

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA
FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**NATHALIA MERCEDES GÓMEZ COBOS
JOSE LUIS HERNANDEZ PARRA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN BIOHIDROMETALÚRGICA
FACULTAD FISICOQUIMICAS
INGENERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA
FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**NATHALIA MERCEDES GÓMEZ COBOS
JOSE LUIS HERNANDEZ PARRA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico**

Directores

**Dr. DIONISIO LAVERDE CATANO
M.Sc. JULIO ANDRES PEDRAZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN BIOHIDROMETALÚRGICA
FACULTAD FISICOQUIMICAS
INGENERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida y brindarme la oportunidad de lograr una de
mis metas.

A mis padres por su amor, comprensión y apoyo incondicional, quienes
son un gran ejemplo de compromiso y perseverancia.

A mi hermana Tatis por su cariño, confianza y complicidad.

A mi tío Juver, abuelos y demás familiares por el amor y apoyo.

A mis amigos porque han sido parte de mi, su amistad desinteresada
han hecho de mi vida aún más agradable.

Nathalia Mercedes Gómez Cobos.

DEDICATORIA

A *Dios* por darme la fortaleza espiritual día a día durante
todos estos años.

A mis *Padres y Hermanos*, por darme todo su amor, respaldo,
compañía, apoyo moral y económico durante todo el
transcurso de mi carrera.

A mi tía *Carmenza*, por su apoyo en el inicio de mi carrera.

A mis *Amigos*, porque todos ustedes han sido parte de mi vida. Su
compañía y amistad han hecho de estos años una experiencia más
agradable.

A *Erika* por brindarme su amor y comprensión, por aguantarme.

Jose Luis Hernandez P.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias a la financiación de COLCIENCIAS, en el marco del proyecto 8322 “Evaluación de películas semiconductoras de Bi_2MnBO_7 (M = Al, Ga, In) preparados por sol-gel, en la producción fotoasistida de hidrógeno a partir de agua”.

La Universidad Industrial de Santander, especialmente a la facultad de Ingeniería Química, por su excelente formación académica y humana.

El Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgica y Ambiente (GIMBA); de forma muy especial a Julio Andrés Pedraza, profesor Dionisio Laverde, profesor Julio Elías Pedraza, profesora Elcy María Cordoba, por sus aportes realizados durante el desarrollo del proyecto, su dirección y apoyo.

A los estudiantes de maestría Prospero Acevedo Peña, Kevin Leandro Rosas y Nancy Díaz.

A Guillermo, Eduardo y Wilson, laboratoristas de Ingeniería Química de la UIS. Ambrosio Carrillo y Javier, laboratoristas de Ingeniería Metalurgia de la UIS.

A todas aquellas personas que de una u otra forma, ayudaron o contribuyeron en la realización de este proyecto, hacemos extensiva nuestra más sincera gratitud.

CONTENIDO

INTRODUCCION	17
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
1.1.DISEÑO DE LA CELDA	20
1.2 MONTAJE Y ADECUACION DE LA CELDA	21
1.3 PRUEBAS PRELIMINARES	22
1.3.1. La membrana	22
1.3.2. Área de contacto electrodo/electrolito	23
1.4. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS	23
1.5. EVALUACION DEL ELECTROLITO	26
1.6. ADECUACION DEL SISTEMA PARA MEDIR EL H ₂	27
1.7. ELECTROLISIS FOTOASISTIDA	27
1.7.1. Efecto del área de iluminación	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	28
2.1. DISEÑO, MONTAJE Y ADECUACIÓN DE LA CELDA	28
2.2. SELECCIÓN DEL MEDIO PARA ELECTROLISIS FOTOASISTIDA	28
2.3. EFECTO DE LA MEMBRANA	29
2.4. EFECTO DEL AREA DE CONTACTO ELECTRODO/ELECTROLITO	30
2.5. PREPACION DE LAS PELICULAS	30
2.6. CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS	32
2.6.1. Evaluación de la fotoactividad de la película	33
2.6.2. Gravimetría	33
2.6.3. Microscopia Óptica	34
2.6.4. Difracción de Rayos X	34
2.7. EVALUACION DEL ELECTROLITO	36
2.7.1. ADICION DE LOS AGENTES DE SACRIFICIO(NaCN/KCN)	38
2.7.2. Efecto de las sales (NaCl y KCl)	39
2.8. CUANTIFICACION DEL HIDROGENO	40
2.9. EVALUACION DE LA ELECTROLISIS FOTOASISTIDA	41
2.10.EFECTO DEL AREA DE ILUMINACION	44
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45

BIBLIOGRAFIA	47
ANEXOS	51
ANEXO A. COMPONENTES DE UNA CELDA FOTOELECTROQUIMICA	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bandas de energía de un proceso fotocatalítico sobre el TiO_2 .	19
Figura 2. Diagrama de flujo del desarrollo experimental	20
Figura 3. Esquema de la celda del fotoreactor	21
Figura 4. Adecuación del vidrio	24
Figura 6. Microscopia Óptica película TiO_2 (15%)	34
Figura 7. Difractograma De Rayos X Para el TiO_2 Degussa P25.	35
Figura 8. Difractograma De Rayos X Para el TiO_2 Degussa P25 Depositado Sobre Vidrio ITO Por El Método Doctor Blade.	35
Figura 9: Conductividad de los electrolitos	37
Figura 10. Voltaje al cual se produce el hidrógeno	37
Figura 11. Comportamiento electrolito KOH (0.25M)+KCN	39
Figura 12. Efecto del KCL	39
Figura 13. Efecto del NaCL	40
Figura 14. Curva de calibración para el tubo en u	41
Figura 15. Efecto del agente de sacrificio y de la sal	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. pruebas realizadas para la síntesis de las películas	24
Tabla 2. Técnicas empleadas en la caracterización de las películas	26
Tabla 3. Procedimiento empleado para la evaluación del electrolito	27
Tabla 4. Efecto de la membrana	29
Tabla 5. Efecto del área de contacto electrodo electrolito	30
Tabla 6. Resultados obtenidos en la preparación de las películas.	31
Tabla 7. Cantidad de TiO ₂ depositada y espesor de las películas preparadas	33
Tabla 8. Efecto del NaCN	38
Tabla 9. Producción de Hidrógeno (mL).	41
Tabla 10. Resultados de la electrolisis fotoasistida	42

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. COMPONENTES DE UNA CELDA FOTOELECTROQUIMICA	51
--	----

RESUMEN

TITULO: DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO*

AUTORES: HERNANDEZ PARRA Jose Luis & GOMEZ COBOS Nathalia Mercedes **

PALABRAS CLAVE: Fotelectrolisis, electrolito, Dióxido de Titanio, Agentes de sacrificio, hidrogeno, celda fotoelectroquímicas.

DESCRIPCION.

Este trabajo cuenta con una revisión de los conceptos básicos de electrolisis y fotoelectrólisis así como de los fundamentos teóricos y científicos de materiales semiconductores usados durante el desarrollo del proyecto.

El principal objetivo de este proyecto es el diseño y evaluación de la celda fotoelectroquímica para la producción del hidrógeno; para llevar a cabo este trabajo se desarrolló en dos fases, en la primera, se analizó las principales características y aspectos necesarios para el diseño y posterior construcción de la celda, seguidamente se realizó la adecuación del sistema. De manera similar se llevo a cabo la segunda fase, que consistió en la evaluación de la celda, para lo cual se elaboraron películas de TiO_2 sobre vidrio semiconductor (ITO) mediante la técnica del Doctor Blade, se realizó la caracterización de la película mediante las técnicas de Gravimetría, XRD, y microcopia óptica; además, la realización e implementación del diseño de un sistema para determinar la cantidad de hidrógeno producido en el fotoreactor. Se llevo a cabo la evaluación del efecto de las variables significativas del proceso como son: La concentración y la conductividad del electrolito, así como el efecto de la presencia de agente de sacrificio.

Se presentará en él, un resumen de los fundamentos teóricos-científicos, así como el desarrollo y la comprobación de los resultados obtenidos; destacando la eficiencia de la celda en la producción de hidrógeno.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías Físicomecánicas, Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Dionisio Laverde Cataño. M, Sc Julio Andrés Pedraza

ABSTRACT

TITLE: DESIGN, BUILDING AND EVALUATION OF A PHOTOELECTROCHEMICAL CELL FOR HYDROGEN PRODUCTION*

AUTHORS: HERNANDEZ PARRA Jose Luis & GOMEZ COBOS Nathalia Mercedes**

KEYWORDS: Photo-electrolysis, Electrolyte, Titan Dioxide, Sacrifice Agent, Hydrogen, Photo-electrochemical Cell

DESCRIPTION.

This work counts on a revision of the basic concepts of electrolysis and photo-electrolysis as well as of the theoretical and scientific foundations of used semi-conducting materials during the development of the project.

The main objective of this project is the design and evaluation of the photo-electrochemical cell for hydrogen production; in order to carry out the work two phases were developed, in first, analyzed the main characteristics and necessary aspects for the design and later construction of the cell, then we realized the adjustment of the system. In a similar way, we had carried out the second phase, that consisted of the evaluation of the cell, for which films of TiO₂ were elaborated on semi-conducting glass (ITO) by means of the technique of Doctor Blade, We had realized the characterization of the film by means of the Gravimetric techniques, XRD, and optical microcopy; in addition, the accomplishment and implementation of the design of a system to determine the amount of hydrogen produced in the photo-reactor. We had carried out the evaluation of the effect the significant variables of the process the concentration and the conductivity of the electrolyte, as well as the effect of the presence of sacrifice agent.

In it appear a summary of the foundations theoretical-scientists, as well as the development and the verification of the obtained results; emphasizing the efficiency of the cell in the hydrogen production

* Work degree.

** Fisicomecanicas Faculty of Engineering, School of Chemical Engineering. Directors: Drs. Dionisio Laverde Cataño. M, Sc Julio Andrés Pedraza

INTRODUCCION

La utilización del hidrógeno, el elemento más abundante en el Universo, es ilimitada. Es el más simple de los elementos químicos; se estima que el 90% del universo visible está compuesto de hidrógeno. En combinación con otros elementos se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra^[1], en donde el compuesto más abundante e importante del hidrógeno es el agua. Este elemento, aunque es relativamente inactivo a temperatura ambiente, reacciona con casi todos los elementos a altas temperaturas, entre ellos el oxígeno cuya reacción es muy violenta ^[2].

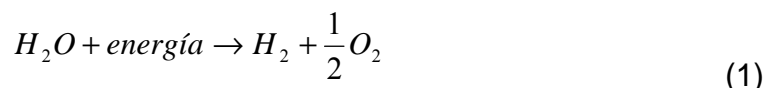
Existen diferentes formas de producción de hidrógeno:

- ✓ **Electrólisis del agua:** Es en principio lo contrario a una pila de combustible. A partir de agua y electricidad se obtiene hidrógeno y oxígeno.
- ✓ **Reformado de hidrocarburos con vapor de agua:** La materia prima, a elevada temperatura y presión moderada, se mezcla con vapor de agua y se hace pasar a través de un lecho de catalizador.
- ✓ **Descomposición térmica directa:** A temperatura alta, 2500°C, el agua se descompone en H₂ y O₂. Pueden utilizarse concentradores solares como fuente suministradora de calor.

Por otra parte, la descomposición electroquímica del agua o electrólisis se usa extensivamente para la producción industrial de grandes volúmenes de hidrógeno; La electrólisis es un proceso que tiene lugar cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos y ocurre una reacción redox. La diferencia de potencial aplicada a los electrodos depende del electrolito y del material que constituye los electrodos ^[4]. En algunas electrólisis, si el valor de la diferencia de potencial aplicada es tan sólo ligeramente mayor que el calculado teóricamente, la reacción es lenta o no se produce, por lo que resulta necesario aumentar el potencial aplicado. Este fenómeno se da cuando en

alguno de los electrodos se produce algún desprendimiento de gas; el potencial añadido en exceso se denomina potencial de sobretensión.

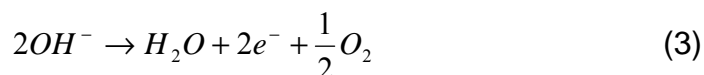
En el caso de la electrolisis del agua, el electrolito, que es generalmente una sal iónica, no se descompone si no que lo hace el solvente, o sea el agua. En el caso de electrolitos alcalinos la reacción se representa por: ^[5];



donde por reducción catódica (captura de electrones) de las moléculas de agua se forman iones hidroxilos OH^- cargados negativamente y se desprende hidrógeno.

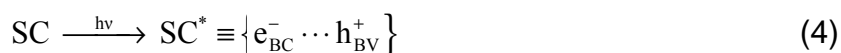


y por oxidación anódica (cesión de electrones) los iones hidroxilo pasan a moléculas de agua y oxígeno:



El rompimiento fotoinducido del agua (electrólisis fotoasistida del agua) constituye una de las alternativas más promisorias para la producción de hidrógeno. Éste fue descubierto por Fujishima y Honda en 1972^[6], quienes observaron que el agua podía disociarse usando un electrodo de TiO_2 como ánodo, el cual era iluminado (fotoánodo), y un electrodo de Pt como cátodo; y desde entonces esta reacción ha sido estudiada con gran interés en los campos de la electroquímica, la fotocatalisis y la química de los materiales.

Los procesos fotocatalíticos son posibles gracias a las propiedades semiconductoras de algunos materiales, que al ser excitados con radiación de cierta longitud de onda promueven reacciones de oxido-reducción en su superficie. Cuando un catalizador del tipo semiconductor (SC) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas ^[7]. Se produce la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción (e^-_{BC}) y fotohuecos en la banda de valencia (h^+_{BV}):

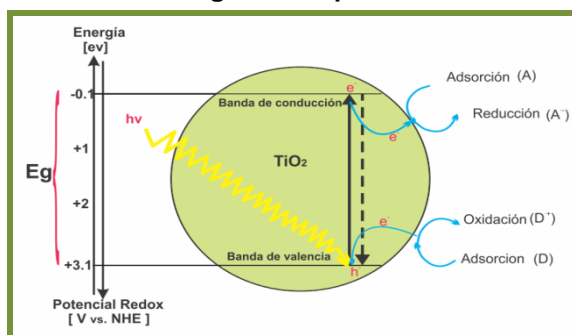


Simultáneamente, en presencia de una fase adsorbida (reactivos líquidos o gaseosos), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o desde las moléculas donoras, de acuerdo a su potencial redox de cada especie:



Finalmente, las especies generadas reaccionan entre sí para formar los productos. En la Figura 1 se puede observar de manera esquemática un proceso fotocatalítico sobre el TiO_2 , que es un semiconductor característico. [8,9]

Figura 1. Diagrama de bandas de energía de un proceso fotocatalítico sobre el TiO_2 .



Fuente. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones.

Por otra parte, cuando el fotoánodo es iluminado, una corriente de electrones fluye hacia el cátodo. La reacción de oxidación ocurre en el fotoánodo (evolución de oxígeno) y la reacción de reducción ocurre en el cátodo (evolución de hidrógeno).

Las reacciones específicas que ocurren sobre los electrodos son dependientes del electrolito. Así, en medio ácido: [11].



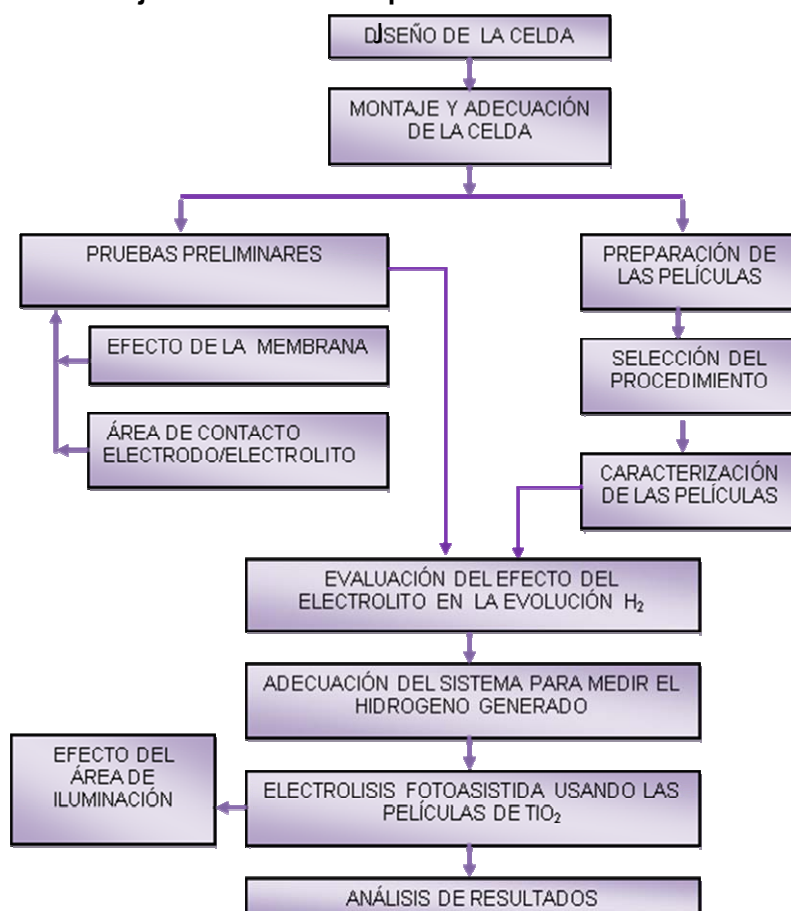
Mientras que en medio básico:



1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el diseño experimental del proyecto, incluyendo los principales parámetros tenidos en cuenta para la construcción del fotoreactor, la descripción, adecuación y la evaluación del sistema, el procedimiento utilizado para preparar las películas con las cuales se evaluó el fotoreactor, así como la evaluación del electrolito y las pruebas realizadas para la cuantificación del hidrógeno. Esto se realizó de acuerdo a la metodología presentada en el diagrama de la figura 2.

Figura 2. Diagrama de flujo del desarrollo experimental



1.1. DISEÑO DE LA CELDA

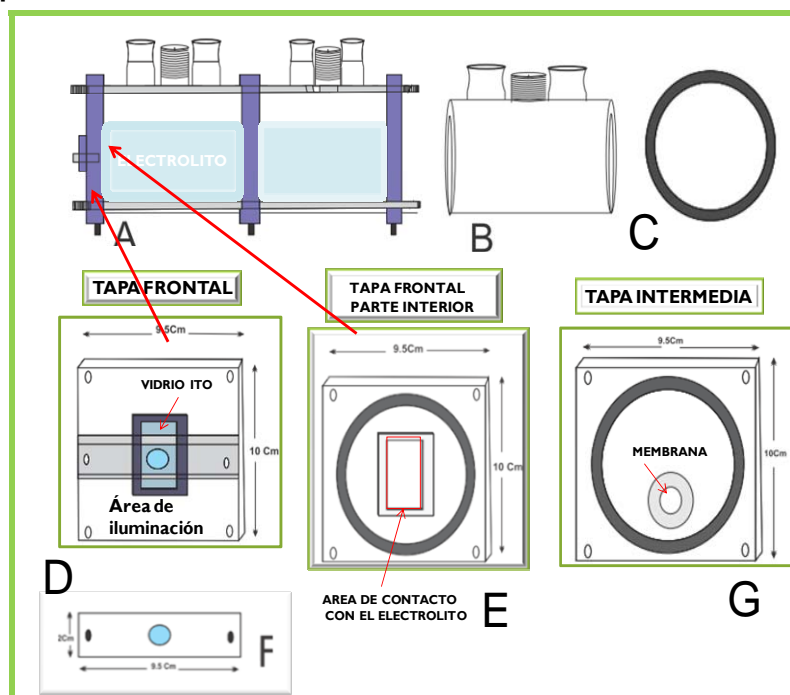
Se fabricó un fotoreactor cilíndrico en vidrio Pyrex y teflón; se implementa un sistema modular de dos compartimientos separados por una pared de teflón que hace posible desmontarlo (ver figura 3A); la tapa intermedia posee un

orificio (0.52 cm^2) donde se ubica la membrana (ver figura 3G), que tiene por propiedad permitir el intercambio de iones de un compartimiento al otro; y a su vez evita la recombinación del hidrógeno y oxígeno producto de la reacción química. La parte frontal (figura 3D) tiene un orificio acondicionado para soportar el vidrio conductor sobre el cual se deposita la película, este se sujeta mediante una lámina de teflón mas pequeña (figura 3F), la cual es ajustada con ayuda de tornillos y mariposas. El fotoreactor se diseña, además, con espacio suficiente en su parte superior para verificar la cantidad de gas, hidrógeno y oxígeno que se desprenden.

1.2 MONTAJE Y ADECUACION DE LA CELDA

Con el fin de lograr un cierre lo mas hermético posible entre sus módulos, se hacen canales en el marco de cada modulo que permiten colocar un empaque de sellamiento. Este empaque es del tipo O' ring (ver figura 3C) fabricado con caucho, que soporta gran cantidad de fluidos corrosivos y gases. Este cierre se complementa con tornillos, arandelas y mariposas que permiten dar seguridad ante posibles fugas.

Figura 3. Esquema de la celda del fotoreactor



Fuente. José Luis Hernández P. , Nathalia Mercedes Gómez C.

1.3 PRUEBAS PRELIMINARES

Teóricamente una diferencia de potencial mayor a 1.23 eV entre los electrodos catódicos y anódicos es suficiente para la descomposición electroquímica del agua en condiciones de oscuridad a presión atmosférica y temperatura ambiente; con una eficiencia de corriente del 100%.^[12,13] El exceso sobre 1.23 eV se llama sobrevoltaje. En la práctica este sobrevoltaje depende de la concentración, temperatura, composición del electrolito, de la densidad de corriente, la composición y condiciones de la superficie de los electrodos. La forma de los electrodos, la distancia entre ellos y la membrana usada para la separación del hidrógeno del oxígeno afectan la densidad de corriente y por consiguiente influyen en el valor del sobrevoltaje. Para determinar cómo influyen las variables antes mencionadas, establecer el medio de la reacción, el voltaje, y la corriente necesaria para la evolución del hidrógeno en nuestro sistema, así como comprobar el buen funcionamiento del fotoreactor, se realizaron una serie de pruebas preliminares descrita a continuación.

Inicialmente se realizaron pruebas en diferentes medios (ácido PH = 3, básico PH = 11, neutro PH = 7); a estos electrolitos se les ajustó el pH utilizando las siguientes soluciones: HCl (1 M) para medio ácido; agua pura para medio neutro y NaOH (1 M) para medio básico. Las pruebas se realizan tomando como base 350 mL de solución, la aplicación del potencial inicia en 1.2 V, y aumentando el voltaje continuamente a intervalos de 0.2 V cada 10 min. hasta llegar a un voltaje de 4 V para establecer así un rango en el cual debe producirse el hidrógeno. Se utilizó un electrodo de acero como ánodo, y un electrodo de platino como cátodo.

1.3.1. La membrana

Para evitar que durante la reacción se mezclen los gases producidos, es necesario colocar una membrana que separe los gases; pero que a su vez permita el intercambio de iones entre los electrodos. La buena conductividad de

la membrana y su espesor, que ha de ser lo menor posible, se han de complementar con una adecuada resistencia mecánica y una impermeabilidad tal que evite la mezcla de los gases producto de la electrolisis fotoasistida.

La presencia de la membrana implica una resistencia que se debe vencer y esto aumenta el voltaje necesario para realizar la descomposición del agua. El sobrevoltaje debido al uso de la membrana en la producción del hidrógeno se estableció realizando la electrolisis del agua empleando un solo compartimiento y posteriormente los dos compartimentos con y sin membrana. Para estas pruebas se emplearon las condiciones establecidas en las pruebas preliminares.

1.3.2. Área de contacto electrodo/electrolito

El valor de la intensidad de corriente medida depende de la concentración de la sustancia electroactiva, así como del área del electrodo entre otros factores. Con el propósito de determinar cómo se afecta la cantidad de corriente que pasa a través del electrolito y la cantidad de hidrógeno generado al modificar el área de contacto entre el fotoánodo y el electrolito, se realizó la electrolisis variando el área de contacto y realizando el seguimiento a los parámetros antes mencionados. Estas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de los ensayos anteriores.

1.4. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Para realizar la electrolisis fotoasistida del agua fue necesario preparar películas a partir de TiO_2 (Degussa P25) sobre vidrio conductor ITO (indium-Tin oxide), éstas fueron usadas como fotoánodo debido a que han mostrado ser de gran utilidad en la fotoelectrólisis del agua.^[14,15,16] Las películas fueron preparadas siguiendo el método del Doctor Blade.^[17,18]

Para establecer las mejores condiciones en la preparación de las películas para la electrolisis fotoasistida del agua se usaron dos planteamientos diferentes que se describen en algunos artículos publicados en revistas científicas^[17,18]. Se realizaron una serie de ensayos en los cuales se varió la cantidad de TiO_2 y el

alcohol utilizado. Los pasos que se siguieron para la preparación de las películas se describe a continuación.

- ❖ Se pesaron y midieron las cantidades de TiO_2 (Degussa P25), Metanol (aldrich), 2-Propanol (aldrich), y agua destilada para cada prueba como se indican en la tabla 1, posteriormente se mezclaron en un vaso de precipitado.

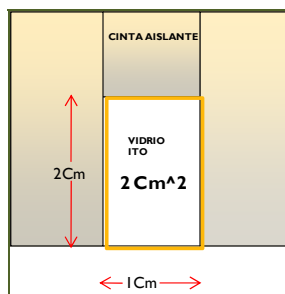
Tabla 1. pruebas realizadas para la síntesis de las películas

N PRUEBA	TiO_2 (g)	AGUA (ml)	ETANOL (ml)	2-Propanol (ml)	Concentración de TiO_2 P/P
1	0.4	0.0	2	0.0	20%
2	0.3	0.0	2,0	0.0	15%
3*	0.5	2.4	0.1	0.0	
4	<u>0.4</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>2.02</u>	<u>20%</u>
5	<u>0.3</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>2.02</u>	<u>15%</u>
6*	0.5	2.4	0.0	0.1	

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

- ❖ La suspensión se ubicó en un baño de ultrasonido (Elma E30H Elmasonic) durante 20 minutos para lograr una mayor homogenización de la solución.

Figura 4. Adecuación del vidrio



Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

- ❖ Se deposita sobre el vidrio semiconductor ITO de 2.5 x 1.5cm., previamente tratado en un baño de ultrasonido en solución con Metanol (aldrich) durante 10 minutos para limpiarlo; sobre el vidrio se colocó cinta de enmascarar con el fin de delimitar el área sobre cual se deposita la suspensión (2 cm²); como se muestra en la figura 4.
- ❖ Posteriormente se seca a temperatura ambiente por 10 minutos.

- ❖ Finalmente se llevaron a la mufla (Terrigeno Horno Modelo 08), en la cual se sinteriza a una velocidad de 5°C/min. hasta alcanzar una temperatura de 450°C, a la cual se mantuvo durante 30 min. y posteriormente se retira a temperatura ambiente.

1.4.1. Caracterización de las películas

Para verificar la adherencia de la deposición sobre el vidrio (ITO); las películas fueron sumergidas en un vaso con agua durante 6 horas, al cabo de las cuales se observa el aspecto y estabilidad de la película. Por otra parte, se realizó la fotodegradación del naranja de metilo con el propósito de conocer la fotoactividad de las películas preparadas. Esta prueba se realizó en un fotoreactor tipo batch de 80 mL, equipado con una lámpara de inmersión de 5.5 watt, un baño termoestático de agua recirculante MCW Lauda K20-KS; utilizando una concentración inicial de 20.3 ppm de metil naranja en 50 ml de solución, que después de dos horas de iluminación en el fotoreactor se estableció la cantidad de masa total fotodegradada usando el siguiente procedimiento:

Se mide la absorbancia o transmitancia en un colorímetro (Corning Colorimeter 252) y posteriormente se halla la concentración final del metil naranja usando la curva de calibración Eq. 19 Para esto se toma una alícuota de 2 ml de los 50 ml de solución de metil naranja y se diluyen agregándole 2 ml más de agua; posteriormente se les mide la absorbancia.

Ecuación de calibración del colorímetro

$$[]_{ppm} = \frac{A - 0.008}{0.066} \quad (12)$$

Donde A es la observancia medida en el colorímetro

Otras técnicas empleadas para la caracterización de las películas se describen en la tabla 2.

Tabla 2. Técnicas empleadas en la caracterización de las películas

TÉCNICA	UTILIDAD
Gravimetría	Determinar por diferencia de peso la cantidad de material depositado.
Microscopia Óptica	Permite observar las características superficiales de las películas preparadas, además permite visualizar todas las irregularidades creadas en la superficie durante el proceso de sinterización
Difracción de rayos x.	Se puede emplear para corroborar las fases cristalinas de TiO ₂ que no fueron modificadas durante el proceso de recubrimiento.

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

1.5. EVALUACION DEL ELECTROLITO

En la evaluación del electrolito se emplearon diferentes sustancias:

- NaOH
- NaOH/NaCN
- NaOH/NaCN/NaCl
- KOH
- KOH/KCN
- KOH/KCN/KC

Se utilizó un diseño experimental convencional, variando el valor de una sola variable y manteniendo fijo el valor de las demás para determinar el efecto de cada una de ellas (ver tabla 3). Inicialmente se estableció la concentración adecuada del electrolito de soporte utilizando NaOH (Carlo Erba) o KOH (Carlo Erba) al cual se le adicionó un agente de sacrificio NaCN (Merck) o KCN (Merck) para inhibir la recombinación de los portadores de carga e incrementar la concentración de los electrones en la banda de conducción y aumentar el flujo de electrones hacia el cátodo, posteriormente se adicionó una sal, NaCl, (Merck) o KCl (Merck) para obtener un aumento en la conductividad y lograr una mayor producción de hidrógeno. Las pruebas se realizaron usando un electrodo de acero, manteniendo constante el volumen del electrolito en 350 mL; la aplicación del potencial inicia en 1.2 V, y aumentando el voltaje continuamente a intervalos de 0.2 V cada 10 min. La selección se realizó con base en el voltaje al cual se producía el hidrógeno, la corriente que pasa a través del electrolito y conductividad de éste.

Tabla 3. Procedimiento empleado para la evaluación del electrolito

ELECTROLITO BASE	VARIABLE	NIVELES (ppm)					
NaOH	Concentración de CN^-	300	450	600	900	1200	1500
NaOH/NaCN	Concentración de Cl^-	1500		2500		3500	
KOH	Concentración de CN^-	100		500		1000	
KOH/KCN	Concentración de Cl^-	1500		2500		3500	

Fuente. José Luis Hernández P. Nathalia Mercedes Gómez C.

1.6. ADECUACION DEL SISTEMA PARA MEDIR EL H_2

Para medir la cantidad de hidrógeno generado durante la reacción, se incorporó al montaje un tubo en forma de U, lleno de aceite mineral para medir el desplazamiento a medida que avanza la reacción. Se seleccionó el aceite mineral debido a que la presión generada dentro del fotoreactor era insuficiente para desplazar el mercurio por la alta densidad de éste. Esto fue comprobado con ensayos preliminares.

1.7. ELECTROLISIS FOTOASISTIDA

Para los ensayos se empleó como fotoánodo las películas de TiO_2 preparadas y un electrodo de platino como cátodo, el volumen de solución utilizado fue de 350 ml con un tiempo de iluminación de 1 hora. El aumento en la temperatura del electrolito se registró cada 10 minutos con un termómetro digital (Atago). El montaje utilizado se muestra en la figura 5. Para activar el fotocalizador se empleó una lámpara de mercurio de alta presión, General Electric de 125 W, que emite radiación UV-VIS. Con el propósito de asegurar que la intensidad de luz incidente sobre los electrodos fuera constante en todas las pruebas se utilizó un soporte de madera.

1.7.1. Efecto del área de iluminación

Para determinar cómo influye el área de la película expuesta a la luz, se realizaron las pruebas aumentando el área expuesta, usando las condiciones establecidas anteriormente, manteniendo constante las demás variables. Para la prueba se usaron las mismas condiciones de la prueba anterior

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

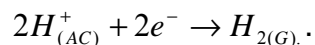
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto, junto con su análisis e interpretación con el fin de lograr una mejor comprensión del sistema estudiado.

2.1. DISEÑO, MONTAJE Y ADECUACIÓN DE LA CELDA

El modelo de la celda fotoelectroquímica ubica al fotoánodo y al cátodo en compartimientos separados para evitar la mezcla de los productos generados (Hidrógeno y oxígeno) en cada electrodo. La celda presentó buenos resultados, sin embargo el diseño dependen de un conjunto de parámetros, tales como el medio de reacción, concentración de la solución, el área de los electrodos entre otros, Los cuales son evaluados durante el desarrollo del proceso.

2.2. SELECCIÓN DEL MEDIO PARA ELECTROLISIS FOTOASISTIDA

Se trabajó en medio básico, empleando como electrolito soluciones acuosa de NaOH y KOH; aunque los resultados obtenidos en las pruebas preliminares y las investigaciones realizadas ^[19, 20] con respecto al tema han demostrado que al realizar electrolisis usando soluciones acuosas que contienen ácidos fuertes como el HCL, H₂SO₄ se obtiene una mayor eficiencia en la producción del hidrogeno, debido a que los iones H⁺ suelen reducirse a hidrógeno gaseosos, contribuyendo a la generación de éste, la reacción que tiene lugar es



Por otra parte, cuando en la solución electrolítica existen iones metálicos pertenecientes a los grupos I (Na⁺), II (como Ca²⁺) o III (como Al³⁺) de la tabla periódica, tiene lugar la reducción del agua, debido a que estos iones son muy difíciles de reducir a sus respectivos iones metálicos por su bajo potencial de

reducción (se requiere mucha energía), por consiguiente esto proporciona seguridad que al trabajar con electrolitos básicos, el hidrógeno generado proviene de la descomposición del agua que es reducida a iones OH^- e hidrógeno gaseoso (H_2). Además, los procesos industriales de electrolisis son afectados por otros factores como la corrosión, que contribuyen al aumento del costo del proceso, este fenómeno se presenta con mayor incidencia al usar soluciones electrolíticas acidas, por el cual se descartó el uso de ácidos fuertes.

2.3. EFECTO DE LA MEMBRANA

Tabla 4. Efecto de la membrana

Prueba	celda dos compartimientos		un compartimiento	electrolito	Voltaje	Corriente
	con membrana	sin membrana				
1	x			NaOH-agua	2,8	2794
2		X		NaOH-agua	2,5	2947
3			x	NaOH-agua	2,4	3093

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

En la tabla 4 se observan los resultados obtenidos con respecto al efecto de la membrana, si ésta se ubica en la celda separando los dos compartimientos; se observó que la corriente generada en el proceso disminuye en un 5% y un aumento cerca del 11% en el voltaje necesario para la generación del hidrógeno, comparado con el voltaje requerido cuando no se usa la membrana, este efecto es debido a una resistencia adicional generada por la membrana. La disminución de la corriente se explica porque la velocidad de reacción queda limitada por el tiempo que tardan las especies en difundirse entre los electrodos a través del electrolito; y al existir una resistencia adicional, esta difusión se ve retardada y por ende disminuye la corriente.

No obstante, el uso de la membrana garantiza el paso de los iones, la mínima difusión del H₂ y del O₂ lo cual proporciona una mayor calidad del hidrógeno generado y facilita la cuantificación de los gases, por ello se eligió usar la celda con membrana a pesar del sobrevoltaje generado por ésta.

2.4. EFECTO DEL AREA DE CONTACTO ELECTRODO/ELECTROLITO

Se observó que al aumentar el área de contacto entre el electrodo/electrolito de 0.5 cm² a 2 cm² aumentaba la corriente que pasaba a través de la solución en un 5%, y por lo tanto, el voltaje necesario para la evolución del hidrógeno disminuyó en un 4%; debido a que cuando se pone en contacto el electrodo con el electrolito, existe una superficie límite en la cual aparece una diferencia de potencial, debido a que las fases que aparecen a ambos lados de la superficie límite se cargan eléctricamente con la misma intensidad y signos opuestos. La fuerza del campo por lo tanto, es muy grande. Esta superficie límite, llamada también interfaz electrodo/electrolito, juega un papel determinante en el comportamiento electroquímico de la celda.

Tabla 5. Efecto del área de contacto electrodo electrolito

PRUEBA	ELECTROLITO	VOLTAJE (V)	CORRIENTE (mA)	AREA DE CONTACTO	% VARIACION
1	NaOH	3.4	3159	0.50 cm ²	VOLTAJE 4% CORRIENTE 5.09%
2	NaOH	2.8	2794	2.0 cm ²	

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

2.5. PREPACION DE LAS PELICULAS

Inicialmente se prepararon películas utilizando las composiciones mostradas en la tabla 6 prueba 1; éstas fueron preparadas usando el procedimiento descrito

en el Cáp. 1 Sec.1.6. Al realizar estas pruebas se presentaron una serie de dificultades, como la inestabilidad de la solución, baja adherencia de la deposición al vidrio ITO y agrietamientos de la capa depositada, esto es debido a factores como el tiempo de permanencia de la solución en el ultrasonido, la cantidad de solución depositada sobre el vidrio ITO, la velocidad de sinterización, la concentración de TiO_2 en la solución y la volatilidad del alcohol. La composición del TiO_2 Degussa P25 fue ajustada de tal forma que la deposición resultara fácil y se lograra una película homogénea. Se encontró que la adición de un 15 - 20% P/P de TiO_2 da resultados satisfactorios usando el método de deposición presentado; de igual forma, una mayor presencia de TiO_2 en la suspensión genera una suspensión más viscosa, difícil de depositar, causando mayor cantidad de aglomeraciones de TiO_2 en la película, que al secarse producían grietas de tamaño más protuberantes.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la preparación de las películas.

		PRUEBA					
		1	2	3*	4	5	6*
COMPOSICION	TiO_2 (g)	0.4	0.3	0.5	<u>0.4</u>	<u>0.3</u>	0.5
	Agua (ml)	0.0	0.0	0.9	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	0.9
	Etanol (ml)	2	2	0.1	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	0.0
	2 Propanol (ml)	0.0	0.0	0.0	<u>2.02</u>	<u>2.02</u>	0.1
	[] de TiO_2 P/P)	20%	15%		<u>20%</u>	<u>15%</u>	
DIFICULTAD	Estabilidad de la solución	Baja	Media	Alta	Alta	Alta	Alta
	Agrietamientos	Significativos	Pocos	Pocos	Nulos	Nulos	Nulos
	Adherencia	Baja	Media	Baja	Alta	Alta	Baja

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

Por otra parte, todas las películas presentaban resquebrajamientos debido a la eliminación del solvente durante la homogenización de la suspensión en el ultrasonido y posterior secado de la película. Al eliminar el solvente, hay un reordenamiento molecular de los componentes de la película y esta colapsa parcialmente, generando algunas grietas. Con el propósito de evitar estos agrietamientos, se usó un alcohol de mayor peso molecular (2-propanol, PM =

60.09 g/mol) al sugerido inicialmente (metanol PM = 32.04 g/mol) y lograr disminuir la volatilización del solvente causante en parte de estos agrietamientos.

De igual forma, la cantidad de solución depositada sobre el vidrio causaba que se obtuvieran capas muy gruesas que posteriormente se deterioraban durante el proceso de secado y sinterización, presentando baja estabilidad mecánica, pudiendo ser removidas fácilmente, además, capas muy gruesas generaban una mayor dispersión de la luz. De otro lado, sinterizar la película con una baja velocidad de calentamiento permitía que las partículas de TiO_2 se compactaran mejor, puesto que el reordenamiento de las moléculas es más lento, logrando la disminución en la intensidad de los agrietamientos.

Finalmente, se establecieron las condiciones adecuadas para preparar las películas (0.3 g de TiO_2 , 2.02 ml de 2-Propanol, tiempo de la suspensión en baño de ultrasonido 20 min., velocidad de sinterización $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, cantidad de solución depositada sobre el vidrio $18\mu\text{L}$). Los resultados se muestran en la tabla 5, ensayos 4, 5, pruebas posteriores mostraron que las películas que tienen una menor concentración de TiO_2 (15%) presentan mayor actividad fotocatalítica.

2.6. CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS

Con las condiciones antes establecidas, se logró obtener recubrimientos que después de ser sumergidos en agua durante 6 horas aun conservaban sus características superficiales prácticamente intactas, aunque se desprendían pequeñas cantidades de recubrimiento en las esquinas de las películas.

Por otra parte, se realizó la fotodegradación del naranja de metilo con el propósito de conocer la fotoactividad de las películas preparadas. Esta prueba mostró una buena actividad fotocatalítica de los recubrimientos realizados, se obtuvo una degradación del 40% de la masa total del naranja de metilo; cabe notar, que aunque la radiación tiene un efecto notable en la degradación del

metil naranja, la acción combinada del TiO₂ con la radiación es mucho más eficiente para la destrucción del mismo.

2.6.1. Evaluación de la fotoactividad de la película

Datos de la Muestra Final

% TRANSMITANCIA=38

ABSORBANCIA=0.42

M. final de la muestra: 0.025 mg.

M. inicial de la muestra: 0.042 mg.

Masa total degradada por la película: 0.042 mg - 0.025 mg = 0.017 mg

% de masa total degradada por la película: $\frac{0.017}{0.042} * 100 = 40\%$

2.6.2. Gravimetría

Tabla 7. Cantidad de TiO₂ depositada y espesor de las películas preparadas

MUESTRA	g DE TiO ₂ DEPOSITADO	ESPESOR (cm.)
1	2.81	0.01080
2	2.27	0.01038
3	1.82	0.00721
4	2.12	0.01063
5	1.97	0.00946

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

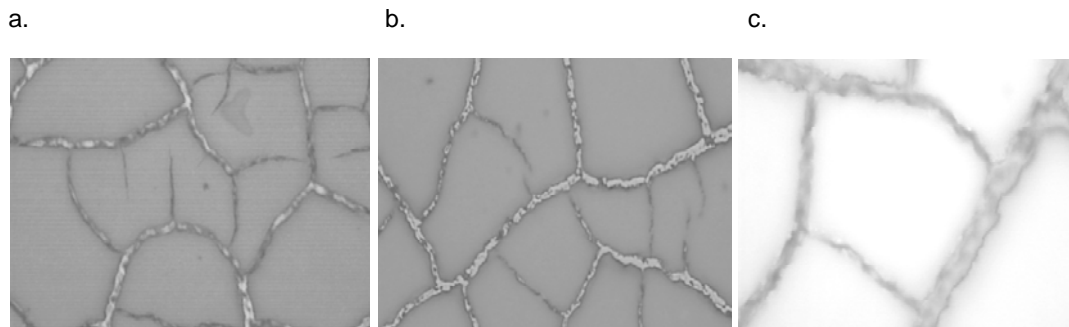
La gravimetría permitió determinar la cantidad de TiO₂ depositada sobre el vidrio ITO, además se realizó una estimación del espesor de las películas, la cual se encuentran en un rango de 70 a 100 μm. En la tabla 7 se puede observar que la cantidad depositada TiO₂ es poca, lo que puede afectar la fotoactividad del recubrimiento. Aunque cantidades muy grandes de TiO₂ generaría agrietamientos que podrían ser vistos a simple vista. Sin embargo, cuando el grosor de la capa de suspensión depositada disminuye, la tendencia de agrietarse disminuye, así como el tamaño de las grietas se hace más

pequeño. Esto podría observarse que aunque la película contiene grietas, la adhesión al sustrato (ITO) es bueno y por lo tanto, es fácil de manipularla sin desconcharse durante el transporte.

2.6.3. Microscopia Óptica

Las imágenes de Microscopia Óptica de las películas obtenidas (Fig.6); muestra la morfología final de la película impregnada; se observa una película blanca, con agrietamientos, poco porosa y uniforme. Se presentan pequeños agrietamientos uniformes distribuidos sobre toda ella, el área de agrietamientos corresponde a un 8% del área total de la película, aproximadamente 0.04 mm^2 . Estos efectos del solvente sobre la superficie benefician la impregnación del TiO_2 sobre la misma,

Figura 6. Microscopia Óptica película TiO_2 (15%)



Por otra parte, se estableció que durante la preparación de las películas de TiO_2 , el tiempo de permanencia en el ultrasonido, la cantidad de solución depositada en el ITO, la rampa de calentamiento y la volatilidad del alcohol resultan ser parámetros importantes para obtener una buena impregnación.

2.6.4. Difracción de Rayos X

El conocimiento de las fases cristalinas resulta importante porque de ellas depende en gran medida la actividad fotocatalítica del semiconductor.

En la figura 7 y 8 se presentan los difractogramas correspondiente al TiO_2 Degussa P-25 y a la película preparada por el Método del Doctor Blade. Se

puede comprobar la composición y estructura de las fases cristalinas del TiO_2 Degussa P-25, que no fueron modificadas durante el proceso de recubrimiento, ni de sinterización. Los picos correspondientes a la anatasa y rutilo para el Degussa P-25 presentan sus similares y correspondientes picos a la muestra obtenida después de recubrir el vidrio por el método del Doctor Blade. (para la anatasa en $25(2\text{-Theta})$ y para el rutilo en $27(2\text{-Theta})$ aproximadamente).

Figura 7. Difractograma De Rayos X Para el TiO_2 Degussa P25.

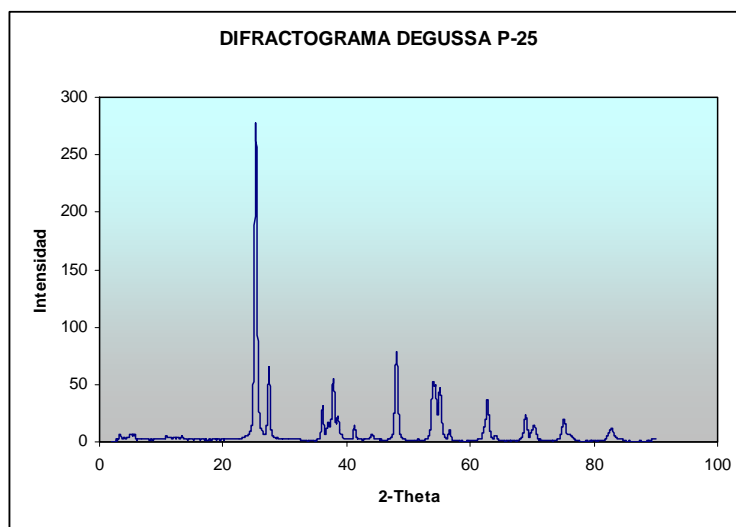
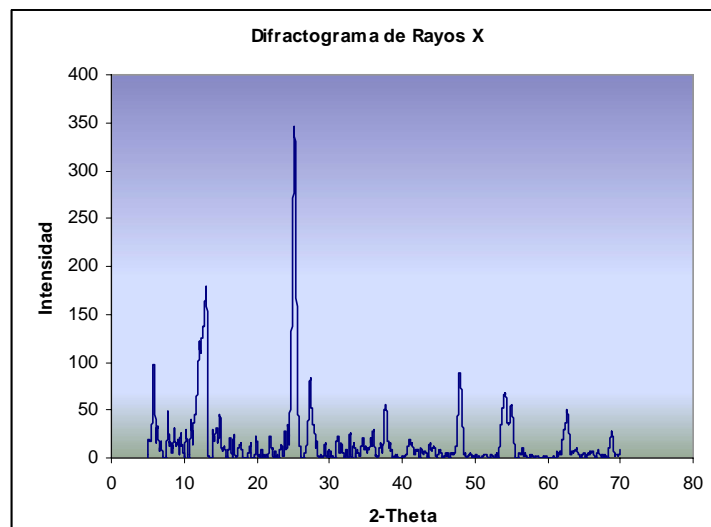


Figura 8. Difractograma De Rayos X Para el TiO_2 Degussa P25 Depositado Sobre Vidrio ITO Por El Método Doctor Blade.



La fracción en peso de anatasa (WA) presente en los fotocatalizadores fue estimada a partir del difractograma (figura 8) obtenido utilizando la siguiente ecuación.

$$WA = \frac{1}{1 + \frac{IR}{IA}} \quad 13$$

IA= intensidad de la reflexión más intensa anatasa

IR= intensidad de la reflexión más intensa rutilo

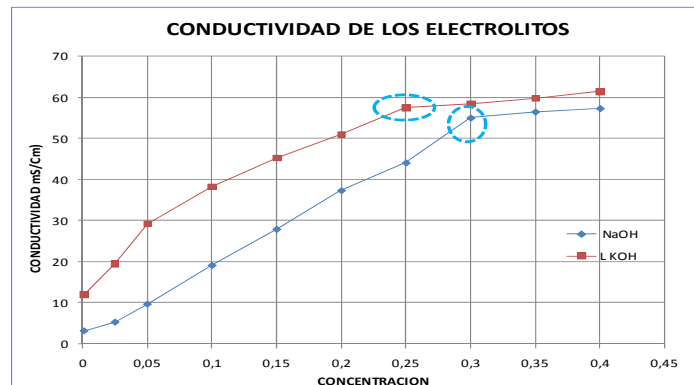
WA= fracción de peso de la anatasa

Al reemplazar los valores de intensidad en la ecuación se obtiene un 78% para la anatasa y para el rutilo un 22%.

2.7. EVALUACION DEL ELECTROLITO

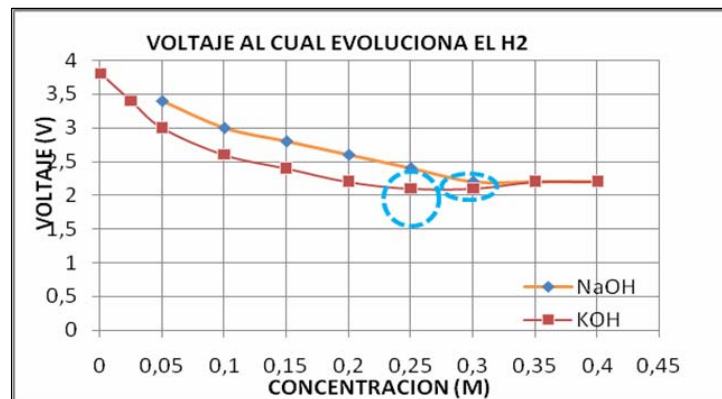
Se obtuvo un comportamiento similar con ambos electrolitos (NaOH, KOH) en los cuales se observó un aumento en la corriente que pasa a través de éste; producto del aumento en la conductividad a medida que se incrementa la concentración del soluto; lográndose establecer que la concentración óptima del electrolito de soporte era de 0.25 M para el caso del KOH, y 0.3 M al emplear NaOH ver figura 10, 11. Cuando se utilizan concentraciones mayores, el aumento en la conductividad es muy poco, prácticamente constante, tal como se observa en la Figura 9. Este comportamiento se puede explicar porque la tendencia de los iones a emigrar y conducir la electricidad queda retardada por las atracciones electrostáticas entre los iones de cargas opuestas y entre los iones y el disolvente. A medida que aumenta la concentración de la disolución, se incrementa el efecto retardante. Así, una cantidad fija de hidróxido de sodio resulta mejor conductor si se disuelve en un gran volumen de agua, al encontrarse los iones más apartados entre sí, ejerciendo una atracción menor respecto a los demás y respecto a las moléculas del disolvente. Sin embargo, los iones no tienen libertad total para emigrar.

Figura 9. Conductividad de los electrolitos



Fuente. José Luis Hernández P. Nathalia Mercedes Gómez C.

Figura 10. Voltaje al cual se produce el hidrógeno



Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

Cuando se disuelve hidróxido de potasio (KOH) en agua, los iones tienen aún más facilidad para disociarse (por la atracción entre los iones y el disolvente), y esta disolución es un excelente conductor de la electricidad, lo cual contribuye a realizar la electrolisis con menor voltaje y obtener una mayor generación de hidrógeno, esto se ve representado en la Figura 10, en donde se observa claramente que al utilizar KOH como electrolito se requiere menor voltaje que al trabajar con soluciones de NaOH a la misma concentración. Lo que representa un ahorro de energía, que es uno de los principales costos del proceso. De igual forma, después de determinada la concentración del electrolito (0.3 M) el voltaje permanece constante, para ambos casos, haciendo innecesario un mayor aumento en la concentración del electrolito.

2.7.1. ADICION DE LOS AGENTES DE SACRIFICIO(NaCN/KCN)

Tabla 8. Efecto del NaCN

ELECTROLITO DE SOPORTE: NaOH 0.3M		AGENTE DE SACRIFICIO : NaCN			
PRODUCCION DE HIDROGENO					
Cantidad de NaCN (g)	ppm de CN ⁻	Conductividad mS/cm	Voltaje (V)	Corriente (μA)	pH
0,2	300	57.14	2.2	2895	13, 29
0.3	450	59.37	2.2	3191	13.30
0,4	600	57 .25	2.2	2983	13,32
0,6	900	56,04	2.2	2947	13,34
0,8	1200	54,23	2.2	2807	13.41
1	1500	53,82	2.2	2787	13.38

Fuente. José Luis Hernández Parra, Nathalia Mercedes Gómez Cobos

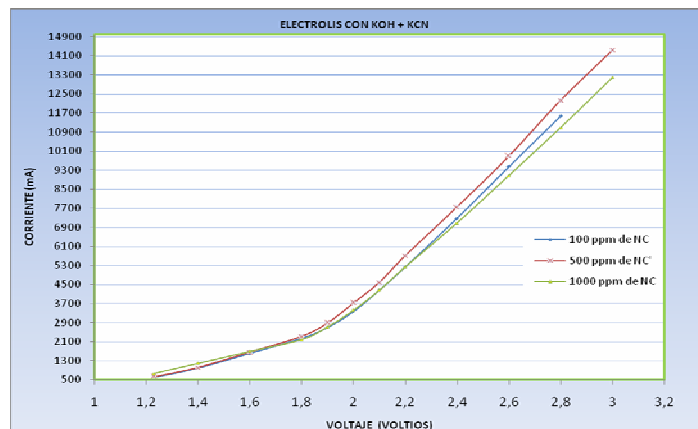
Al adicionar sustancias donantes de electrones como el NaCN se observa el incremento en la conductividad del electrolito, generando un mayor paso de corriente a través de éste, que a la postre se ve reflejado en el incremento del hidrógeno producido. Pero la adición de estos agentes está limitada; en la tabla 8 se observa que al adicionar cantidades mayores a 600 ppm de NaCN se genera una disminución de la conductividad así como de la corriente, este comportamiento se atribuye a la disminución en el transporte de los electrones, a la movilidad y a la transferencia efectiva de los iones en la solución, que se ve afectada por el incremento de la presencia de iones CN⁻ en el electrolito; siendo estos iones más pesados y de mayor tamaño, por ende, a medida que se aumenta la concentración disminuye la movilidad .

Por otra parte, se logró establecer una cantidad óptima de 450 ppm de NaCN adicionada en 350 ml de solución acuosa de NaOH; esta cantidad genera un aumento en la conductividad alrededor del 10%, y un incremento en la corriente de 12% con respecto al uso de soluciones acuosas de NaOH como electrolito, lo cual se ve reflejado en un aumento del 9% en la producción de hidrógeno. De igual forma, la adición de NaCN facilita el desprendimiento de los productos

gaseosos adheridos a los electrodos, que disminuyen el área superficial activa del electrodo y provocan fenómenos como la polarización.

Al adicionar KCN como agente de sacrificio a las soluciones de KOH (ver figura 11) se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con NaOH/NaCN, es decir, un aumento en la conductividad y la corriente reflejando el efecto esperado. El incremento en la conductividad se expresó como un aumento en la velocidad de oxidación por medio de un ascenso de los valores de corriente. En general, como era de esperarse, se puede observar que un aumento de las concentraciones tanto de OH^- como de CN^- conlleva a un incremento en las corrientes obtenidas, especialmente a altos potenciales.

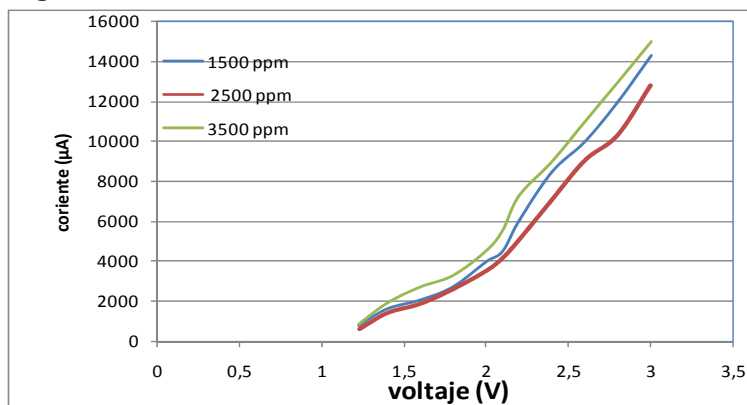
Figura 11. Comportamiento electrolito KOH (0.25M)+KCN



Fuente. José Luis Hernández Parra, Nathalia Mercedes Gómez Cobos

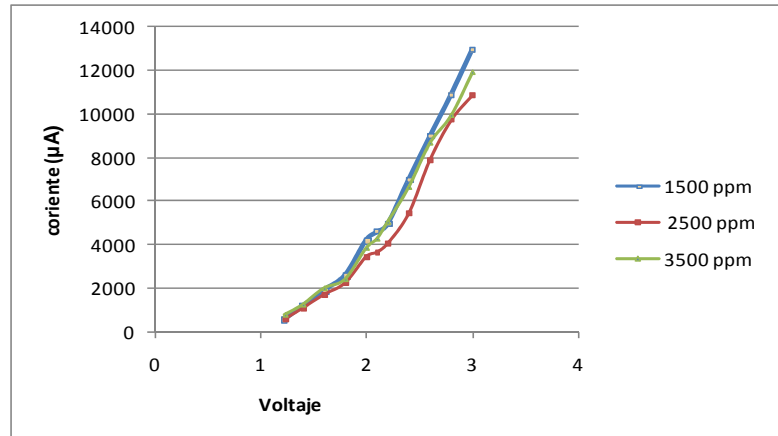
2.7.2. Efecto de las sales (NaCl y KCl)

Figura 12. Efecto del KCL



Fuente. José Luis Hernández Parra, Nathalia Mercedes Gómez Cobos

Figura 13. Efecto del NaCl



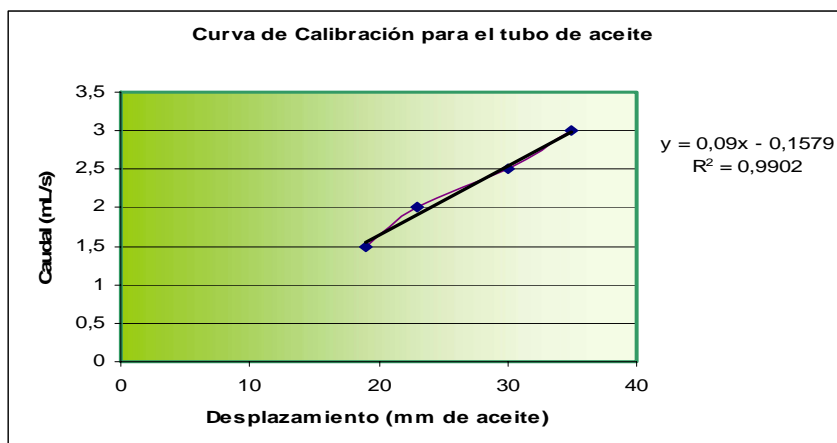
Fuente. José Luis Hernández Parra, Nathalia Mercedes Gómez Cobos

Al adicionar éstas (NaCl/ KCl) a los electrolitos se produjeron los resultados esperados, encontrando que a medida que se adiciona la sal existe un aumento en la corriente generada, atribuida al incremento en la conductividad de las soluciones. Aunque como se aprecia en las figuras 12, 13, el KCl en las soluciones de KOH/KCN tiene un mayor efecto, se genera mayor corriente; por el contrario, al adicionar NaCl a las soluciones de NaOH/NaCN, el efecto, a medida que se aumenta la cantidad de NaCl es menos notorio, sin evidenciar una diferencia significativa al adicionar 1500 ppm o 3500 ppm NaCl (figura 13), sin embargo, cabe destacar que al adicionar NaCl, existe un aumento de corriente en el proceso cerca del 15% con respecto al uso solo de NaOH/NaCN.

2.8. CUANTIFICACION DEL HIDROGENO

La ecuación de la curva de calibración para el tubo en U obtenida fue empleada para cuantificar el hidrógeno producido según la longitud desplazada en la columna de aceite. La curva fue realizada midiendo el desplazamiento obtenido después de suministrar diferentes flujos de hidrogeno.

Figura 14. Curva de calibración para el tubo en u



Fuente. José Luis Hernández Parra, Nathalia Mercedes Gómez Cobos

2.9. EVALUACION DE LA ELECTROLISIS FOTOASISTIDA

Tabla 9. Producción de Hidrógeno (mL).

Electrodo	Solución Electrolítica			
	NaOH (0.3M) + 450 ppm NaCN + 1500 ppm NaCl	KOH (0.25M)	KOH (0.25M) + 500 ppm KCN	KOH (0.25M) + 500 ppm KCN + 1500 ppm KCl
Sin iluminar	0.0221 mL	0.0041 mL	0.1121 mL	0.1931 mL
iluminado	0.1121 mL	0.013 mL	0.1481 mL	0.2921 mL

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

La tabla 9 muestra los volúmenes de hidrógeno producido después de una hora de reacción, éstos se obtienen al reemplazar los valores de desplazamiento (ver tabla 10) en la ecuación obtenida en la calibración del tubo en U. La solución KOH (0.25M) + 500 ppm KCN + 1500 ppm KCl presenta la mayor producción de hidrógeno con un flujo de 0.3. ml/h cuando el fotoánodo es iluminado.

En las tablas anteriores se presenta el efecto de la luz sobre la corriente generada durante todo el proceso de electrolisis fotoasistida, se observa incrementos en el valor de las corrientes obtenidas cuando es iluminado, lo

cual se ve expresado en un aumento en la producción de hidrógeno (tabla 9). Esto se debe al efecto sinérgico entre el potencial externo aplicado y la luz incidente (fotocatálisis asistida por potencial); la luz genera pares electrón hueco y el potencial aplicado disminuye su recombinación, al hacer que los electrones generado viajen por el circuito hacia el contraelectrodo y los huecos viajen en dirección contraria hacia la superficie del fotoánodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación.

Tabla 10. Resultados de la electrolisis fotoasistida

SOLUCION ELECTROLITICA	Electrodo TiO ₂		Voltaje (V)	Corriente (μA)	% VARIACION	L. Desplazada (mm)
	Iluminado	Sin iluminar				
NaOH (0.3M)		X	3.8	2759	5%	0
	X		3.8	2912		0
NaOH (0.3M) + 450 ppm NaCN		X	3.8	2859	6%	0
	X		3.8	3022		0
NaOH (0.3M) + 450 ppm NaCN + 1500 ppm NaCl		X	3.9	3162	11%	2
	X		3.9	3527		3
KOH (0.25)		X	3.8	3382	7%	1.8
	X		3.7	3149		1.9
KOH(0.25)+500ppm KCN		X	3.6	3078	10%	2
	X		3.6	3396		3.4
KOH (0.25M) + 500 ppm KCN + 1500 ppm KCl		X	3.6	3287	12%	3.9
	X		3.6	3721		5

Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

Efecto del CN⁻

Al adicionar agentes de sacrificio (donores de electrones como KCN y NaCN) que han mostrado un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno producido, pues implica una reacción anódica adicional que aumenta el flujo de electrones hacia el cátodo. En general, el mecanismo de producción de hidrógeno en soluciones alcalinas por fotodescomposición del agua puede expresarse usando las siguientes Eqs: (14) - (17)



Especialmente en presencia del ion CN como un agente de sacrificio, la oxidación del CN por el radical hidroxilo puede ser razonablemente expresada usando la Eq. (18)



Todos los pasos desde el (16) al (18) pueden ser resumidos en la reacción

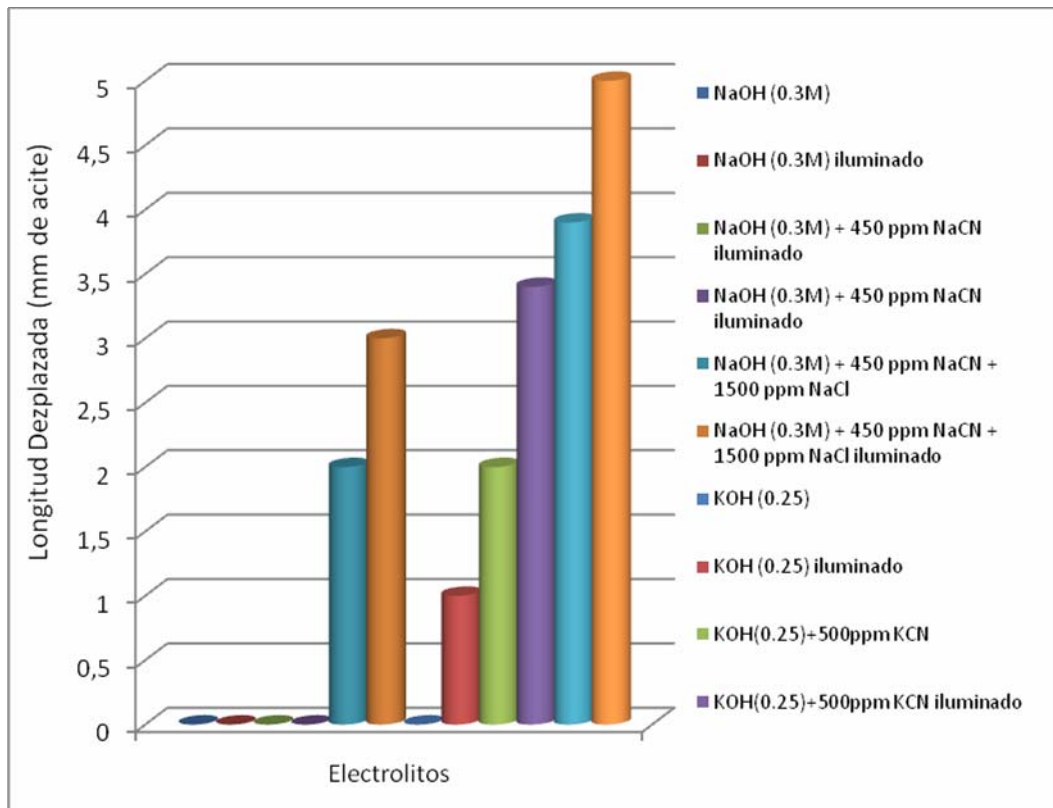
(19).



La ecuación (19) demuestra que la cantidad de hidrógeno producido es directamente proporcional a la cantidad de CN⁻ en la solución ^[21,22], lo cual confirma los resultados obtenidos (ver figura 16); pero a su vez es limitada por factores como la movilidad de los iones en la solución que en exceso disminuye la conductividad del electrolito. Ver Cáp. 2. Sec 2.7

En la figura 15 se observa el comportamiento de las diferentes soluciones electrolíticas; se destaca los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno utilizando como electrolito KOH 0.25 M + 500 ppm KCN +1500 ppm KCl con el cual se logró un mayor desplazamiento en la columna de aceite. Además se observa el efecto causado por la adición de las sales las cuales aumenta la producción de hidrogeno. Por otra parte la iluminación genera un mayor cantidad de hidrogeno.

Figura 15. Efecto del agente de sacrificio y de la sal



Fuente. José Luis Hernández P., Nathalia Mercedes Gómez C.

2.10.EFECTO DEL AREA DE ILUMINACION

Al realizar un incremento en el área de la película expuesta a la luz, pasando de un área de $0.52.2656 \text{ cm}^2$ a 1.65 cm^2 ; incrementa la corriente que pasa a través del electrolito y la cantidad de hidrógeno producido. Este comportamiento es explicado debido al incremento de la velocidad de generación de pares e - h generados por el incremento de la cantidad y la intensidad de luz irradiada sobre el fotocatalizador, por otro lado, los pares e-h capturados por la especies presentes en la reacción química también incrementan, mientras que el efecto negativo es el incremento de la velocidad de recombinación, sin embargo, en nuestro experimento, la cantidad de e-h capturados por las especies involucradas en la reacción química es mayor que la cantidad recombinada debido al efecto de ion cianuro y el uso de la membrana que ayuda a impedir la recombinación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- ✓ Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor juegan un papel importante en el resultado final de la reacción; factores como la geometría, el área de contacto electrodo/electrolito, la óptima distribución de luz, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.
- ✓ Se evaluó el diseño de la celda utilizando las películas de TiO_2 preparadas, estableciendo las condiciones más favorables para la producción de hidrogeno (2cm^2 de área de contacto electrodo/electrolito, área de la película 2cm^2 , área iluminada 1.65cm^2 , KOH 0.25 M + 500 ppm KCN +1500 ppm KCl como electrolito) obteniendo 0.3 ml/h de hidrógeno, lo cual es un resultado satisfactorio.
- ✓ La adición de agentes de sacrificio (NaCN, KCN) a la solución electrolítica aumentan el paso de la corriente y ayuda que la evolución del hidrógeno en el platino sea mas rápida, evitando que se formen pequeñas burbujas en el ánodo las cuales no se desprenden con facilidad, disminuyendo el área activa del electrodo y causando el fenómeno de polarización lo cual disminuye la eficiencia de la reacción.
- ✓ Los resultados obtenidos brindaron información sobre los diferentes parámetros relevantes al proceso, estableciendo una relación directa sobre la corriente generada y por ende sobre la producción de hidrógeno en el sistema.
- ✓ Se logró establecer que variables como la conductividad del electrolito representan un efecto más significativo en el proceso, ya que implica

corrientes más altas, mayores velocidades de reacción y por ende mayor producción de hidrógeno.

- ✓ La iluminación implica un aumento en la velocidad de reacción, generando un mayor paso de corriente que a la postre se manifiesta en una mayor producción de hidrógeno lo cual representa una ventaja sobre la electrolisis convencional.

RECOMENDACIONES

- ✓ Utilizar la celda para estudios fotocatalíticos, evaluando el efecto de otras variables adicionales como lo son la intensidad de la luz, y la longitud de onda de las radiaciones incidentes.
- ✓ Explorar otras técnicas para la fabricación de los electrodos de TiO_2 como fotoánodos, de igual forma materiales que puedan ser usados como cátodos, que podrían llevar a obtener mejores resultados.
- ✓ Explorar la posibilidad de emplear técnicas electroquímicas que proporcione mayor información para la evaluación de los diferentes parámetros relevantes en el proceso.
- ✓ Realizar la cuantificación del hidrógeno empleando un sistema más apropiado, que proporcione mayor exactitud en la medición.

BIBLIOGRAFIA

1. Justi, Phill Eduard, "Energía Solar, energía limpia para el futuro", España, Marcombo, 1984.
2. Poso Fausto, Energía y Ambiente: Pasado, Presente Y Futuro parte tres: Sistema Energético Basado en el Hidrógeno, Universidad de Los Andes-Táchira, Geoenseñanza, Vol.8-2003 (1). Pág.49-66.
3. Vigil Elena, I. Zumeta, J. A. Ayllón, R. Espinosa, Obtención de hidrógeno por fotólisis: un reto para la tecnología y ciencia de los materiales.
4. Chandra, S.; Pandey, R.K. "Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells", Phys. Stat. Sol. (a), 72, 415-454, 1982
5. Masaya Mtsuoka, Masaaaki Kitano, et al; "Photocatalysis for new energy production recent advances in photocatalysis water splitting reaction for hydrogen production"; Catalysis Today 122 (2007) 51- 61
6. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature 238 (1972) 37-38.
7. A. Mills, M.A. Valenzuela, Semiconductores y fotocatalisis, Materiales Avanzados 2 (2004) 19-22 (Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM, México, ISSN 1665-7071).
8. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, Renew. Sust. Energy Rev. (in press).

9. A.J. Bard, M.A. Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 141.
10. P.R. Mishara, P.K. Shukla, A.K. sinh, O.N. srivastava; "Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process". *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003). Pág. 1089-1094.
11. J. Hale Arthur, B.Sc., F.I.C., *Manufacture of Chemicals by Electrolysis*, London, Constable & Company LTD, Orange Street, W.C., 1919.
12. Masaya matsuoaka, Masaaaki Kitano, et al; "photocatalysis for new energy production recent advances in photocatalysis water splitting reaction for hydrogen production"; *Catalysis Today* 122 (2007) 51- 61.
13. Vargas Luis, Quiceno César, Sanjuanes Carmelo, *Diseño y Construcción de un Generador Prototipo de Energía mediante Páneles Solares-Hidrógeno Celda de Combustible*, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogota, 2000.
14. J. Nowotny, C.C. Sorrel, L.R. Sheppard, T. Bak; "Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future" *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1999-2017.
15. A.B. Murphy, P.R.F. Barnes et al; "Efficiency of Water splitting Using semiconductor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 521-544.
16. P.R. Mishara, P.K. Shukla, A.K. sinh, O.N. srivastava; "Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process". *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1089-1094.

17. Athanassios I. kontos, Athanassios G. Kontos, et al; "Nanostructured TiO₂ film for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques". Journal of Materials Processing technology (2007).
18. Lindstrom. Henrik, MAGNUSSON. Eva. "A new method for manufacturing nanostructures electrodes on glass substrate". Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 91-101.
19. "Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen" Catalysis Today 124 (2007) 94 -102.
20. Correa, Jaramillo Nelson Alberto . Fotodegradación, Formar. Sena La Salada Caldas (Antioquia), Mayo-Julio, 2006.
21. San Gi Lee, Sangwha Lee, Ho-In Lee, "photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN⁻ as o hole scavenger", applied catalysis A: general 207 (2001) 173-181.
22. T. Ohmori. H. Mametsuka, E. Suzuki; "Photocatalytic Hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent" International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000) 953-955.
23. A. Kudo. Photocatalyst materials for water splitting. Catal. Surv. Asia 7 (2003) 31-38.
24. Pedraza Avella J. A., Acevedo Peña P., Pedraza Rosas J.E., Photocatalytic Oxidation of Cyanide on TiO₂: An Electrochemical Approach, Catalysis Today 133–135 (2008) 611–618, Colombia, Santander, 2008.
25. J. Candal Roberto, A. Bilmes Sara, A. Blesa Miguel, Semiconductores con Actividad Fotocatalítica.

26. Moreno Beatriz Eugenia, Rincón Yilda Magally, Producción de Hidrógeno a partir de Agua sobre Catalizadores de Dióxido de Titanio, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2005.
27. A. Bozzi, J. Kiwi (2004). Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 21:.. Pág.203 - 211.
28. Bard, Steven N. Frank. (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. The Journal of Physical Chemistry Vol. 81 No. 15.

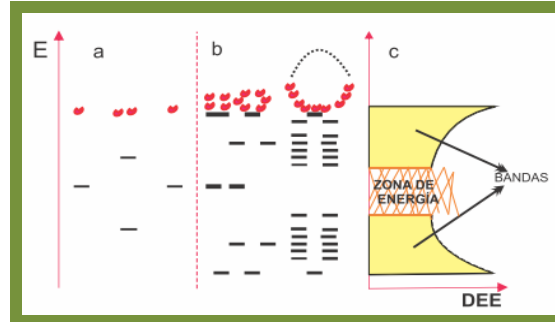
ANEXOS

ANEXO A. COMPONENTES DE UNA CELDA FOTOELECTROQUIMICA

A.1 Electrodo de dióxido de titanio

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 16. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap ^[23]. A los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos ^[24].

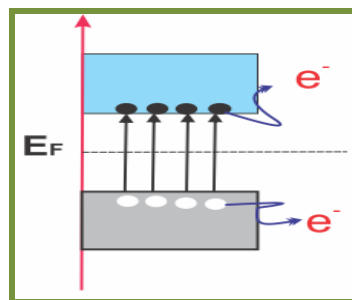
Figura 16. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.



Fuente: Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa semiconductores con actividad fotocatalítica.

Cuando un electrón se encuentra en la banda de conducción es libre para moverse en el material. La corriente eléctrica es justamente un flujo de electrones libres en un circuito eléctrico. Al liberarse un electrón de un átomo, queda un “hueco” (falta de un electrón) y el átomo se convierte en un ión de carga positiva, por ello se dice que se genera una pareja electrón-hueco. (Figura 17).

Figura 17. Estructura de las bandas y distribución de los electrones.



Fuente: Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa semiconductores con actividad fotocatalítica

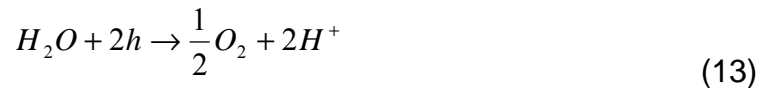
El TiO_2 fue el primer semiconductor utilizado en la conversión de energía solar. Este semiconductor posee características que motivan su elección: es económico, inocuo, y hasta el momento no existe otro material fotocatalizador que pueda superarlo en términos de corrosión, estabilidad y eficiencia

fotocatalítica debido a que su banda de Valencia es suficientemente positiva para oxidar el agua a oxígeno; también es extremadamente estable en presencia de soluciones acuosas.

Las reacciones que suceden al ser iluminado el TiO_2 son:



En el electrodo de TiO_2 :



En el electrodo de platino:



Reacción total:



A.2 Electrodo de platino

Este electrodo debe ser metálico o altamente conductor para que se minimice la resistencia del sistema y los electrones pueden dirigirse más fácilmente al electrodo (cátodo). Los electrodos de platino, por su parte brindan gran estabilidad en la cinética de las reacciones, poseen gran conductividad, resistencia y maleabilidad ^[25].

A.3 Electrolito

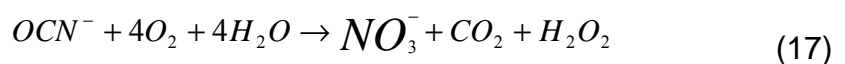
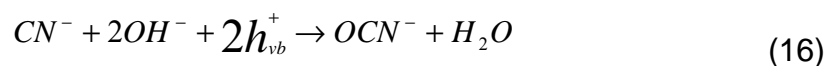
El agua pura no es suficientemente conductora de electricidad, por ello es indispensable agregar una sustancia que constituya junto con el agua una solución conductora, esa sustancia se llama electrolito. Comúnmente, un

electrolito es una solución acuosa o no acuosa que contiene especies disociadas en forma de iones positivos (cationes) y negativos (aniones). La función del electrolito es servir como medio de transporte de las cargas eléctricas; en otros casos las reacciones ocurren entre los electrodos y el electrolito, participando este último durante todo el tiempo que dure el proceso [26].

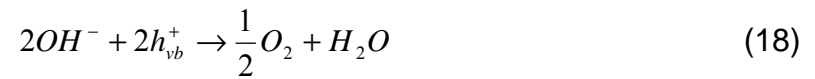
Para nuestro caso, se emplea Hidróxido de potasio (KOH) y NaOH (en concentraciones en agua destilada entre 20 y 30%) que son electrolitos fuertes y por lo tanto originan soluciones buenas conductoras de electricidad. En cuanto a su conductividad, ella se favorece a altas concentraciones y mayores temperaturas del electrolito, también depende de la movilidad de los iones en la solución [13].

Por otra parte el empleo de agentes reductores de sacrificio (donores de electrones como NaCN^- y KCN^- [27] en la electrolisis fotoasistida han mostrado un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno producido, pues implica una reacción anódica adicional que aumenta el flujo de electrones hacia el cátodo; además de contribuir a la aplicación de esta tecnología en el tratamiento de aguas contaminadas.

En la fotodegradación del cianuro, los principales productos de oxidación reportados son cianato y nitrato, siendo el cianato (OCN^-) el primer producto de oxidación que es aproximadamente 1000 veces menos tóxico, posteriormente el cianato se oxida completamente y los productos finales son principalmente dióxido de carbono y nitrato. Las reacciones que representan este proceso son las siguientes:



El CN^- debe manipularse necesariamente en medio básico para evitar la generación del HCN^- , durante la oxidación fotocatalítica de cianuro se puede presentar la evolución de O_2 a partir de los iones OH^- a través de la reacción [27,28].



Con el empleo de estos materiales se busca aprovechar la radiación solar para la producción limpia y renovable de hidrógeno a partir de agua, explorando además la posibilidad de dar solución al problema ambiental causado por los efluentes cianurados.