en la atmósfera. El presente estudio utilizó el código SMARTS295 (Gueymard 1995; Gueymard 2001), del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) de Estados Unidos, para resolver la RTE. Como resultado, se obtuvo la potencia espectral $P(\lambda)$ de radiación directa, difusa y global en un amplio rango de longitud de onda λ (280, 4000) nm para un cielo despejado a una hora, día y condiciones específicas. Para calcular el flujo espectral de fotones, se divide la potencia espectral entre la energía de cada fotón siguiendo la ecuación (16).

$$\phi(\lambda) = P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \quad (16)$$

Ahora bien, para obtener la cantidad de fotones que generan el par electrón-hueco (i.e., fotones con una longitud de onda menor a la longitud de onda de banda prohibida, $\lambda < \lambda_g$), se hace la integral a los datos del flujo espectral de fotones a lo largo de la longitud de onda, siguiendo la ecuación (17).

$$\phi = \int_0^{\lambda_g} \phi(\lambda) d\lambda \quad (17)$$

Sin embargo, este código fue desarrollado para un cielo despejado por lo que no considera el efecto de las nubes. Para evaluar el efecto de las nubes, se obtuvieron los datos de Irradiación Global Horizontal del atlas de radiación solar en Colombia suministrados por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM).

El artículo 105 del Plan Nacional de Desarrollo (2010-2014) sobre energías renovables estableció que: “El Gobierno Nacional diseñará e implementará una política nacional encargada de fomentar la investigación, el desarrollo y la innovación en la energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, hidráulica y demás alternativas ambientalmente sostenibles, así como una política nacional orientada a valorar el impacto del carbono en los diferentes sectores y a establecer estímulos y alternativas para reducir su huella en nuestro país”. De este modo, el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), haciendo cumplimiento de dicho artículo, proporciona diferentes mapas que representan el promedio mensual y anual de la irradiación solar global horizontal, el brillo solar, el número de días al mes sin brillo solar, la radiación ultravioleta y la columna total de ozono para diferentes regiones del territorio nacional. El IDEAM también proporciona los datos de irradiación global horizontal a diferentes horas del día.

El efecto de las nubes se evaluó mediante el factor nube el cual es la relación entre la irradiación con nubes (IDEAM) y la irradiación sin nubes (SMARTS295) de acuerdo con la ecuación (18).

$$\text{Factor nube} = \frac{\text{Datos IDEAM}}{\text{Datos SMARTS295}} \quad (18)$$

Para realizar el estudio de fotocorriente a diferentes horas del día, es necesario expresar matemáticamente la variación de la energía solar a lo largo de día. Para esto, se utilizó el modelo general de Gauss (Guo, 2017) el cual se expresa mediante la ecuación (19):

$$G = ae^{-b(t-t_0)^2} \quad (19)$$

Donde G es la radiación global horizontal (Wh/m^2), a es el pico de radiación diaria (Wh/m^2), t_0 es el mediodía solar, t es el tiempo y b representa la inclinación de la curva.

3.2. Coeficiente de absorción y dispersión en el agua de producción

Como parámetros de ingreso al modelo de simulación de campo radiante en COMSOL es necesario determinar el coeficiente de absorción y scattering del agua de producción. Esto puede ser obtenido a través de mediciones de espectrofotometría UV-Visible.

3.2.1. Síntesis del agua sintética de producción

El agua de producción sintética fue preparada para ser similar al agua de producción real en los campos petroleros colombianos con respecto con su composición y fuerza iónica. Las concentraciones de iones disueltos en el agua de producción fueron: 0,43 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99%), 0,136 g/L KCl (Panreac, 99,5%), 8,54 g/L NaCl (Merck, 99,7%) y 1,39 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99%).

3.2.2. *Coefficiente de extinción*

La suma del coeficiente de absorción y scattering se conoce como coeficiente de extinción ($\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$). En una muestra heterogénea el coeficiente de absorción y scattering coexisten, por esta razón, la extintancia (EXT_λ) puede ser obtenida como las lecturas de absorbancia en las mediciones de espectrofotometría UV-Visible (Cabrera et al. 1996). De este modo, el coeficiente de extinción espectral en una trayectoria (L), está dado por:

$$\beta_\lambda = \frac{2.303EXT_\lambda}{L} \quad (20)$$

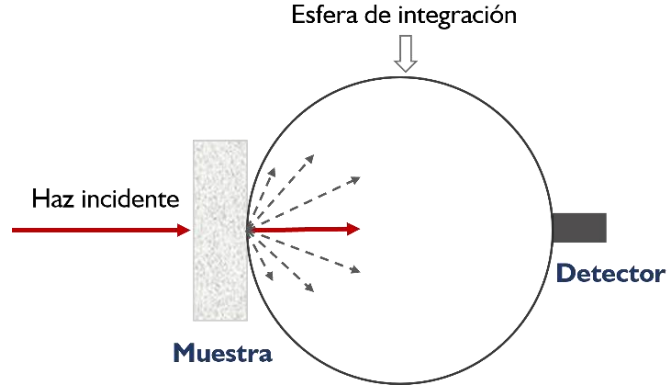
El coeficiente de extinción específico ($\beta_\lambda^* = \beta_\lambda/C_{cont}$) se obtiene con la pendiente de la curva entre β_λ vs C_{cont} mediante una regresión lineal.

3.2.3. *Coefficiente de absorción*

El coeficiente de extinción no proporciona información de cuánta luz es absorbida y dispersada. De esta manera, obteniendo el coeficiente de absorción de manera independiente, se puede calcular el coeficiente de dispersión con el coeficiente de extinción calculado previamente ($\sigma_\lambda = \beta_\lambda - \kappa_\lambda$). El coeficiente de absorción se obtiene utilizando una esfera de integración (Figura 8) en las mediciones de espectrofotometría. Los espectros de transmitancia se obtuvieron posicionando la muestra en frente de la esfera de integración con un barrido en la longitud de onda de 200 a 500 nm. En la Figura 8 se muestra esquemáticamente la configuración del espectrofotómetro para las mediciones de transmitancia.

Figura 8

Configuración del esquema de espectrofotometría UV-Visible con esfera de integración



Con los datos de transmitancia (T_λ), el coeficiente de absorción (κ_λ) en una trayectoria (L) se puede calcular mediante la ecuación (21).

$$\kappa_\lambda = \frac{2.303}{L} \log \left(\frac{1}{T_\lambda} \right) \quad (21)$$

El coeficiente de absorción específico ($\kappa_\lambda^* = \kappa_\lambda / C_{\text{cont}}$) se obtiene calculando la pendiente de la curva entre β_λ vs C_{cont} mediante una regresión lineal.

3.3. Energía de banda prohibida para las películas de 2.5% at S, N-TiO₂/Ti

Para conocer la cantidad de fotones que tienen la energía suficiente para generar el par electrón hueco es necesario conocer la energía de banda prohibida la cual corresponde a la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

3.3.1. Preparación del fotoánodo de 2.5% at S, N-TiO₂ / Ti

Las películas de dióxido de titanio dopadas con azufre y nitrógeno (S, N-TiO₂) se soportaron mallas de titanio (Ti) de grado 2 (Stanford Advanced Materials). El procedimiento se sigue tal como se describe en (Jaramillo et al. 2019). El S-TiO₂ fue preparado por el método sol-gel. El sol de TiO₂ se preparó premezclando 16,0 mL de 1-butanol (Panreac, 99,5%) y 1,0 mL de acetilacetona (Merck, 99%) con agitación de 600 rpm durante 20 min y agregando posteriormente

3,5 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) con agitación (600 rpm) 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 1,0:1,1. Seguidamente, se agregó gota a gota 2,43 mL de agua con agitación durante 60 min. La relación molar butóxido:agua empleada fue de 1,0:4,0.

El agente dopante empleado en la preparación del sol de TiO₂ dopado con azufre (S-TiO₂) fue tiourea (AppliChem Panreac, 98%) utilizando un porcentaje atómico de azufre de 2,5 %. Adicionalmente, se agregó urea (Carlo Erba, 99%) para asegurar un exceso de N en la síntesis. El soporte de Ti se recubrió utilizando la técnica dip-coating con cuatro capas del sol a una velocidad de inmersión de 3 cm·min⁻¹ y posteriormente fueron calcinadas a 400°C (Carbolite, cámara de 13 L, CWF12/13).

3.3.2. Cálculo de la energía de band gap mediante la ecuación de Kubelka–Munk

La energía de banda prohibida se define como la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. También se puede ver como la energía que separa la parte alta de la banda de valencia con la parte baja de la banda de conducción. Determinar la energía de banda prohibida es importante para conocer las propiedades photoelectroquímicas del material semiconductor.

J. Tauc (Tauc et al. 1966), desarrolló un método para determinar la energía de banda prohibida de un material semiconductor. De acuerdo con Tauc, el coeficiente de absorción puede ser expresado mediante la ecuación (22).

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (22)$$

Siendo α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, B es una constante, E_g es la energía de banda prohibida y n es un factor que depende de la naturaleza de la transición electrónica con $n = 1/2$ para transiciones indirectas y $n = 2$ para transiciones directas.

La espectroscopia de reflectancia difusa DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) con espectrofotometría UV-Visible es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de las propiedades ópticas de los materiales sólidos (Landi et al. 2022). El modelo de Kubelka-Munk es comúnmente utilizado para el análisis de los datos obtenidos por DRS y calcular la energía de banda prohibida (Makuła et al. 2018).

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (23)$$

Donde R es la reflectancia y K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. De este modo, la función de Kubelka-Munk establece que $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción α . Por lo tanto, la ecuación (22) se puede escribir como:

$$[F(R)h\nu]^n = B(h\nu - E_g) \quad (24)$$

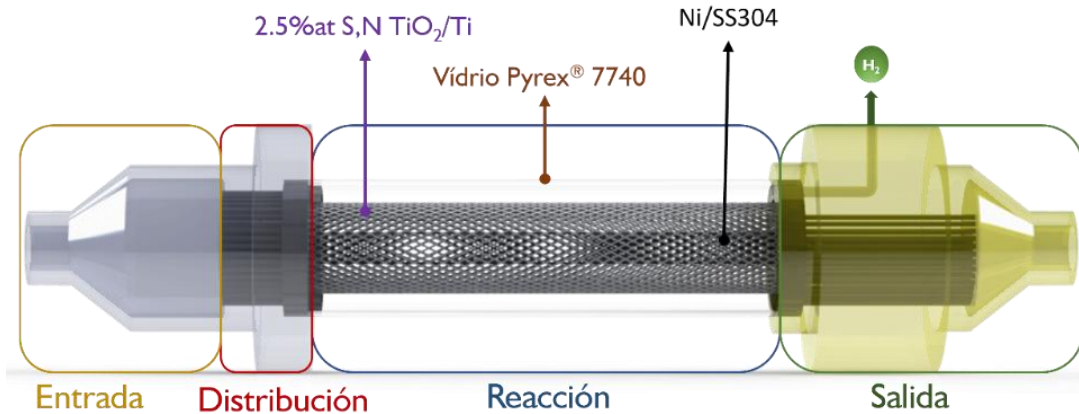
Por lo tanto, graficando $[F(R)h\nu]^n$ vs $h\nu$ se obtiene una sección lineal que si se proyecta hacia el eje de la abscisa (eje $h\nu$), la intercepción de esta línea con el eje corresponde al valor de la energía de banda prohibida (E_g).

3.4. Reactor fotoelectroquímico

El reactor UIS-GIMBA 2.2 ubicado en Piedecuesta, Santander será empleado para el presente estudio. Es un reactor tubular con electrodos tipo malla concéntricos con el foto-ánodo ubicado en la parte externa y el cátodo en la interna. El reactor fotoelectroquímico se divide en cuatro partes: (I) entrada, (II) zona de distribución, (III) zona de reacción y (IV) salida (Figura 9).

Figura 9

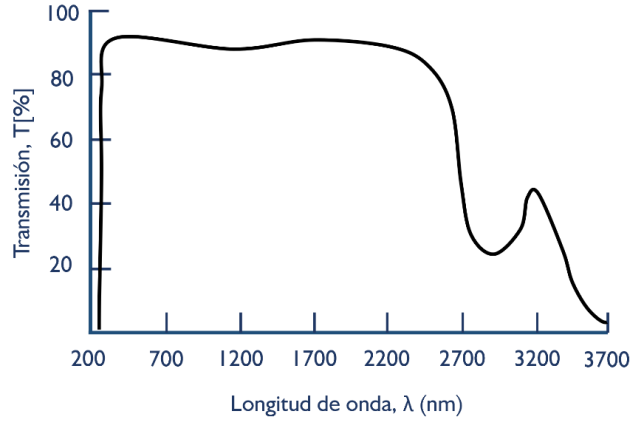
Diseño geométrico del reactor fotoelectroquímico. Fuente: Elaboración propia



Después de que el fluido ingresa al reactor (entrada) es canalizado en la zona de distribución. La zona de distribución está compuesta de 81 orificios distribuidos de manera radial que conducen el fluido a la zona de reacción. En la zona de reacción se encuentran los dos electrodos: el fotoánodo que está compuesto de dióxido de titanio dopado con azufre y nitrógeno ($2.5\%at\ S, N-TiO_2$) soportado sobre una malla de titanio (Ti) y el cátodo consiste en una malla de acero inoxidable AISI 304 recubierta con níquel ($Ni/SS304$). El vidrio que cubre la zona de reacción es un vidrio Pyrex® 7740 con una alta eficiencia de transmisión en el rango de longitud de onda trabajado (Figura 10).

Figura 10

Espectro de transmisión para el vidrio Pyrex® 7740 con espesor de 2 mm. Adaptado de Präzisions Glas & Optik GmbH



Finalmente, el fluido a la salida es canalizado por 25 orificios distribuidos radialmente. Cabe resaltar que en la salida también se encuentra un orificio vertical por el cual sale los gases (e.g., hidrógeno).

3.5. Densidad de corriente fotogenerada

La densidad de corriente fotogenerada puede ser calculada mediante la ecuación modificada de Gärtner – Butler, donde se tiene en cuenta las velocidades de recombinación electrón – hueco en la interfaz electrodo-electrolito. La ecuación corregida de Gärtner – Butler puede ser descrita como (Butler 1977; Gartner 2012). La derivación de la ecuación de la ecuación de Gärtner – Butler se encuentra en el Apéndice D.

$$j_{foto} = \Phi_i \left(\frac{2q(\sum_{\lambda} \phi_{0,\lambda} \alpha_{\lambda})^2 \epsilon_0 \epsilon_R}{n_0} \right)^{1/2} (U_a - U_{FB})^{1/2} \quad (25)$$

Donde Φ_i es la velocidad de recombinación interfacial del par electrón-hueco, U_a es el potencial aplicado, U_{FB} es el potencial de banda plana, q es la carga electrónica, $\phi_{0,\lambda}$ es el flujo espectral de fotones que llega al material semiconductor, α_{λ} es el coeficiente de absorción óptico del semiconductor en función de la longitud de onda λ , ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_r es la permitividad relativa, n_0 es la densidad de electrones libres dentro de la banda de conducción.

La velocidad de recombinación interfacial del par electrón-hueco (Φ_i) puede ser calculado en función del doblamiento de banda ($U_a - U_{FB}$), ecuación (26). (Hankin et al. 2017).

$$\Phi_i = \frac{A \exp[B(U_a - U_{fb})]}{1 + A \exp[B(U_a - U_{fb})]} \quad (26)$$

Siendo A y B constantes que pueden ser calculados mediante mediciones de espectroscopía de impedancia fotoelectroquímica PEIS (*Photoelectrochemical impedance spectroscopy*). El modelo de fotocorriente expresado en la ecuación (25), fue el utilizado en estudios anteriores en el GIMBA (Ruiz 2020).

Una corrección adicional al modelo de fotocorriente (ecuación (25)) se tendrá en cuenta en la presente investigación. Es corrección implementada por (Bedoya-Lora et al. 2017) y tiene en cuenta la fotocorriente máxima que se ser alcanzada la cual no depende del potencial aplicado. La corrección final se muestra en la ecuación (27).

$$j_M = j_{foto} \left[1 + \frac{j_{foto}}{e \times \sum_{\lambda} (\phi_0 - \phi_x)_{\lambda}} \right]^{-1} \quad (27)$$

Siendo j_M la fotocorriente modificada y x el grosor del material que absorbe los fotones. ϕ_x es la cantidad de radiación que es absorbida por el material semiconductor y puede ser calculada mediante la ley de Lambert – Beer:

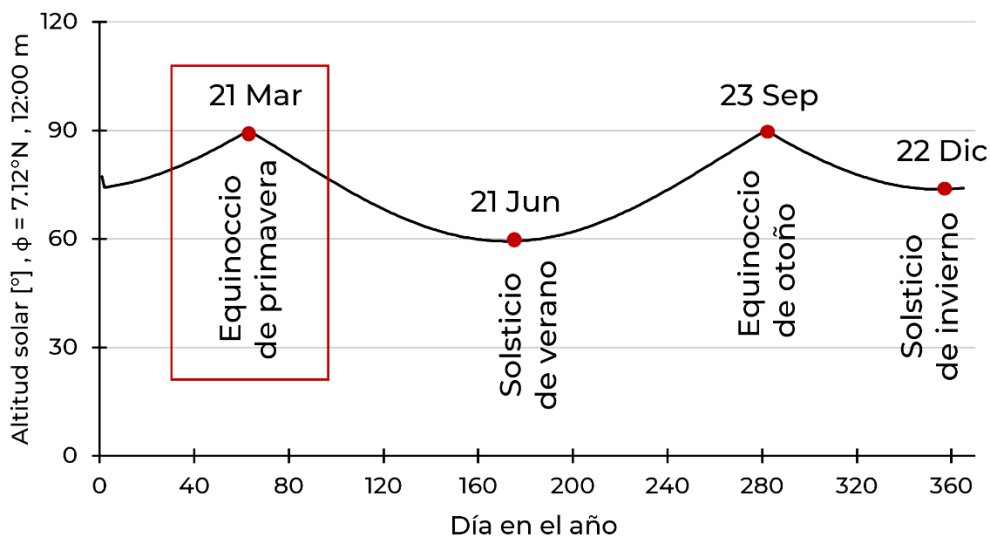
$$\phi_x = \phi_{0,\lambda} \exp(-\alpha_{\lambda} x) \quad (28)$$

4. Resultados

Para determinar el día del año en el cual se realizó el estudio de campo radiante, se graficó los datos de altitud solar (ecuación (1)) para la ciudad de Piedecuesta (altitud = 7.12°N) a las 12:00 m. en función de los días del año (Figura 11). Se puede observar que, para el hemisferio norte, los solsticios de verano e invierno corresponden al 21 de junio y al 21 de diciembre, respectivamente. Los equinoccios de primavera y otoño corresponden al 21 de marzo y 23 de septiembre, respectivamente.

Figura 11

Altitud solar para la ciudad de Piedecuesta (altitud = 7.12°N) a las 12:00 m. en función de los días del año



Piedecuesta al estar ligeramente más cerca al hemisferio norte (7.12°N), para el mes de junio (solsticio de verano), el sol se oculta un poco más tarde de lo habitual. Por el contrario, para

el mes de diciembre (solsticio de invierno) se experimenta lo contrario; el sol se oculta más temprano.

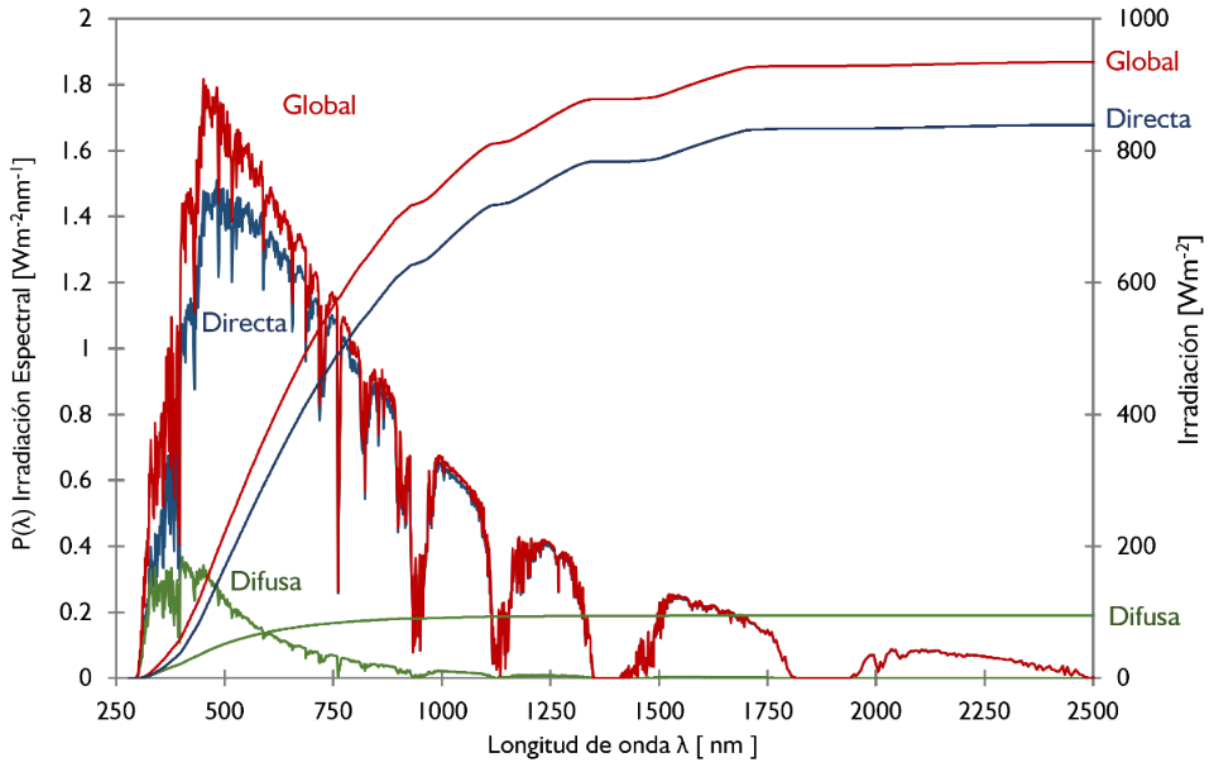
Como se observa en la Figura 11, el sol se encuentra en el cénit (i.e., altitud solar de 90°) en los equinoccios. Esto era de esperarse debido a que, como se comentó en el capítulo 1.1.2. en el equinoccio el día dura igual que la noche. Por lo tanto, el perfil de radiación solar a lo largo del día debe ser simétrico con respecto a las al mediodía. Por esta razón, se tomará el equinoccio de primavera (hemisferio norte) correspondiente al 21 de marzo con el fin de trabajar con una simetría en el perfil de irradiación solar.

4.1. Irradiación espectral obtenido de SMARTS 295

Como se comentó en el capítulo 3.1. con el código SMARTS295 se puede obtener la potencial espectral (i.e., en función de la longitud de onda) que llega a la superficie del reactor fotoelectroquímico. Los datos de entrada al código (latitud, longitud, temperatura, humedad, etc.) son mostrados en el Apéndice B. Además, la fecha de entrada fue el 21 de marzo, tal como como fue definido anteriormente. La Figura 12 muestra la distribución espectral de irradiación global, directa y difusa para la ciudad de Piedecuesta al mediodía. Para obtener los datos de irradiación total, se debe hacer la integración de los datos de potencia espectral a lo largo de la longitud de onda (λ) (Figura 12, ordenada derecha). Los espectros de densidad de potencia a diferentes horas del día son mostrados en el Apéndice A. La irradiación global horizontal máxima obtenida a medio día fue de 935 Wm^{-2} .

Figura 12

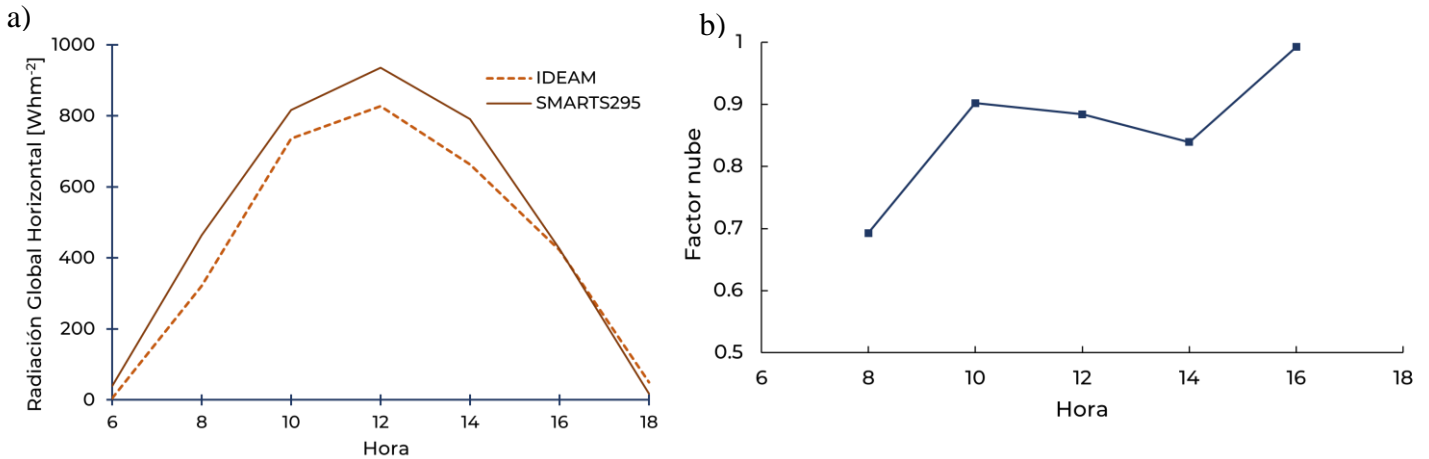
Densidad de potencia espectral e irradiación total para el 21 de marzo a medio día en la ciudad de Piedecuesta utilizando el código SMARTS295



Para la presente investigación, se tomará los datos de potencia y flujo de fotones globales (difusa + directa) a diferentes horas del día. Como se comentó en el capítulo 3.1. el código SMARTS295 fue desarrollado para un cielo completamente despejado, por lo tanto, no tiene en cuenta el efecto de las nubes. La Figura 13a se compara los datos de Radiación Global Horizontal del SMARTS295 (sin nubes) con los del IDEAM (con nubes) y en la Figura 13b se muestra el cálculo del factor nube. Los datos del IDEAM muestran una radiación máxima a medio día de 827 Wh/m^2 , un 11.6% inferior a la radiación obtenida por el SMARTS295. Esto muestra la importancia de tener en cuenta el efecto de las nubes en los cálculos de fotocorriente cuando se implementa la radiación solar.

Figura 13

a) Comparación de los datos de Radiación Global Horizontal del SMARTS295 (sin nubes) con los del IDEAM (con nubes) b) cálculo del factor nube.



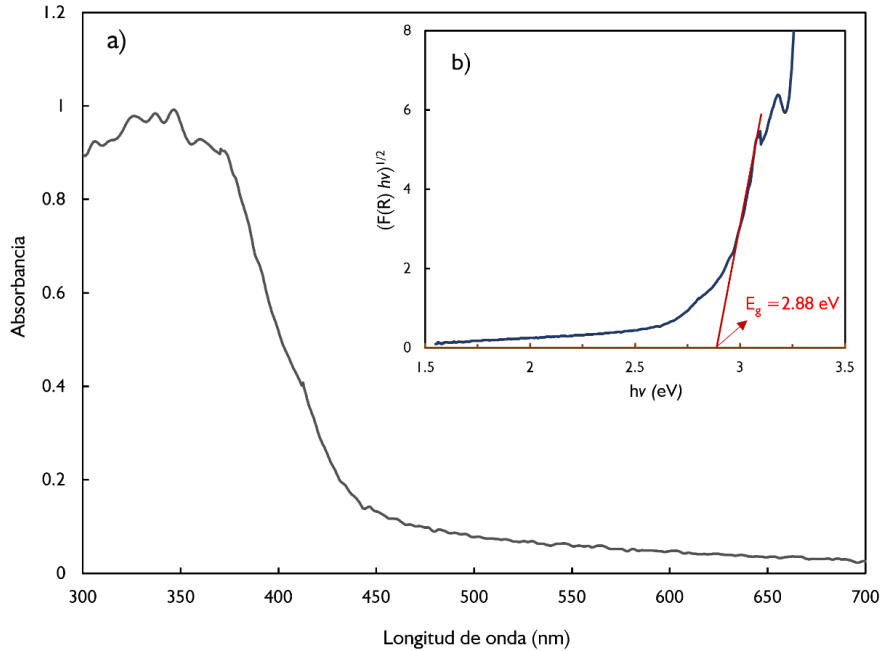
4.2. Propiedades ópticas de las películas de 2.5% at S, N TiO₂

Los datos de reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro equipado con una esfera de integración utilizando el sulfato de bario (BaSO₄) como referencia. La Figura 14a muestra el espectro de reflectancia difusa para las películas de 2.5% at S, N, TiO₂. El espectro de absorbancia, obtenido con la ecuación de Kubelka–Munk, muestra una alta absorbancia para longitudes de onda inferiores a los 400 nm, tal como se espera para películas semiconductoras basadas en TiO₂.

Para el cálculo de la energía de banda prohibida de gráfico $[F(R)hv]^n$ vs hv como se muestra en la Figura 14b. El TiO₂ tiene una transición electrónica indirecta (Landi et al. 2022), por lo tanto, para el gráfico de Tauc se tomó un $n = 1/2$. De acuerdo con la Figura 14b, se obtuvo una energía de banda prohibida de 2.88 eV. Esto significa que los fotones con una energía superior a 2.88 eV o con una longitud de onda inferior a los 430 nm, pueden generar el par electrón/hueco.

Figura 14

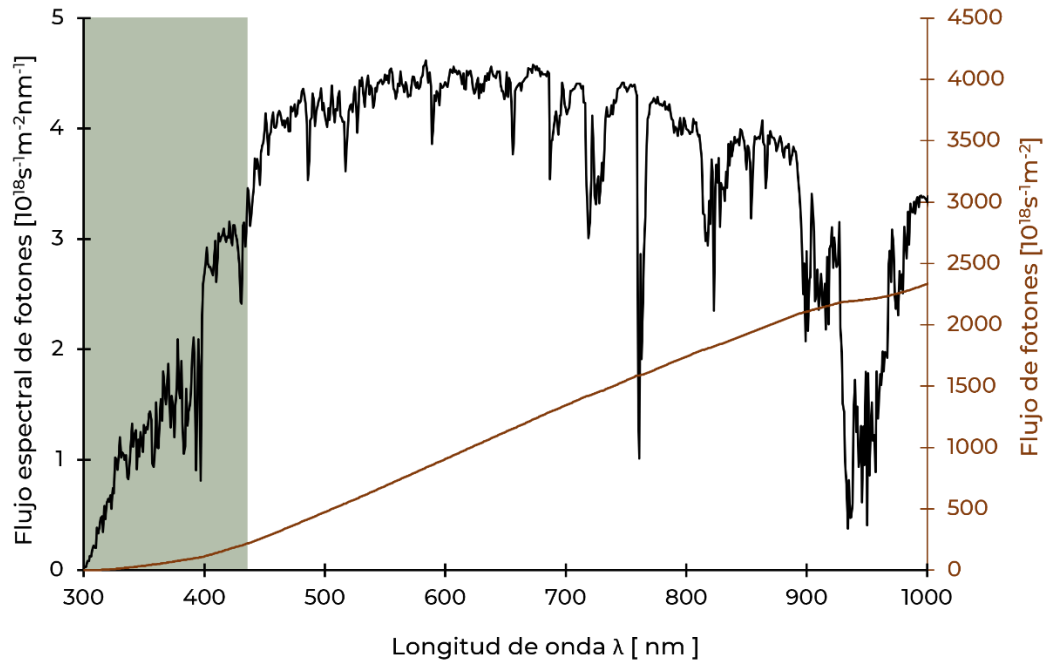
Espectro de reflectancia difusa para el 2.5%at S, N, TiO₂. a) Absorbancia b) cálculo de la energía de banda prohibida con la ecuación de Kubelka–Munk



Para conocer cuánta fotocorriente se genera es necesario conocer la cantidad de fotones que tienen la energía suficiente para generar el par electrón-hueco, los cuales son los que poseen una longitud de onda menor a la longitud de onda de la banda prohibida ($\lambda < \lambda_g$). Dicho eso, para obtener información del flujo espectral de fotones, se aplicó la ecuación (16). Además, con la ecuación (17) se calculó el flujo total de fotones que tienen una longitud de onda menor a la longitud de onda de la banda prohibida. Los datos obtenidos son mostrados en la Figura 15.

Figura 15

Densidad de flujo de fotones espectral y flujo total de fotones para el 21 de marzo a medio día en la ciudad de Piedecuesta utilizando el código SMARTS295

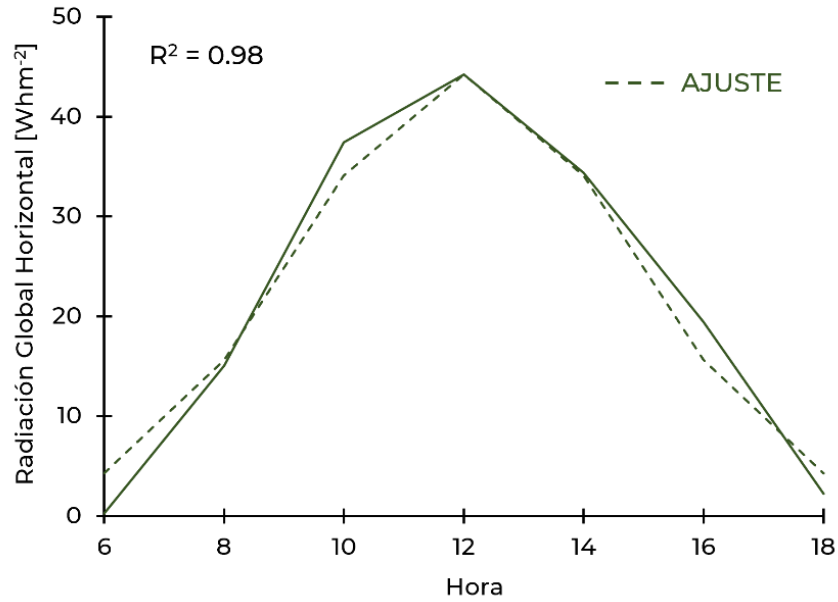


En la Figura 15, se muestra el flujo total de fotones en función de la longitud de onda. Por lo tanto, se tiene que hay 89×10^{18} fotones/m² con una longitud de onda inferior a los 430nm.

La Figura 16 muestra los datos de radiación global horizontal para los fotones con una energía superior a la energía de banda prohibida. Además, aplicando la ecuación (19) se ajustó la curva para tener una formulación matemática que describa la variación de la radiación global horizontal a diferentes horas del día.

Figura 16

Ajuste de los datos de radiación global horizontal con el modelo de Gauss



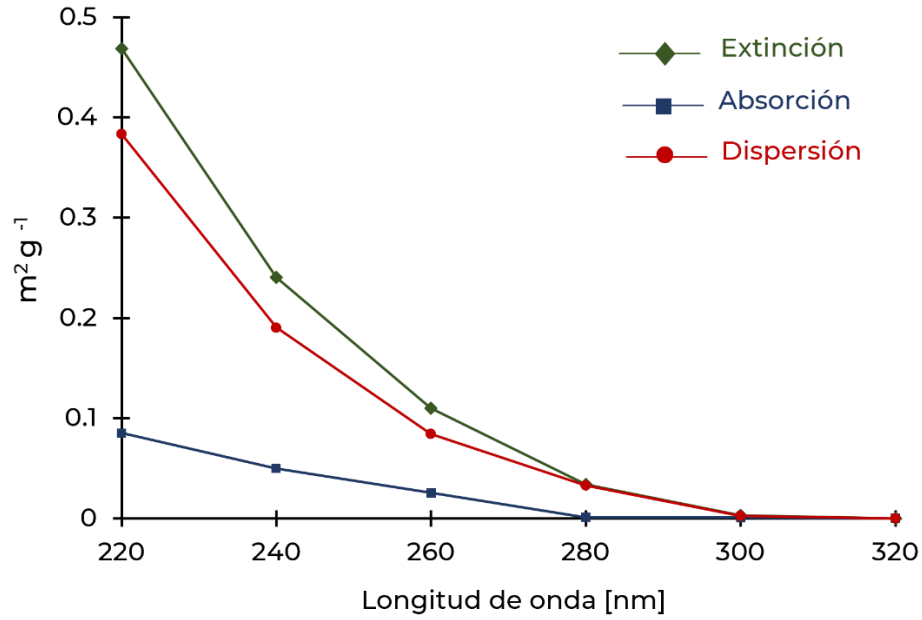
La Figura 16 muestra un pico de radiación de 44 Whm⁻² a medio día. Por otro lado, el modelo general de Gauss presenta un buen ajuste de los datos de radiación global horizontal con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.98. De este modo, la ecuación obtenida del modelo de Gauss será utilizada para describir la distribución de energía radiante y la fotocorriente generada en el transcurso del día.

4.3. Coeficiente de absorción y dispersión para el agua de producción

Los datos experimentales del coeficiente de extinción, absorción y dispersión de fotones son mostrados en la Figura 17. Con los datos del coeficiente de extinción y coeficiente de absorción fue posible calcular el coeficiente de dispersión ($\sigma^* = \beta^* - \kappa^*$).

Figura 17

Coeficiente de absorción y dispersión para las aguas de producción



Como se muestra en la Figura 17, los fenómenos de dispersión tienen una mayor influencia que los de absorción. Cabe resaltar que la influencia de estos fenómenos se da a longitudes de onda inferiores a los 300 nm haciendo que una pequeña porción de los fotones que llegan al reactor esté afectada por la absorción y la dispersión. Como parámetro de ingreso al modelo de simulación de la distribución de energía radiante, es necesario tener los coeficientes de absorción y dispersión promedio en el rango de longitud de onda estudiado. Estos parámetros pueden ser calculados con las ecuaciones (29)(30).

$$\langle \kappa^* \rangle = \frac{\int \kappa^* d\lambda}{\Delta\lambda} \tag{29}$$

$$\langle \sigma^* \rangle = \frac{\int \sigma^* d\lambda}{\Delta\lambda} \tag{30}$$

Los resultados de integración para los coeficientes de absorción y dispersión promedio son $0.031 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.129 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Estos datos fueron utilizados como entrada al modelo de simulación en COMSOL tal como se describe a continuación.

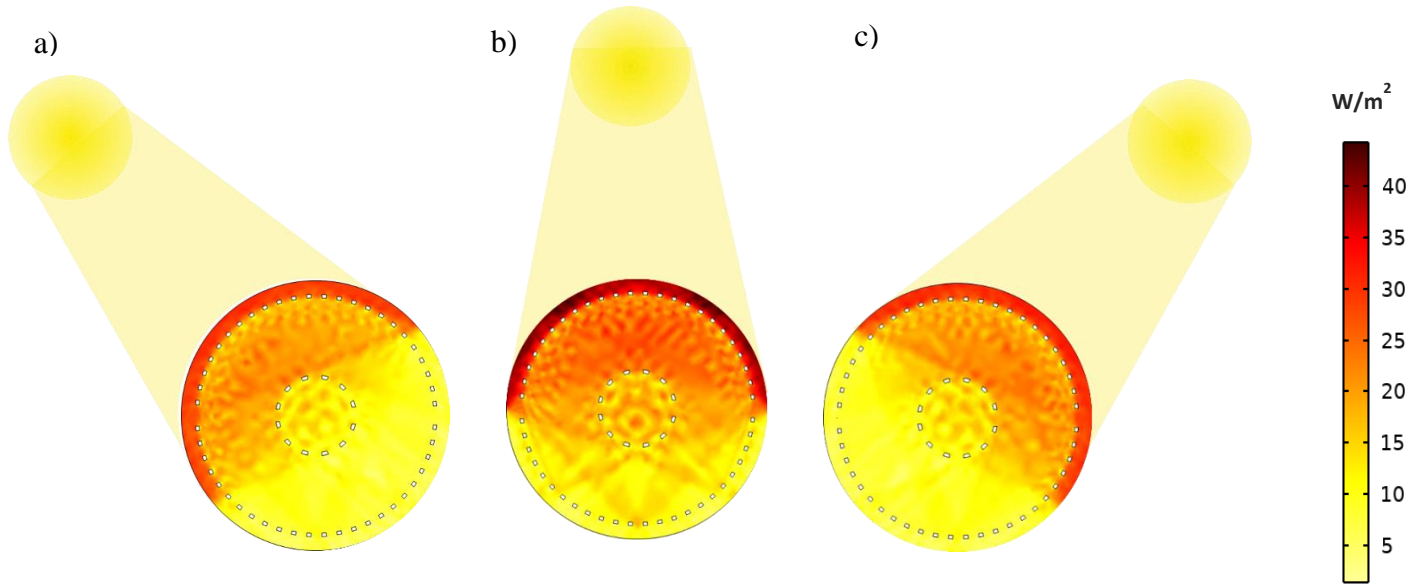
4.4. Distribución de energía radiante dentro del reactor

Los datos de radiación global horizontal (Figura 16) se tomaron como entrada al modelo de simulación. La Figura 18 muestra la distribución de energía radiante a diferentes horas del día (10:00 a. m., 12:00 m., 2:00 p.m.) para la sección transversal (geometría 2D) del reactor fotoelectroquímico. El modelo de Gauss ajustado se utilizó para modelar la variación del campo radiante a lo largo del día. El procedimiento de simulación es explicado en el Apéndice E. El criterio de parada se realizó con base al número de direcciones en el método de las ordenadas discretas. El modelo se simuló con un total de 40 direcciones, ya que con 84 direcciones se obtenía resultados similares. Además, la simulación se realizó bajo la suposición de flujo en estado estacionario.

Como se observa en la Figura 18, la energía radiante disminuye en la dirección del flujo de fotones. Esto se debe a que las sustancias presentes en el agua de producción absorben y dispersan la energía recibida provocando que la distribución de energía radiante disminuya dentro del reactor.

Figura 18

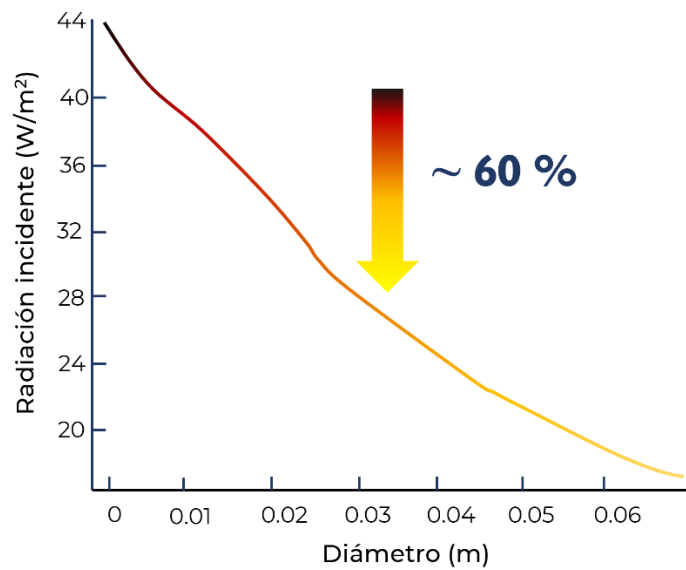
Distribución de campo radiante para la sección transversal del reactor fotoelectroquímico a diferentes horas del día a) 10:00 a. m., b) 12:00° m y c) 2:00 p. m.



Para conocer la cantidad de radiación que se atenúa a lo largo del reactor fotoelectroquímico, se graficó la radiación incidente en función del diámetro del reactor.

Figura 19

Disminución en la radiación incidente a lo largo del diámetro del reactor



En la Figura 19 se evidencia que hay una disminución en la radiación incidente de alrededor del 60%. De este modo, resulta conveniente iluminar la parte del reactor a la que no le llega la radiación directa para así aumentar la fotocorriente generada y tener una distribución homogénea dentro del reactor. Esto puede ser logrado con un colector solar.

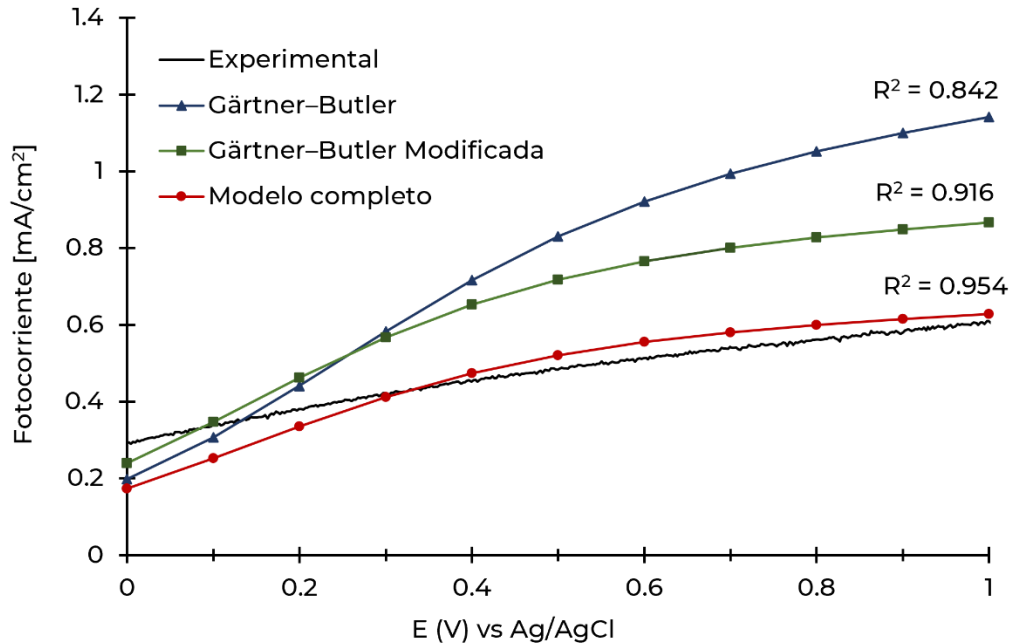
Por otro lado, la radiación que recibe la superficie del ánodo no es uniforme debido a que la parte superior del reactor es la que recibe la radiación directa. En cambio, la parte baja del reactor recibe la radiación que ha sido atenuada por los fenómenos de absorción y dispersión de los fotones. Por lo tanto, esto conduce a que haya un gradiente en la absorción de fotones en el ánodo y por ende un gradiente en la distribución de fotocorriente generada.

4.5. Validación con datos experimentales del modelo completo

Para validar el modelo propuesto se tomó los datos experimentales de fotocorriente tomados mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal (linear Sweep Voltammetry, LSV) en estudios anteriores (Jaramillo-Gutiérrez et al. 2021). Los datos se obtuvieron bajo iluminación UV-Visible con una lámpara de haluros metálicos, con un potencial aplicado que va hasta 1.25 V vs Ag/AgCl a una velocidad de 10 mV/s (Jaramillo-Gutiérrez et al. 2021).

Figura 20

Validación del modelo de fotocorriente incorporando los fenómenos de absorción y dispersión



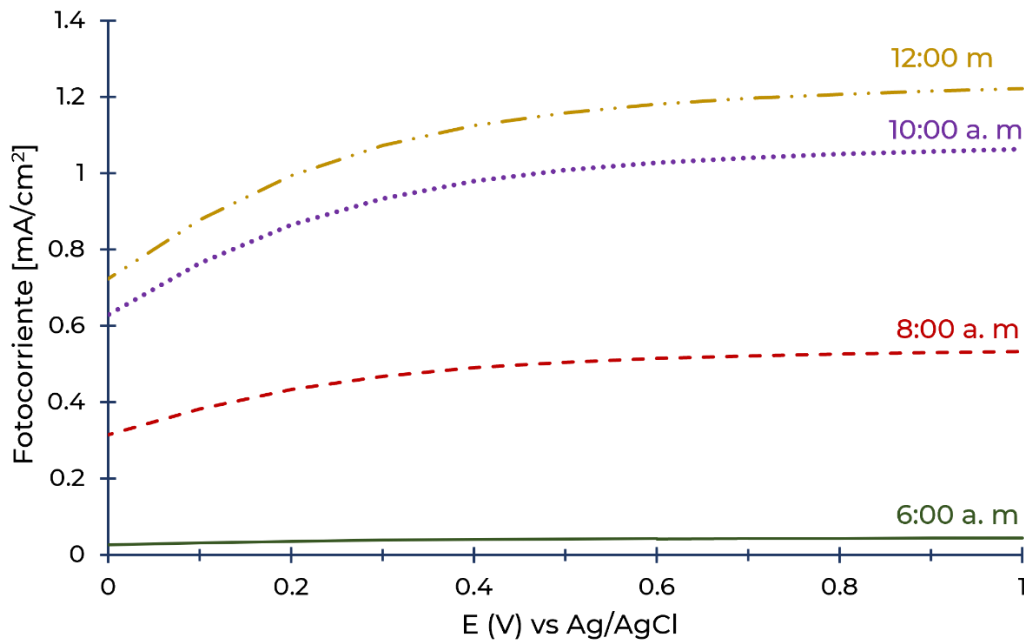
La Figura 20 muestra la fotocorriente generada en función del potencial aplicado para los tres modelos planteados (Gärtner-Butler, Gärtner-Butler modificado y el modelo completo) y para los datos experimentales. El modelo de Gärtner-Butler no se ajusta correctamente a los datos experimentales ($R^2 = 0.873$) debido a que éste no tiene en cuenta el rendimiento máximo de generación de fotocorriente. Al incorporar el rendimiento máximo al modelo de Gärtner-Butler modificado, se observa que el ajuste mejora significativamente con un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.957$. Finalmente, cuando se tiene en cuenta los fenómenos de absorción y dispersión de fotones dentro del reactor, el modelo completo predice de manera más precisa, con un $R^2 = 0.989$, la fotocorriente generada en función del potencial aplicado. Debido a que el modelo completo se ajustó correctamente a los datos experimentales, este modelo será tomado para predecir la fotocorriente que se generaría con el uso de energía solar.

4.6. Fotocorriente generada para datos de radiación solar

En la **Figura 21** se presenta los datos de fotocorriente obtenidos a diferentes horas del día aprovechando la radiación solar.

Figura 21

Fotocorriente generada con datos de radiación solar a diferentes horas del día

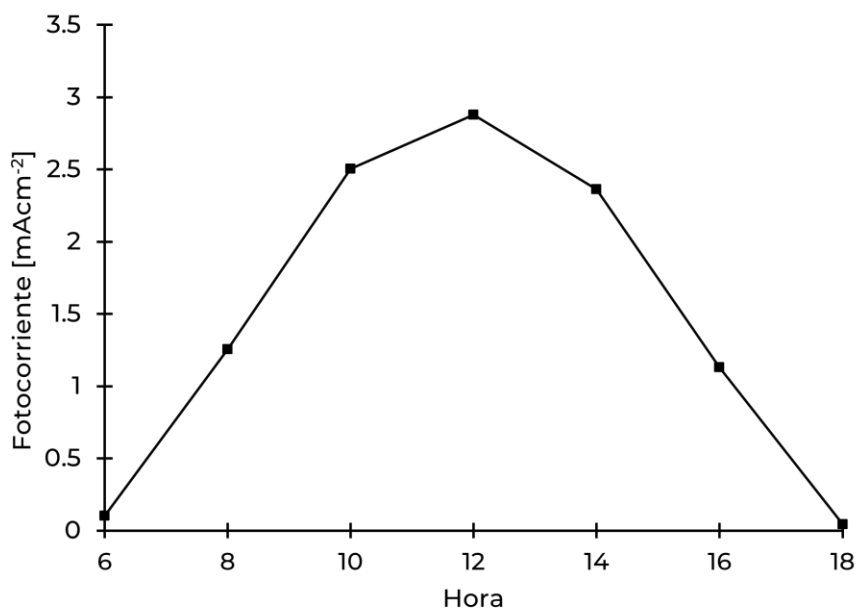


Como se muestra en la Figura 21, la fotocorriente generada va aumentando a medida que el sol se acerca al cénit (mediodía). Debido a que se escogió un equinoccio para el presente estudio, los datos de radiación global horizontal tienden hacer simétricos con respecto al mediodía solar. De este modo, las gráficas de las 6:00 a. m., 8:00 a. m., y 10:00 a. m. coinciden con las de las 6:00 p. m., 4:00 p. m., y 2:00 p. m., respectivamente.

La Figura 21 muestra que para un potencial de 0.6 V vs Ag/AgCl en adelante, la curva se aplanan, es decir, no presenta variaciones en la fotocorriente a mayores potenciales. De este modo, resulta conveniente trabajar a un potencial de 0.6V vs Ag/AgCl ya que se obtiene la misma fotocorriente que se produce con potenciales superiores. La Figura 22 muestra los datos de fotocorriente a un potencial de 0.6V vs Ag/AgCl a lo largo de día.

Figura 22

Fotocorriente generada a lo largo del día para un potencial de 0.6V vs Ag/AgCl



Como se esperaba, el perfil de fotocorriente es simétrico con respecto al mediodía solar. El valor máximo se obtuvo a las 12:00 m. y fue de 2.87 mA/cm².

4.7. Colector parabólico compuesto (CPC)

Los colectores solares son dispositivos capaces de captar fotones provenientes del sol de manera eficiente e introducirlos en un reactor para llevar a cabo reacciones foto catalíticas específicas. Los colectores solares pueden ser clasificados de acuerdo con el grado de concentración de fotones que pueden alcanzar el cual está directamente relacionado con la temperatura del sistema.

Los colectores solares se pueden clasificar en tres grupos principales: colectores de alta, media y baja concentración. Los colectores de alta concentración utilizan sistemas de seguimiento solar y pueden concentrar la luz entre 100 a 10.000 veces en un punto focal y pueden alcanzar

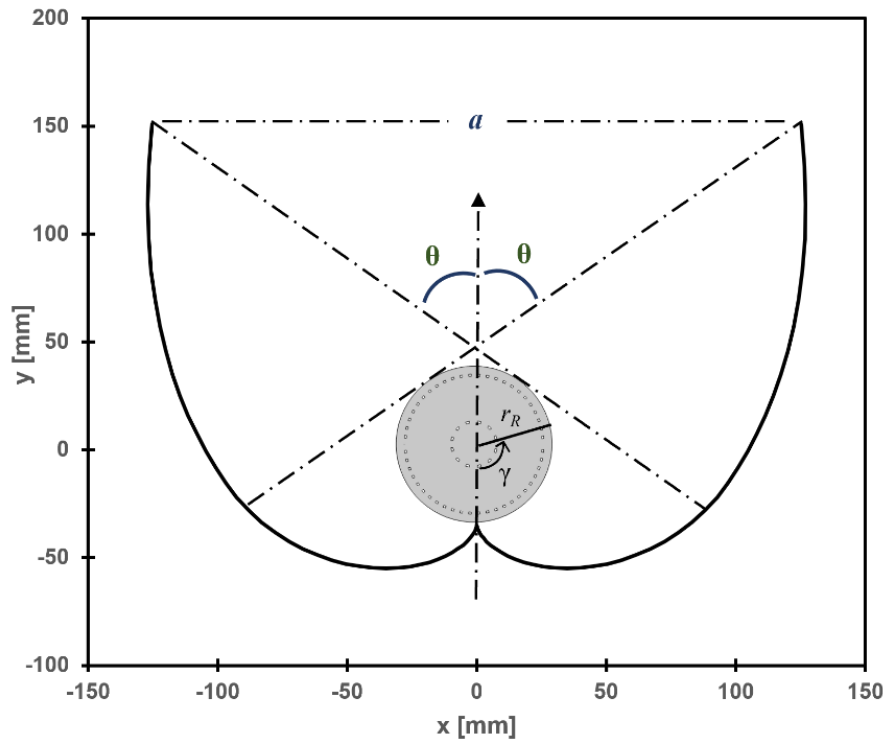
temperaturas superiores a los 400°C. Los colectores de media concentración utilizan también sistemas de seguimiento solar y pueden concentrar la luz entre 5 a 100 veces. El más común de esta categoría es el colector cilindro-parabólico. Finalmente, los colectores de baja concentración son estáticos y no tienen seguimiento solar, son simples y de bajo costo y concentran la luz por debajo de 1.5 veces. El colector de baja concentración más común es el colector parabólico compuesto (CPC) (Rodríguez et al. 2004).

4.7.1. Diseño de un colector parabólico compuesto (CPC)

Las coordenadas cartesianas para el perfil del colector parabólico compuesto (Figura 23) en función de la coordenada angular (γ) puede ser descrito mediante las ecuaciones (31 y (32).

Figura 23

Geometría en dos dimensiones del colector parabólico compuesto junto con la sección transversal del reactor fotoelectroquímico



Siendo:

a: Apertura del colector

θ : Ángulo de aceptación

γ : Coordenada angular

r_R : Radio del reactor

$$\begin{aligned} x &= \pm r_R (\sin \gamma - \gamma \cos \gamma) \\ y &= -r_R (\gamma \sin \gamma + \cos \gamma) \end{aligned} \quad \text{si} \quad 0 \leq \gamma \leq \frac{\pi}{2} + \theta \quad (31)$$

$$\begin{aligned} x &= \pm r_R (\sin \gamma - \beta \cos \gamma) \\ y &= -r_R (\beta \sin \gamma + \cos \gamma) \end{aligned} \quad \text{si} \quad \frac{\pi}{2} + \theta \leq \gamma \leq \frac{3\pi}{2} - \theta \quad (32)$$

Siendo

$$\beta = \frac{\frac{\pi}{2} + \theta + \gamma - \cos(\gamma - \theta)}{1 + \sin(\gamma - \theta)} \quad (33)$$

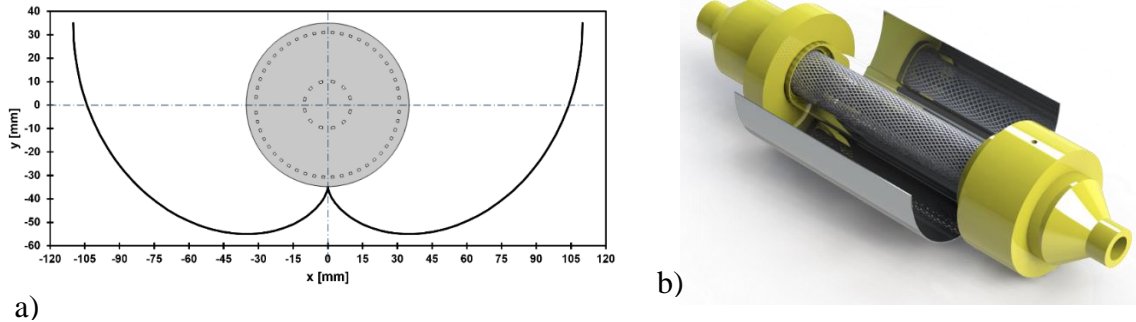
El principal parámetro para el diseño de un colector parabólico compuesto (CPC) es el factor de concentración (C) el cual para un CPC se calcula mediante la relación entre el área de la apertura y el área del reactor que recibe la radiación reflejada. La fracción de energía difusa que el CPC puede captar y redireccionar al reactor depende del factor de concentración y es medido como $1/C$. El factor de concentración también puede ser calculado en función del ángulo de aceptación (θ) de acuerdo con la ecuación (34).

$$C = \frac{a}{2 \cdot \pi \cdot r_R} = \frac{1}{\sin \theta} \quad (34)$$

Por lo tanto, para un ángulo de aceptación de 90° () se obtiene un factor de concentración de uno ($C = 1$), es decir, un colector solar no concentrador.

Figura 24

Geometría del colector parabólico compuesto con un ángulo de aceptación de 90°. a) sección transversal (2D) b) geometría en 3D



Por tanto, si el CPC está diseñado con un ángulo de aceptación entre -90° a 90° , éste captará toda la energía que recibe tanto difusa como directa y la direccionará al reactor tubular de tal manera que casi toda la superficie del reactor quedará iluminada. El procedimiento que se realizó para la simulación se muestra en el Apéndice F.

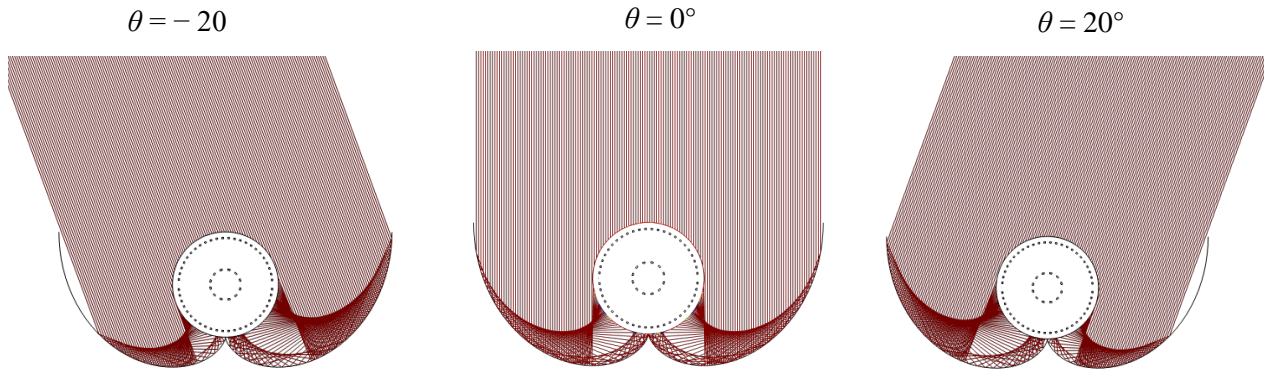
4.7.2. Trazado de rayos en COMSOL Multiphysics

Con el fin de ilustrar el camino óptico de los rayos cuando llegan al colector y se redireccionan al reactor fotoelectroquímico, se utilizó la herramienta computacional COMSOL Multiphysics®. Se realizó un estudio de trazado de rayos acoplado bidireccionalmente utilizando el módulo de óptica → óptica de rayos → óptica geométrica.

Para el estudio, se usó 150 rayos por liberación y la condición de pared (superficie del colector) fue reflexión especular. Los resultados obtenidos para ángulos de incidencia de -20° , 0° y 20° son mostrados en la Figura 25.

Figura 25

Trazado de rayos a diferentes ángulos de incidencia



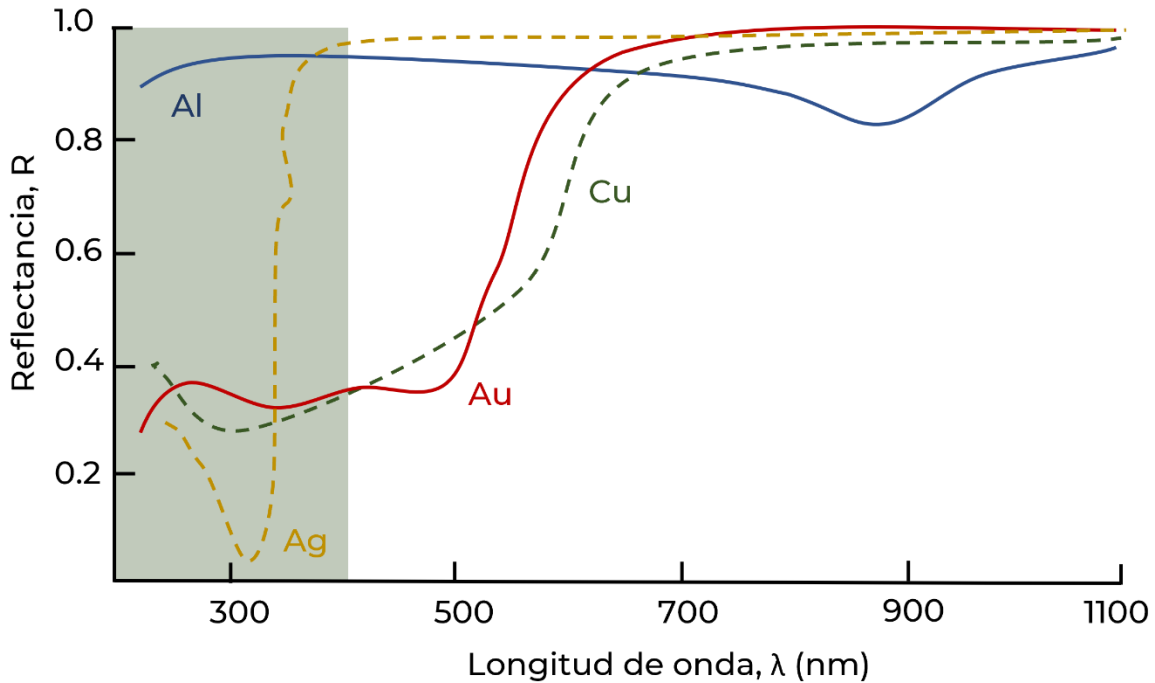
De acuerdo con la Figura 25, se observa que los fotones que son reflejados por el CPC se distribuyen en la parte no iluminada del reactor fotoelectroquímico haciendo que toda la superficie del reactor se encuentre iluminada. De este modo, se obtiene una distribución de energía radiante dentro del reactor más homogénea.

4.7.3. Superficie reflectora del Colector Parabólico Compuesto

Ya que se necesita reflejar las longitudes de onda inferiores a la longitud de onda de banda prohibida, resulta crucial que la superficie reflectora esté compuesta de un material altamente reflectivo para longitudes de onda inferiores a los 430 nm. A continuación, se presenta el espectro de reflectancia para el aluminio, oro, plata y cobre (Eugene Hecht 2002) (Figura 26).

Figura 26

Espectro de reflectancia para el Aluminio (Al), Oro (Au), Plata (Ag) y Cobre (Cu). Adaptado de (Eugene Hecht 2002)



A pesar de que la plata es el material más usado para la fabricación de espejos reflectores (Rodríguez et al. 2004), no resulta conveniente usarlo como material reflector debido a que a longitudes de onda cortas (menores a 430 nm), la eficiencia de reflectancia (energía incidente/energía reflejada) es muy baja. Por lo tanto, espejos basados en aluminio resultan ser la mejor opción debido a que son altamente reflectivos a longitudes de onda inferiores a los 430 nm (Figura 26).

La cantidad de radiación reflejada por el CPC está en función de la reflectividad del material (ψ) y el número promedio de choques que tiene los rayos con el CPC (n) y se expresa mediante la ecuación (35) (Colina- Márquez et al. 2010).

$$I_{CPC} = I_0 \psi^n \tag{35}$$

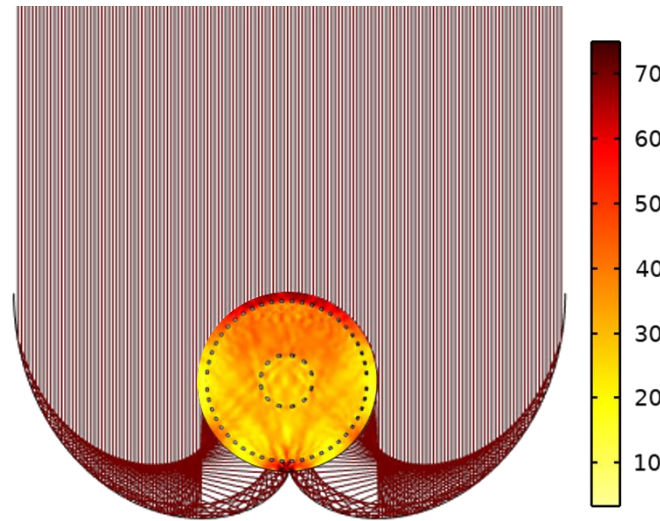
4.8. Distribución de campo radiante para el reactor fotoelectroquímico con CPC

Los datos de distribución de campo radiante se muestran en la Figura 27. Se tomó una

reflectividad de 0.8 y la radiación incidente fue la del mediodía.

Figura 27.

Distribución de campo radiante para el reactor fotoelectroquímico acoplado de un CPC. Reflectividad del CPC: 0.85, hora: 12:00 m.

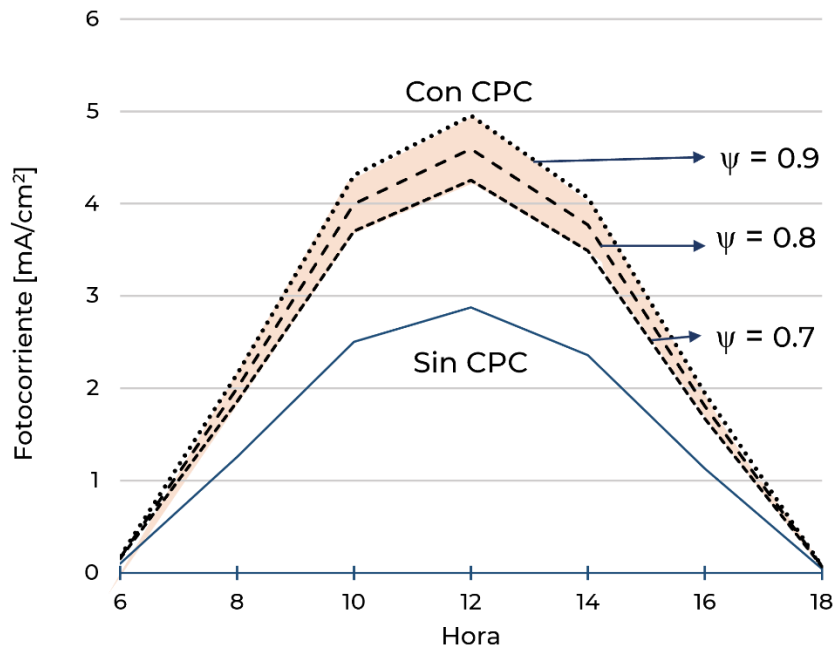


Se observa que, al incorporar un colector parabólico compuesto, la distribución del campo radiante es más uniforme a lo largo de la sección transversal del reactor. Por otro lado, se tiene un aumento de radiación dentro del reactor de alrededor del 63% en virtud de los fotones reflejados por el CPC. Esto implica que la cantidad de fotocorriente que se produce aumente en la misma proporción.

De acuerdo con la ecuación (35), la cantidad de radiación que refleja el CPC depende de la reflectividad del material que compone el colector. De este modo, resulta interesante comparar los datos de fotocorriente del reactor sin el CPC con los obtenidos con CPC a diferentes valores de reflectividad. La Figura 28 presenta los resultados de fotocorriente a un potencial aplicado de 0.6 V vs Ag/AgCl a tres diferentes reflectividades: 0.7, 0.8 y 0.9.

Figura 28

Fotocorriente generada a un potencial aplicado de 0.6V vs Ag/AgCl con un CPC incorporado a diferentes valores de reflectividad.



Los resultados mostrados en la Figura 28 muestran un aumento significativo en la fotocorriente generada cuando se incorpora un CPC. El aumento es del 48.2%, 60% y 72.4% para reflectividades de 0.7, 0.8 y 0.9, respectivamente.

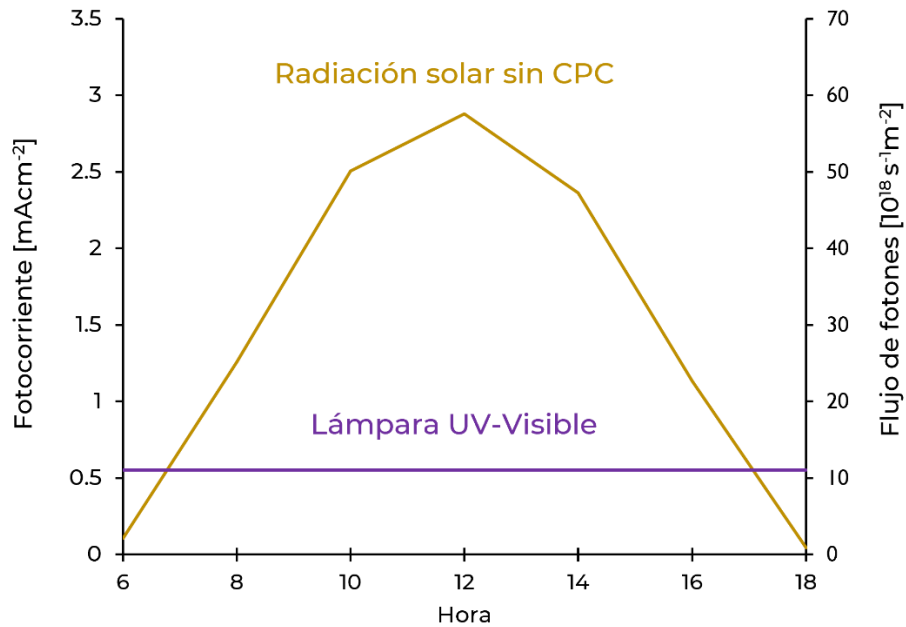
4.9. Comparación de la fotocorriente generada entre la Lámpara UV-Visible y la radiación solar

Los datos experimentales, tomados de (Jaramillo et al. 2021), fueron realizados con una lámpara de halogenuros metálicos de 150 W (Philips MHN-TD 150/842 Rx7s). La cuantificación del flujo de fotones fue realizada por (Jaramillo et al. 2019) dando lugar a un flujo total de 1.2×10^{18} fotones/m². Si se compara el flujo contante de fotones emitidos por la lámpara UV-Visible

con el flujo de fotones provenientes del sol (Figura 29), se observa que los fotones que emite la lámpara UV-Visible son muy inferiores a los emitidos por el sol (con $\lambda < 430$) durante el día. Dado que la fotocorriente generada depende del número de fotones, se espera que la forma de la de la curva de fotocorriente y del flujo de fotones sea la misma (Figura 29). De esta manera, se puede comparar la fotocorriente y el flujo de fotones a lo largo del día en el mismo gráfico y con dos ordenadas diferentes.

Figura 29

Comparación del flujo de fotones y fotocorriente generada a diferentes horas del día utilizando una lámpara UV-Visible y radiación solar



Debido a que el flujo de fotones es contante en una lámpara UV-Visible, se tiene una producción contante a lo largo de día. En cambio, para el caso de la energía solar, el flujo de fotones varía dependiendo de diferentes factores tales como: la hora de día, latitud, longitud, temperatura, presión, etc. Por lo tanto, para comparar los datos obtenidos con la lámpara UV-

Visible y la energía solar, es necesario calcular la fotocorriente generada media desde que sale el sol hasta que se oculta. La fotocorriente media se muestra en la ecuación (36).

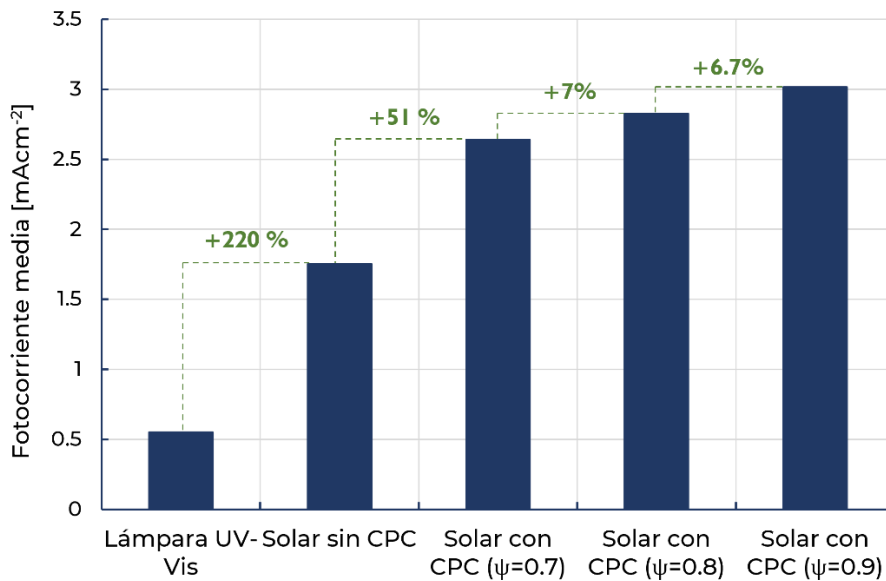
$$\langle j_m \rangle = \frac{\int_6^{12} j_{foto} dt}{\Delta t} \tag{36}$$

Siendo Δt el número de horas que el sol está iluminado el reactor fotoelectroquímico. La curva de fotocorriente a lo largo del día se ajustó utilizando el modelo general de Gauss (ecuación (19)) donde G resulta ser la fotocorriente y a es el pico de fotocorriente que se obtiene al medio día solar.

Si se aplica la ecuación (36) a la fotocorriente generada con iluminación artificial y con radiación solar, se puede comparar de manera adecuada la fotocorriente generada con estos dos tipos de iluminación. Además, también se puede evaluar el rendimiento que tiene el uso del CPC con diferentes reflectividades en la fotocorriente producida.

Figura 30

Fotocorriente generada para diferentes tipos de iluminación



En la Figura 30, se observa que cuando se usa la energía solar, se obtiene una fotocorriente media de 1.75 mA/cm^2 , 220% mayor a la fotocorriente obtenida con lámpara UV-Visible. De igual manera, se presenta los valores de fotocorriente generada con la incorporación del colector parabólico compuesto (CPC) a diferentes valores de reflectividad. Ahora bien, cuando se implementa un CPC con una reflectividad de 0.7, la fotocorriente media generada es de 2.64 mA/cm^2 , un 51% superior con respecto a la obtenida con radiación solar sin CPC. Con una reflectividad del 0.8 la fotocorriente media producida es de 2.82 mA/cm^2 , un 7% superior con respecto a la obtenida con una reflectividad del 0.8. Como se observa, el aumento en la fotocorriente con un aumento en la reflectividad no es tan alto en comparación a la fotocorriente que se obtiene si el sistema tiene CPC o no. Finalmente, para una reflectividad de 0.9, la fotocorriente generada es de 3.01 mA/cm^2 , 6.7% superior a la obtenida a la obtenida con una reflectividad de 0.8.

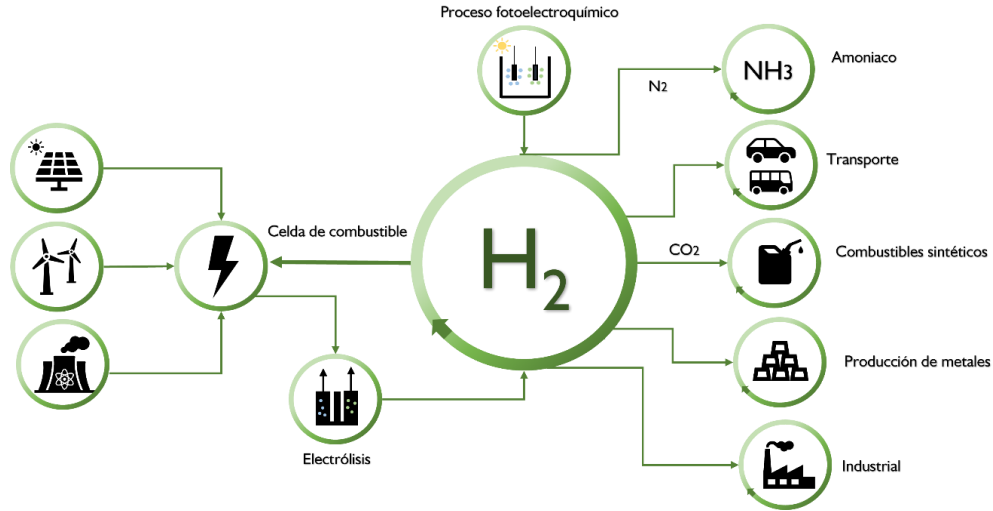
5. Discusión

Cuando se realiza estudios con el uso de energía solar, generalmente se emplea el espectro de radiación de referencia AM 1.5. Este valor de masa de aire (AM) corresponde a la longitud promedio que debe atravesar un rayo de luz en la atmósfera a una latitud de 48.2° al mediodía solar. Sin embargo, en esta investigación se tomó el espectro de radiación del lugar exacto donde se encuentra el reactor fotoelectroquímico. Además, se tuvo en cuenta la variación de la energía solar a diferentes horas del día para determinar la fotocorriente media obtenida y de este modo poderlo comparar con la fotocorriente generada con un flujo de radiación constante, por ejemplo, el de una lámpara UV. Por otro lado, la implementación del factor nube permitió establecer la radiación en las condiciones más cercanas a la realidad.

La fotocorriente generada puede ser utilizada para llevar a cabo la reacción de reducción del agua en el cátodo para producir hidrógeno. La variabilidad en la cantidad de energía solar, el viento y el agua ha dificultado la implementación de las energías renovables. Esto se debe a que cuando se tiene abundancia de recursos renovables hay una sobreproducción de energía y esto puede sobrecargar las redes eléctricas. En cambio, en tiempos de bajos recursos renovables se tiene una baja producción de energía que podría no satisfacer la demanda de energética. Aquí es donde el hidrógeno juega un papel importante como vector energético almacenando la energía en los tiempos de alta producción y entregándola cuando hay baja producción. Esto es posible por su elevada energía específica (33.3 kWh/kg). Además, también puede ser utilizado en procesos químicos y en la descarbonización del transporte y la industria. En la Figura 31 se ilustra la producción y utilización del hidrógeno (*H₂@scale, US Department of energy*).

Figura 31

Producción y utilización del hidrógeno. Fuente: US Department of energy H₂@scale



De acuerdo con los objetivos planteados por el departamento de energía de Estados Unidos DOE (*Department of energy*), un sistema fotoelectroquímico debe ser de bajo costo y operar con una eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno STH (*solar-to-hydrogen*) superior al 10%. Considerando una eficiencia faradaica de 100%, la eficiencia STH puede ser escrita como:

$$\eta_{STH} = \frac{E_{redox} J_{foto}}{P_{sol}}$$

, donde J_{foto} es la fotocorriente generada, E_{redox} es el potencial correspondiente a

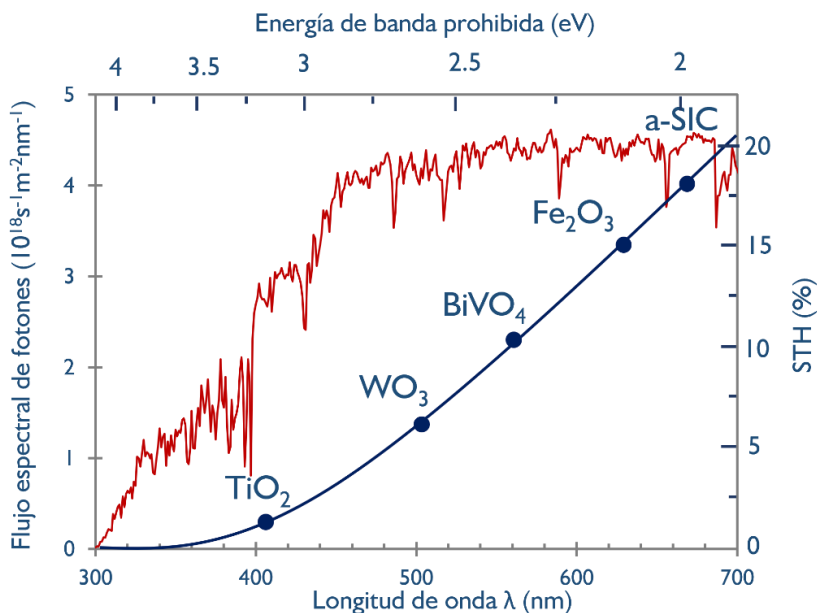
la energía libre de Gibbs y P_{sol} es la energía incidente total proveniente del sol. De este modo, para tener una STH del 10%, se debe generar una fotocorriente de 8.1 mA/cm² con un espectro de AM 1.5 (Miller and Rocheleau 2002). Sin embargo, la fotocorriente máxima sin el CPC fue de 1.75 mA/cm², 4.6 veces menor a la planteada por el DOE. Esto se debe a que el material semiconductor empleado (*2.5% at S, N TiO₂*) tiene una banda prohibida de 2.88 eV, por lo que, solo el 9% de la radiación emitida por el sol tiene la energía necesaria para generar el par electrón – hueco. La selección del material semiconductor resulta crucial para la efectiva implementación del proceso fotoelectroquímico en la descontaminación de aguas de producción y la producción simultánea de

hidrógeno. Los óxidos metálicos tales como Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Trióxido de Tungsteno (WO_3) y Vanadato de Bismuto (BiVO_4) han tomado un particular interés para ser usados como electrodos debido a su estabilidad química en soluciones acuosas, abundancia, bajo costo y baja energía de banda prohibida (Ahmed and Dincer 2019).

En la Figura 32 se muestra la eficiencia STH para diferentes óxidos metálicos en función de la longitud de onda y la energía de banda prohibida (Swaaij 2012). Como se observa, el (BiVO_4), ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el (a-SiC) presentan las STH superiores debido a su valor de banda prohibida (< 2.5 eV). Sin embargo, estos materiales presentan altos niveles de recombinación electrónica lo cual implica que se debe hacer modificaciones en su estructura (Swaaij 2012). Un ejemplo, es la inclusión de un catalizador como el Fosfato de Cobalto ($\text{Co}(\text{PO}_4)_2$) en la superficie del (BiVO_4) por medio de un dopado gradual. Con esto se mejora la eficiencia catalítica en el proceso fotoelectroquímico (Sharp et al. 2017).

Figura 32

Eficiencia STH y flujo de fotones en función de la longitud de onda y la energía de banda prohibida para diferentes óxidos metálicos. Adaptado de (Swaaij 2012)



Entre otros semiconductores que cumplen estos requerimientos son las hetero estructuras de $\text{TiO}_2-\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$, las hetero uniones binarias de $\text{WO}_3/\text{MoeBiVO}_4$ y las hetero uniones terciarias de $\text{WO}_3/\text{MoeBiVO}_4/\text{Co-Pi}$ (Ahmed and Dincer 2019).

Con esta investigación se obtuvo un modelo robusto en el cual se considera los fenómenos de absorción y dispersión de fotones junto con los procesos de recombinación. Esto puede ser aplicado para predecir la fotocorriente generada con diferentes materiales semiconductores para establecer cuál es el más adecuado para el proceso de oxidación y producción simultánea de hidrógeno. Además, con el diseño e incorporación de un colector parabólico compuesto (CPC) se puede aumentar considerablemente la fotocorriente generada.

6. Conclusiones

A continuación, se presenta las conclusiones obtenidas en la investigación de acuerdo con la pregunta de investigación y los objetivos planteados. De igual manera, se mostrarán los hallazgos clave de la investigación y su respectiva contribución al conocimiento.

El modelo de simulación y las mediciones experimentales permitieron establecer que las sustancias presentes en el agua de producción de los campos petroleros absorben y dispersan los fotones recibidos, con mayor influencia en la dispersión, provocando que la energía incidente disminuya en un 60% a lo largo del reactor.

A partir de los datos experimentales obtenidos con iluminación artificial en estudios anteriores se validó el modelo de Gartner-Butler, Gartner-Butler modificado y el modelo completo (fotocorriente + absorción y dispersión de fotones). El modelo completo tuvo el mejor ajuste a los datos experimentales con un coeficiente de determinación de 0.954 en comparación al modelo de Gartner-Butler ($R^2=0.842$) y Gartner-Butler modificado ($R^2=0.916$). Esto demuestra que es fundamental considerar la absorción y dispersión de fotones dado que, si estos fenómenos son ignorados, el modelo de fotocorriente puede conllevar a resultados que no corresponden a la realidad. Por lo tanto, este modelo puede ser aplicado para predecir la fotocorriente que se generaría con el uso de cualquier fuente de radiación (e.g., la energía solar) y diferentes tipos de materiales.

La magnitud de fotocorriente media que se generaría con el uso de energía solar para el 21 de marzo en Piedecuesta, Santander fue de 1.72 mA/cm^2 , 3.2 veces más de la obtenida con la lámpara de halogenuros metálicos de 150 W (Philips MHN-TD 150/842 Rx7s). Esta predicción se hizo con el uso del modelo completo ya que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales.

La superficie del reactor fotoelectroquímico no recibe uniformemente la radiación directa lo cual causa que parte de la superficie del fotoánodo solo le llegue la radiación atenuada. Por consiguiente, para hacer que la distribución de energía radiante dentro del reactor sea más homogénea, se acopló un colector parabólico compuesto (CPC) para iluminar las zonas a las que no le llega la radiación directa. La intensidad de radiación reflejada depende de la reflectividad del CPC. Por lo tanto, se obtuvo un aumento de fotocorriente del 50%, 61% y 72% para reflectividades de 0.7, 0.8 y 0.9, respectivamente.

Referencias

- Ahmed, M. and Dincer, I. 2019. A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(5), pp. 2474–2507. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.037.
- Bedoya-Lora, F.E., Hankin, A. and Kelsall, G.H. 2017. En route to a unified model for photoelectrochemical reactor optimisation. i - Photocurrent and H₂ yield predictions. *Journal of Materials Chemistry A* 5(43), pp. 22683–22696. doi: 10.1039/c7ta05125e.
- Butler, M.A. 1977. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₂. *Journal of Applied Physics* 48(5), pp. 1914–1920. doi: 10.1063/1.323948.
- C. Gueymard 1995. SMARTS, A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine: Algorithms and Performance Assessment.
- C. Gueymard 2001. Parameterized Transmittance Model for Direct Beam and Circumsolar Spectral Irradiance. *Sol Energy* 71, pp. 325–346.
- Cabrera, M.I., Alfano, O.M. and Cassano, A.E. 1996. *Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water*. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- Cardozo Gualdrón, J.C. 2016. Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante Shell Enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible., p. 167.
- Colina Márquez, J.A., Lópezvásquez, A.F. and Machucamartínez, F. 2010. Modeling of direct solar radiation in a compound parabolic collector (cpc) with the ray tracing technique. 77

- Duffie, J.A. and Beckman, W.A. 2013. *Solar engineering of thermal processes*. Wiley.
- Espinosa-Rojas, Sneidy Sthefanie; Monsalve-Osorio, M.Tatiana. 2015. *Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo*. Universidad Industrial de Santander.
- Eugene Hecht 2002. *Optics*. 4th ed.
- García-Manzano, Tania Isabel; Gómez-Calderón, J.Rubén. 2018. *Efecto de los electrodos tipo malla en la hidrodinámica de un reactor fotoelectroquímico tubular mediante dinámica de fluidos computacional*. Universidad Industrial de Santander.
- Gartner, W. 2012. *Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors*.
- Gueymard, C. 1995. SMARTS, A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine: Algorithms and Performance Assessment.
- Gueymard, C. 2001. Parameterized Transmittance Model for Direct Beam and Circumsolar Spectral Irradiance. *Solar Energy* 71(5), pp. 325–346.
- Guo, Z. 2017. Daily Variation Law of Solar Radiation Flux Density Incident on the Horizontal Surface. doi: 10.4172/2157-7617.1000412.
- Hankin, A., Bedoya-Lora, F.E., Ong, C.K., Alexander, J.C., Petter, F. and Kelsall, G.H. 2017. From millimetres to metres: The critical role of current density distributions in photo-electrochemical reactor design. *Energy and Environmental Science* 10(1), pp. 346–360. doi: 10.1039/c6ee03036j.

Jaramillo, M., Pedraza, J. and Niño, M. 2019. *Modelado de un reactor fotoelectroquímico tubular, basado en fenómenos interfaciales y de transporte, para el tratamiento de agua de producción proveniente de recobro químico*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Jaramillo-Gutiérrez, M.I., Carreño-Lizcano, M.I., Ruiz-Lizarazo, J.O., Pedraza-Avella, J.A., Rivero, E.P. and Cruz-Díaz, M.R. 2020a. Design, mathematical modelling, and numerical simulation of a novel tubular photoelectrochemical reactor and experimental validation by residence time distribution and mass transfer coefficients. *Chemical Engineering Journal* 386. doi: 10.1016/j.cej.2019.123895.

Jaramillo-Gutiérrez, M.I., Carreño-Lizcano, M.I., Ruiz-Lizarazo, J.O., Pedraza-Avella, J.A., Rivero, E.P. and Cruz-Díaz, M.R. 2020b. Design, mathematical modelling, and numerical simulation of a novel tubular photoelectrochemical reactor and experimental validation by residence time distribution and mass transfer coefficients. *Chemical Engineering Journal* 386(June 2019), p. 123895. doi: 10.1016/j.cej.2019.123895.

Jaramillo-Gutiérrez, M.I., Velasco-Rueda, J.S. and Pedraza-Avella, J.A. 2021. Kinetic Approach by Photocurrent Measurements to the Photoelectrocatalytic Oxidation of an Anionic Surfactant Using an S,N-TiO₂/Ti Electrode: Distinguishing Between Direct and Indirect Mechanisms. *Topics in Catalysis* 64(1–2), pp. 26–35. doi: 10.1007/s11244-020-01404-x.

Jenny Schneider, D.B. 2016. *Jenny Schneider Photocatalysis Fundamentals and Perspectives*. doi: 10.1039/9781782622130-FP007.

Laitón-Rozo, Nohelio Eduardo; Puentes-Correa, L.Silvana. 2015. *Evaluación de la degradación fotocatalítica de un surfactante aniónico presente en el agua de producción de petróleo*. Universidad Industrial de Santander.

- Landi, S., Segundo, I.R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J. and Tavares, C.J. 2022. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications* 341. doi: 10.1016/j.ssc.2021.114573.
- Makula, P., Pacia, M. and Macyk, W. 2018. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* 9(23), pp. 6814–6817. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- Miller, E. and Rocheleau, R. 2002. *Photoelectrochemical production of hydrogen*.
- Rodríguez, S.M. et al. 2004. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy* 77(5), pp. 513–524. doi: 10.1016/j.solener.2004.03.020.
- Ropero-Vega, J.L., Pedraza-Avella, J.A. and Niño-Gómez, M.E. 2015. Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi-Nb-M-O (M = Al, Fe, Ga, In) as photoanodes. *Catalysis Today* 252, pp. 150–156. doi: 10.1016/j.cattod.2014.11.007.
- Ropero-Vega, J.L., Rosas-Barrera, K.L., Pedraza-Avella, J.A., Laverde-Cataño, D.A., Pedraza-Rosas, J.E. and Niño-Gómez, M.E. 2010. Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 174(1–3), pp. 196–199. doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.019.
- Ruiz, J. 2020. *Simulación del efecto de las propiedades fotoelectroquímicas del material anódico sobre la distribución de densidad de corriente en un reactor tubular de flujo continuo*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Ruiz–Lizarazo, Jeferson O; Sanabria-Mejia, L.Andrea. 2016. *Estudio Hidrodinámico de un Reactor Fotoelectroquímico Tubular Mediante Dinámica de Fluidos Computacional*. Universidad Industrial de Santander.

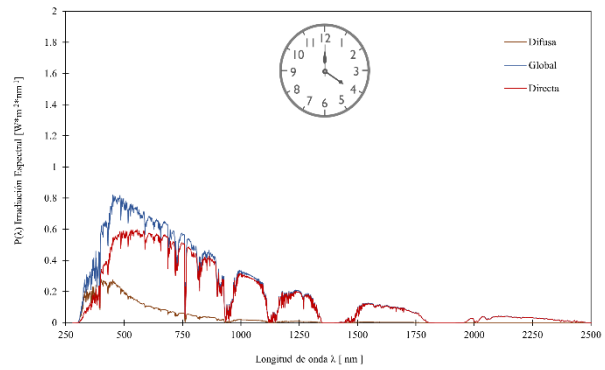
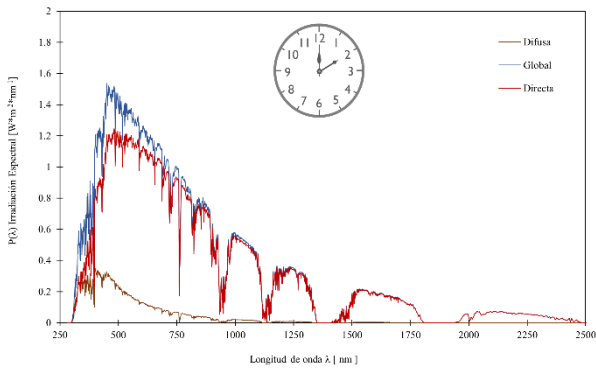
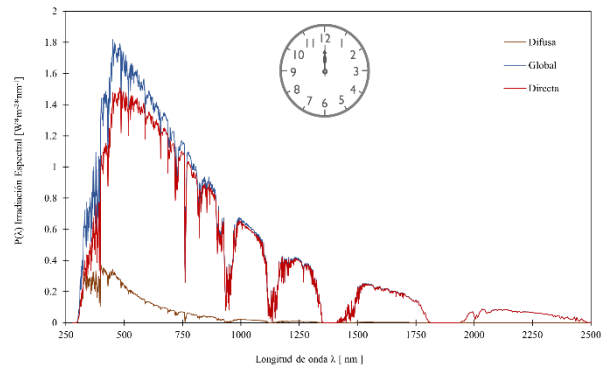
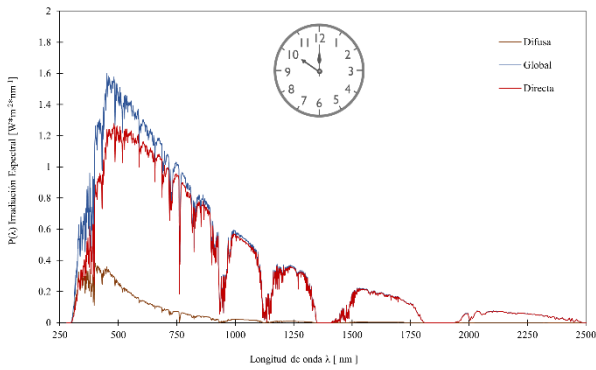
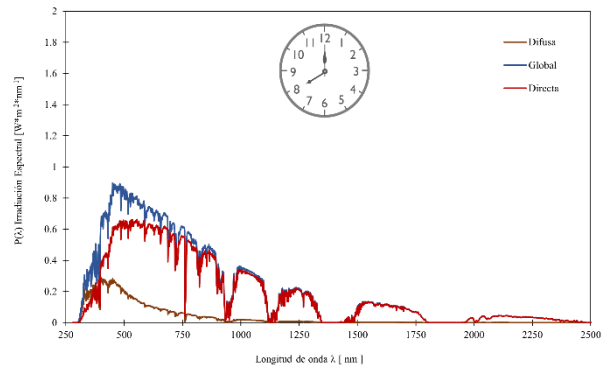
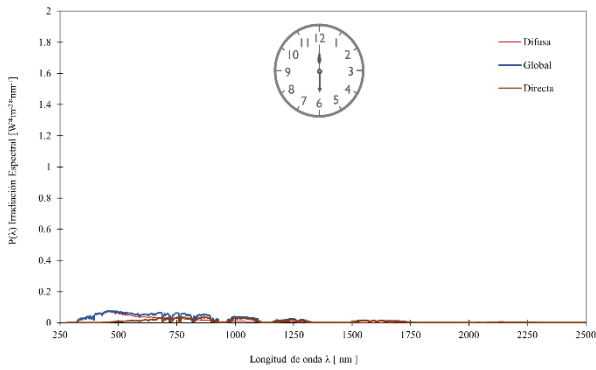
Ruiz–Lizarazo, J.O. 2020. *Simulación del efecto de las propiedades fotoelectroquímicas del material anódico sobre la distribución de densidad de corriente en un reactor tubular de flujo continuo*. Universidad Industrial de Santander.

Sharp, I.D., Cooper, J.K., Toma, F.M. and Buonsanti, R. 2017. Bismuth Vanadate as a Platform for Accelerating Discovery and Development of Complex Transition-Metal Oxide Photoanodes. *ACS Energy Letters* 2(1), pp. 139–150. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00586.

Swaij, van 2012. *Solar energy The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*.

Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A. 1966. *J. TAUC et al. : Optical Properties and Electronic Structure of Ge Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*.

Apéndice A. Irradiación espectral a diferentes horas del día el 21 de marzo de 2022 para la ciudad de Piedecuesta, Santander



Apéndice B. Parámetros utilizados para el código SMARTS295

Parámetro	Valor
Ciudad	Piedecuesta
Día	21
Mes	Marzo
Año	2022
Latitud	6.98 °N
Longitud	73.08 °O
Altitud	1,005 [m]
Altura sobre el suelo	0 [m]
Temperatura sobre el suelo	23°C
Humedad relativa promedio	86%
Vapor de agua	De la atmósfera de referencia y la altitud
Inclinación	0°
Concentración de CO ₂	386 ppm
Columna de ozono	0.254 [atm-cm]
Espectro extraterrestial	Gueymard 2004
Rango espectral	(280 – 2500) nm
Output	Irradiación global horizontal

Apéndice C. Parámetros utilizados para el modelo de fotocorriente

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad	Referencia
Constante de Boltzmann	k	1.3806×10^{-23}	J/K	-
Constante de Planck	h	6.626×10^{-34}	Js	-
Carga electrónica	q	1.6022×10^{-19}	C	-
Velocidad de la luz en el vacío	c	3.00×10^8	m/s	-
Permitividad en el vacío	ϵ_0	8.85×10^{-12}	F/m	-
Permitividad relativa	ϵ_r	38	1	Jaramillo et al. 2019
Energía de banda prohibida	E_g	2.88	eV	Este trabajo
Longitud de onda de banda prohibida	λ	430	nm	Este trabajo
Flujo de fotones	Φ	8.9×10^{20}	Fotones $m^{-2}s^{-1}$	Este trabajo
Temperatura	T	298.15	K	Este trabajo
Constante de recombinación	A	5.2×10^{-3}	1	(Ruiz, 2020)
Constante de recombinación	B	5.55	1/V	(Ruiz, 2020)
Potencial de banda plana	U_{FB}	-0.76	V vs SHE	Jaramillo et al. 2019
Densidad de portadores de carga	$n_{e,s}$	2.91×10^{-19}	$1/cm^3$	Jaramillo et al. 2019
Coefficiente de extinción específico	β^*	0.160	m^2/g	Este trabajo
Coefficiente de scattering específico	σ^*	0.129	m^2/g	Este trabajo
Coefficiente de absorción específico	κ^*	0.031	m^2/g	Este trabajo

Apéndice D. Derivación de la ecuación de Gärtner–Butler

De acuerdo con los lineamientos de Gärtner la generación de los pares electrón hueco están dados por:

$$g(x) = \phi_0 \alpha \exp(-\alpha x)$$

Siendo ϕ_0 el flujo de fotones, α el coeficiente de absorción óptico y x es la distancia dentro del semiconductor. De acuerdo con Butler, la fotocorriente total generada proviene de dos partes. La primera es la fotocorriente que se genera en la zona de agotamiento y la segunda la generada por la difusión de los portadores de carga en el bulk del semiconductor. Butler determinó que, para semiconductores con energía de banda prohibida alta, la fotocorriente generada por la difusión en el bulk puede ser despreciada. Por lo tanto, la fotocorriente total que se genera en la zona de agotamiento esta dada por:

$$j_{foto} = q \int_0^W g(x) dx$$

Siendo q la carga del electrón y W la longitud de la zona de agotamiento. La fotocorriente obtenida con la solución de la integral está dada por:

$$j_{foto} = q\phi_0[1 - \exp(-\alpha W)]$$

El grosor de la zona de agotamiento (W) se puede expresar como:

$$W = 2W_{D,eff} \left[\frac{e(U_a - U_{FB})}{k_B T} - 1 \right]^{0.5}$$

Donde $W_{D,eff}$ se define como la longitud efectiva de difusión y se expresa así:

$$W_{D,eff} = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2n_0 e^2} \right]^{-0.5}$$

Reemplazando el valor de $W_{D,eff}$ y W en la fotocorriente total y haciendo la expansión de la exponencial asumiendo que $\alpha W \ll 1$, se tiene que:

$$j_{foto} = \left(\frac{2q\phi_0^2 \alpha_\lambda^2 \epsilon_0 \epsilon_R}{n_0} \right)^{1/2} (U_a - U_{FB})^{1/2}$$

Debido a que los fotones incidentes tienen diferentes longitudes de onda, es necesario considerar el coeficiente de absorción óptico espectral (α_λ) y el flujo de fotones espectrales ($\phi_{0,\lambda}$). La sumatoria del producto entre estos dos términos corresponde a la cantidad de fotones absorbidos.

$$j_{foto} = \left(\frac{2q(\sum_\lambda \phi_{0,\lambda} \alpha_\lambda)^2 \epsilon_0 \epsilon_R}{n_0} \right)^{1/2} (U_a - U_{FB})^{1/2}$$

Apéndice E. Desarrollo del modelo de simulación de campo radiante

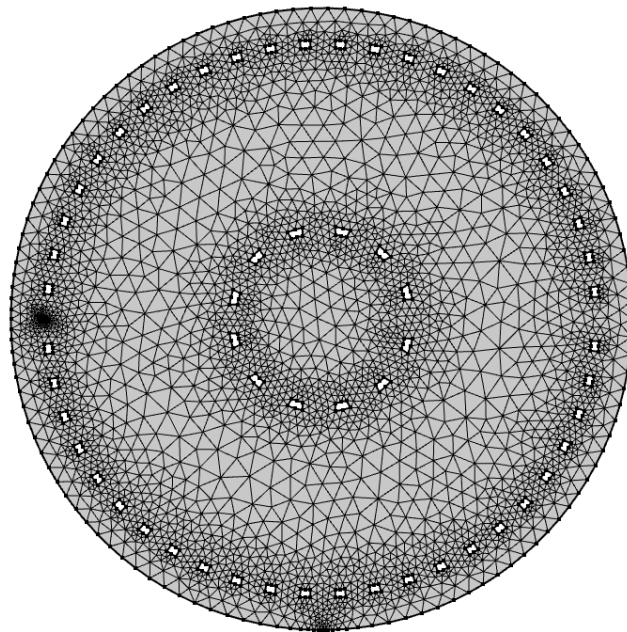
El modelo de simulación se desarrolló con el uso de COMSOL Multiphysics 5.6 ®. El equipo que se utilizò fue un LENOVO Think Station el cual cuenta con un procesador Intel Xeon W-2123 CP @ 3.60 GHz y una memoria RAM de 128 GB. Este computador se encuentra ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará dentro de las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente (GIMBA).

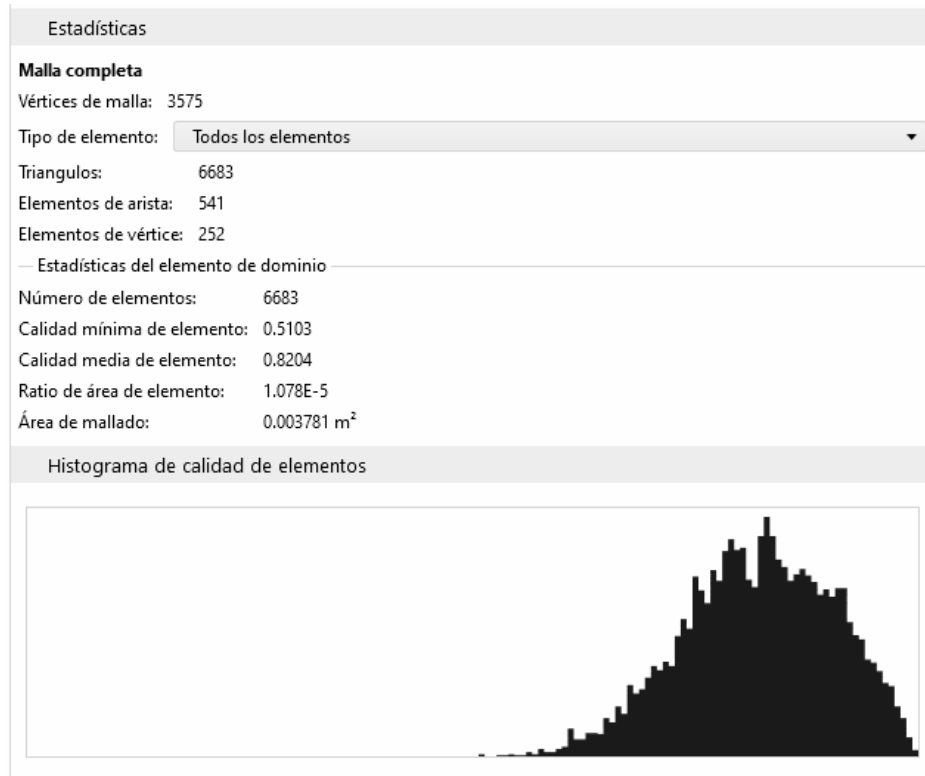
El procedimiento que se siguió fue el siguiente: se abrió COMSOL Multiphysics 5.6 y se seleccionó el asistente de modelo, geometría 2D. En el módulo de transferencia de calor se

seleccionó el módulo de radiación y se trabajó con radiación en medios de absorción-dispersión (rams) en estado estacionario. La geometría fue importada utilizando la sección de geometría.

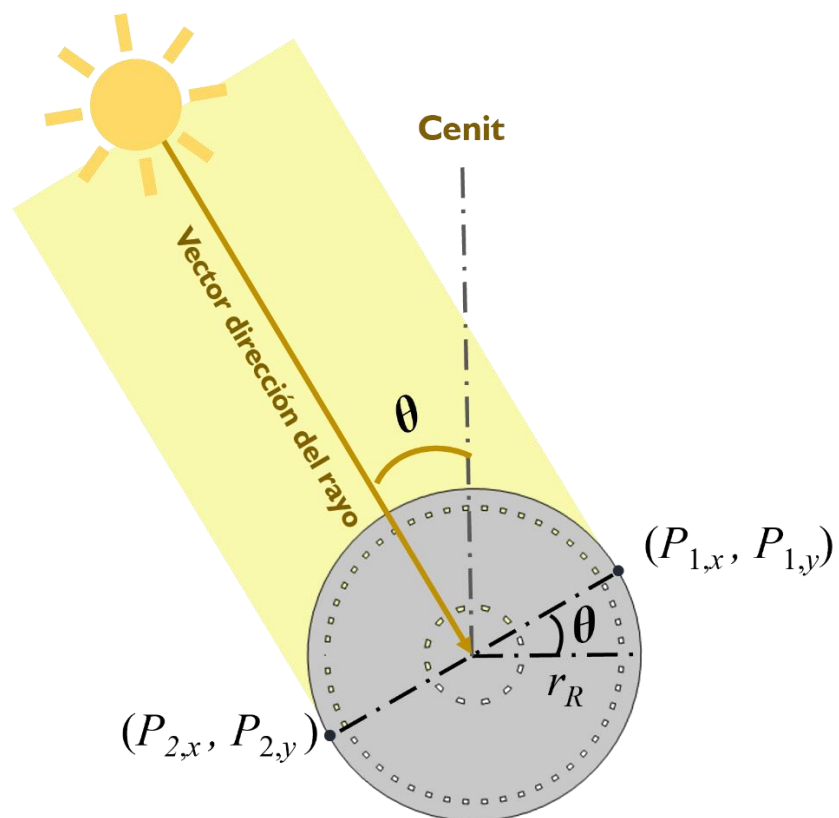
Se seleccionó el método de las ordenadas discretas con un método de S8 (40 direcciones) y discretización lineal. En el medio absorbente y dispersivo, se ingresó los datos de coeficiente de absorción y dispersión específicos de las aguas de producción junto con la temperatura del fluido. La intensidad incidente fue la calculada por medio del código SMARTS295.

El mallado se realizó de manera automática dependiendo de la física seleccionada. Se obtuvo un total de 6507 triángulos de los cuales los que están más cerca a la malla son más finos. La calidad media de los elementos de mallado fue de 0.8149.





Para realizar el estudio de campo radiante se ingresó el modelo de Gauss como entrada de la radiación incidente. Para determinar la variación de la superficie del reactor a la cual le llega la radiación directa, se dividió la geometría con dos puntos que varían en función del ángulo de incidencia solar (θ) y el radio del reactor (r_R). El estudio a diferentes ángulos de incidencia se realizó con un barrido paramétrico que va desde -90° a 90° .



Estos puntos se determinan así:

$$P_{1,x}(\theta) = r_R \cos(\theta), \quad P_{1,y}(\theta) = r_R \sin(\theta)$$

$$P_{2,x}(\theta) = r_R \cos(\pi + \theta), \quad P_{2,y}(\theta) = r_R \sin(\pi + \theta)$$

Apéndice F. Desarrollo del modelo de simulación de trazado de rayos en el CPC

El estudio de trazado de rayos se realizó con el mismo ordenado que se utilizó para estudiar la distribución de campo radiante. Se implementó el módulo de óptica y se seleccionó la óptica geométrica que se encuentra en el módulo de óptica de rayos. Se realizó un estudio de rayos el cual se utiliza para calcular las trayectorias de los rayos. Los pasos de tiempo tomados por el solucionador se pueden especificar directamente o especificando un conjunto de longitudes de ruta y una velocidad de grupo característica.

Se importó la geometría en dos dimensiones que corresponde a la sección transversal del reactor fotoelectroquímico. Se asumió una reflexión especular y se tomó una reflectividad de 0.8. El estudio de trazado de rayos a diferentes horas del día se realizó por medio de una relación geométrica entre el ángulo de incidencia de la fuente de radiación (sol) y el reactor fotoelectroquímico. Se liberó un total de 150 rayos.

