

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO PARA APLICACIONES VEHICULARES A PARTIR DE
LA ELECTRÓLISIS DE LA ORINA HUMANA USANDO UNA CELDA
ELECTROQUÍMICA DE CÁTODO Y ÁNODO SEPARADOS

CRISTIAN ARLENSON DELACRUZ ROMO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2018

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO PARA APLICACIONES VEHICULARES A PARTIR DE
LA ELECTRÓLISIS DE LA ORINA HUMANA USANDO UNA CELDA
ELECTROQUÍMICA DE CÁTODO Y ÁNODO SEPARADOS

CRISTIAN ARLENSON DELACRUZ ROMO
Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director:
JUAN JOSE LOZADA CASTRO
Doctor en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2018

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1ro del Acuerdo N°. 324 de Octubre 11 de 1966 emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

Juan José Lozada Castro
Director

Nelson Humberto Hurtado
Jurado

Jaime Orlando Ruiz
Jurado

San Juan de pasto, 21 de Mayo de 2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios por saciarme de fortaleza y por guiar mis pasos en mi desarrollo como persona y como profesional.

A mi madre y mi familia por brindarme su total apoyo y por sus demostraciones de amor y confianza.

Al Maestro Juan José Lozada Castro por su orientación, su completa colaboración durante el desarrollo del trabajo de grado tanto personal como académica y por sus enseñanzas de vida.

A la Vicerrectoría de Investigaciones Postgrados y Relaciones Internacionales (VIPRI) por la financiación de este trabajo.

A los jurados Nelson Humberto Hurtado y Jaime Orlando Ruiz por sus correcciones y sugerencias presentadas.

A los integrantes del grupo de investigación Estudios de Sistemas Contaminantes y principalmente a David Arturo por sus atenciones y colaboraciones prestadas.

A los profesores y laboratoristas por sus enseñanzas académicas y su atención prestada.

A mis amigos y compañeros por su gran apoyo académico y personal y especialmente por hacer de mi trabajo una experiencia demasiado divertida.

RESUMEN

El presente estudio está basado en la optimización de las condiciones electrolíticas de una celda electroquímica de cátodo y ánodo separados selectivamente pero no aislados, la cual permite la transferencia de cargas selectivamente por medio de un sistema de membranas, dando origen a las células de flujo iónico selectivo (CFIS) para producción de hidrógeno como combustible alternativo partiendo de una matriz biológica abundante y de muy bajo coste que es la orina.

El uso de energías limpias ha ido creciendo, el hidrógeno es uno de los principales productos que a largo plazo podrían remplazar los combustibles fósiles y otras fuentes de energía convencionales, de acuerdo con la denominada “Economía del Hidrógeno” la producción mundial de este combustible es poco factible en términos económicos considerando aspectos como: consumo energético para la producción, transporte, almacenamiento, entre otros.

La orina es una fuente para producir hidrogeno económicamente más viables que otras fuentes, por esto los excrementos podrían aplicarse como precursores inmediatos para sustituir fuentes energéticas convencionales (hidrocarburos, gas domiciliario, hidroelectricidad, etc.), adicionalmente, las aguas residuales que contengan excrementos en general pueden ser tratadas mediante el uso de las CFIS, de tal manera que estas aguas sean remediadas y a la vez se produzca energía en forma de H_2 . En este trabajo al sistema electrolítico se le adecuó un sistema de paso de corriente mediante electrodos y electrolitos de tal manera que se facilitó la electrolisis principalmente de urea y moléculas orgánicas presentes en la orina, además se instaló un sistema de monitoreo que permite la medición de la cantidad de hidrógeno producido en línea y de manera continua, así como la medición de los parámetros eléctricos (potencial eléctrico aplicado y corriente eléctrica). Con esto fue posible calcular la máxima eficiencia energética de la célula, demostrando que éste sistema aporta un 79.2% de la energía eléctrica aplicada, utilizando un potencial de 4 V, una corriente de 0.23 A, con una concentración de ácido fosfórico de 0.0037 M y sin la adición de electrolitos a la orina. La CFIS alcanza porcentajes de H_2 con valores superiores al 70%.

ABSTRACT

The present study is based on the optimization of the electrolytic conditions of a separate but not isolated cathode and anode electrochemical cell, in which the charge transfer is facilitated selectively by means of a membrane system, this originates the ion flow cells selective (CFIS) for production of hydrogen as an alternative fuel starting from an abundant and very low cost biological matrix that is urine.

The use of clean energies has been growing, hydrogen is one of the main products that in the long term could replace fossil fuels and other conventional energy sources, according to the so-called "Hydrogen Economy" the global production of this fuel It is not very feasible in economic terms considering aspects such as: energy consumption for the production, transport, storage, among others.

Urine is a source to produce hydrogen economically more viable than other sources, so the excrement could be applied as immediate precursors to replace conventional energy sources (hydrocarbons, house gas, hydroelectricity, etc.), additionally, wastewater that containing excreta in general can be treated through the use of the CFIS, in such a way that these waters are remediated and at the same time energy is produced in the form of H₂. In this work the electrolytic system was fitted with a system of current pass through electrodes and electrolytes in such a way that the electrolysis was facilitated mainly of urea and organic molecules present in the urine, in addition a monitoring system was installed that allows the measurement of the amount of hydrogen produced online and continuously, as well as the measurement of electrical parameters (applied electrical potential and electric current), with this it was possible to calculate the maximum energy efficiency of the cell, demonstrating that this system contributes 79.2% of the electrical energy applied, using a potential of 4 V, a current of 0.23 A, with a concentration of phosphoric acid of 0.0037 M and without the addition of electrolytes to the urine. The CFIS reaches percentages of H₂ with values higher than 70%.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GENERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.	ESTADO DEL ARTE.....	19
3.1	MARCO TEÓRICO.....	19
3.1.1	Electroquímica.....	19
3.1.2	Electrólisis.....	19
3.1.3	Hidrógeno (H ₂).....	21
3.1.4	Urea.....	22
3.1.5	Orina.....	22
3.1.6	Eficiencia energética.....	25
3.1.7	Motor de Combustión Interna.....	26
3.2	ANTECEDENTES	26
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	37
4.1	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.....	37
4.2	CONSTRUCCIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE CÁTODO Y ÁNODOS SEPARADOS	38
4.2.1	Construcción de la célula.....	38
4.2.2	Implementación de la célula.....	41
4.2.3	Sistema MHYDROS.....	42
4.3	EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CELDA PARA PRODUCIR HIDRÓGENO CON PATRONES	44
4.4	OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA ELECTROLISIS DE LA ORINA	45
4.4.1	Preparación de la muestra.....	45
4.4.2	Diseño experimental para la optimización de la CFIS.....	46
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1	DESCRIPCIÓN DE LA CFIS	48
5.2	IMPLEMENTACIÓN DE LA CFIS	51
5.2.1	Estudio de la corriente eléctrica en la CFIS.....	51
5.2.2	Análisis de la medición de hidrógeno producido por la CFIS.....	54
5.2.3	Estudio acerca del sobrepotencial de la CFIS.....	62
5.3	EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CFIS PARA PRODUCIR HIDRÓGENO CON PATRONES	63
5.3.1	Modelo estadístico.....	64
5.3.2	Verificación de los supuestos de las respuestas I, II y III.....	64
5.3.3	Análisis de varianza (ANOVA) para la corriente.....	66
5.3.4	Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la corriente.....	67
5.3.5	Análisis de varianza (ANOVA) para el flujo de hidrógeno.....	69
5.3.6	Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre el flujo de hidrogeno.....	69

5.3.7	Análisis de varianza para la relación flujo de H ₂ /corriente (Eficiencia).....	70
5.3.8	Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la eficiencia.	71
5.4	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CFIS	74
5.4.1	Introducción a la optimización.....	74
5.4.2	Descripción general del diseño experimental.	76
5.4.3	Modelo estadístico.	77
5.4.4	Estimación de los supuestos de las respuestas I y II.	78
5.4.5	Análisis de varianza (ANOVA) para Peso de sólidos.	79
5.4.6	Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre el peso de los sólidos producidos.	79
5.4.7	Análisis de varianza (ANOVA) para la Eficiencia energética (η_e).....	82
5.4.8	Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la eficiencia energética.	82
5.5	ANÁLISIS ACERCA DE LA MAXIMA EFICIENCIA	85
5.6	ADAPTACIÓN DE LA CFIS CON CELDAS FOTOVOLTAICAS	86
5.7	LA CFIS EN APLICACIONES VEHICULARES.....	87
	CONCLUSIONES -----	89
	RECOMENDACIONES-----	91
	PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN-----	92
	BIBLIOGRAFÍA-----	93
	ANEXOS-----	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de la electrólisis de la urea en medio alcalino (KOH)	29
Figura 2. Fotografía de la caja de acrílico separada en dos compartimentos por un sistema de membranas.	39
Figura 3. Representación esquemática del sistema de membranas.....	39
Figura 4. Montaje completo de la CFIS con la descripción de las configuraciones de las placas electródicas	40
Figura 5. Fotografía de la celda con el Sistema de medición de hidrógeno.	43
Figura 6. Representación general de las direcciones de los campos eléctricos en la celda.	49
Figura 7. Representación gráfica del movimiento de los iones.	51
Figura 8. Representación de las configuraciones de las placas electródicas y de las distancias respectivas.	54
Figura 9. Curvas de porcentaje de hidrógeno en el tiempo.....	56
Figura 10. Variación del flujo total de gas y de hidrógeno respecto a la corriente	57
Figura 11. Curvas de Flujo de gas respecto al tiempo	58
Figura 12. Comparación del flujo de H ₂ con el flujo total de gas y con el %H ₂ , todos respecto al tiempo	59
Figura 13. Efecto de la presión en las mediciones de flujo total	60
Figura 14. Efecto de la presión en las mediciones del flujo de H ₂	60
Figura 15. Comparación del flujo de H ₂ a diferentes potenciales.....	62
Figura 16. Gráfica de probabilidad normal para residuos.....	65
Figura 17. Gráfica de residuos para corriente	65
Figura 18. Gráfica de residuos para el orden de ejecución de los tratamientos	66
Figura 19. Diagrama de Pareto para la corriente	68
Figura 20. Diagrama de efectos principales para la corriente.....	68
Figura 21. Gráfica de la interacción AB para la corriente	69
Figura 22. Diagrama de Pareto para el flujo de hidrógeno	70
Figura 23. Gráfica de efectos principales para flujo de hidrógeno	70
Figura 24. Diagrama de Pareto para la eficiencia	71
Figura 25. Gráfica de efectos principales para la eficiencia	72
Figura 26. Comparación de las dos eficiencias respecto a la concentración de ácido	73
Figura 27. Superficie de respuesta estimada para la corriente	74
Figura 28. Evaluación de la eficiencia energética respecto al potencial.....	76
Figura 29. Gráfica de medias por el método Fisher LSD para Peso de sólidos con el tipo de filtración	80
Figura 30. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para Peso de sólidos con el potencial.....	81
Figura 31. Grafica de interacciones sobre Peso de sólidos por los factores Potencial y Tipo de filtración.....	81
Figura 32. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para la eficiencia energética respecto al tipo de filtración.....	83

Figura 33. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para la eficiencia energética en base al potencial	83
Figura 34. Gráfica de interacción del potencial con el tipo de filtración para la eficiencia energética	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de la electrolisis para generar H ₂ a partir de varios sustratos.....	27
Tabla 2. Descripción de equipos materiales y reactivos	37
Tabla 3. Diseño factorial multinivel. Especificaciones de los factores con sus niveles ...	44
Tabla 4. Diseño factorial multinivel categórico (optimización). Factores y sus niveles. .	47
Tabla 5. Proporciones de H ₂ producido a potencial y condiciones electrolíticas constantes	55
Tabla 6. Comparación de un experimento a presión atmosférica y con vacío continuo ..	61
Tabla 7. Resultados del diseño experimental factorial completo 4 x 3	64
Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) para la respuesta I.....	67
Tabla 9. Análisis de varianza para el flujo de H ₂	69
Tabla 10. Análisis de varianza para la eficiencia.....	71
Tabla 11. Eficiencias respectivas al primer diseño experimental	73
Tabla 12. Resultados del Diseño Factorial Multinivel Categórico	77
Tabla 13. Análisis de varianza para Peso de sólidos	79
Tabla 14. Análisis de varianza para la Eficiencia energética.....	82

GLOSARIO

Condiciones Estándar: La versión actual de la norma de la IUPAC define como condiciones estándar a una temperatura de 0 °C (273,15 K) y una presión absoluta de 100 kPa (0,9869 atm, 14,504 psi). Mientras que la versión del NIST es una temperatura de 20 °C (293,15 K) y una presión absoluta de 101,325 kPa (1 atm, 14,696 psi).

Ion: Es una partícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula que no es eléctricamente neutro.

Electrolito: Un electrolito o electrólito es cualquier sustancia que contiene en su composición iones libres, que hacen que se comporte como un conductor eléctrico.

Sobrepotencial: Diferencia entre el potencial real necesario para iniciar una reacción de oxidación o reducción y el potencial obtenido a partir de la ecuación de Nernst (teórico).

Resistencia Eléctrica: Oposición que presenta un conductor al paso de la corriente eléctrica. Se mide en ohmios.

Corriente Eléctrica: Es el flujo de carga eléctrica que recorre un material o sustancia. Se debe al movimiento de las cargas (normalmente electrones e iones) en el interior del mismo. Se mide en Amperios.

Potencial Eléctrico: El potencial eléctrico en un punto, es el trabajo que debe realizar un campo eléctrico para mover una carga positiva desde dicho punto hasta el punto de referencia, dividido por unidad de carga de prueba. Se mide en voltios.

Vatio: Es la unidad de potencia eléctrica del Sistema Internacional de Unidades.

Electrodo: Es un conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, por ejemplo un semiconductor, un electrolito, el vacío del grupo (en una válvula termoiónica), un gas (en una lámpara de neón, o Argón), etc.

Ecuación De Nernst: La ecuación de Nernst se utiliza para calcular el potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C).

Célula de Flujo Iónico Selectivo: Sistema electrolítico que permite el flujo selectivamente de iones entre dos semiceldas a través de membranas de intercambio.

Membranas de intercambio: Son membranas poliméricas que permiten el paso de sustancias por medio de poros inertes o de poros con paredes cargadas de tal manera que a través del poro se transportan sustancias interactuando químicamente con estas paredes.

Puente eléctrico: Sistema metálico adaptado en las CFIS el cual permite la regulación de la diferencia de potencial en cada semicelda respecto al puente eléctrico. Entre sus funciones también está la de permitir contacto eléctrico entre las semiceldas de una CFIS.

Diseño Experimental: Técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental, en el cual se manipulan deliberadamente una o más variables, vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés.

Factor: Condición o elemento de un tratamiento estadístico que puede afectar un proceso o producto, Estadísticamente puede alterar la variable de respuesta.

Variables Respuesta: Característica del producto cuyo valor interesa mejorar mediante el diseño de experimentos.

Diseño Factorial: Es el estudio simultáneo de los efectos de varios factores que pueden influir en una variable respuesta.

Factor: Cualquier influencia que afecta la variable respuesta (excluyendo a los tratamientos) estos son controlados casi completamente por el experimentador.

Valor-P: Usado en estadística para determinar si un efecto es significativo con un intervalo determinado de confianza.

Razón-F: Representa la razón o división entre el cuadrado medio de las medias aritméticas de las respuestas de un tratamiento estadístico entre el cuadrado medio de las variables debidas al error. Sirve para calcular el valor-P de un determinado factor estadístico. Se usa para calcular el valor-P.

ABREVIATURAS

NITS: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
k: Kilo
M: Mega
m: mili
J: Julio
l: Litro
M: Molaridad
g: Masa en gramos
atm: Atmosfera de presión
Pa: Pascales
°C: Grado centígrado
K: Kelvin
min: Minutos
E: Potencial eléctrico
R: Resistencia eléctrica
 Ω : Ohm u Ohmio
I: Corriente eléctrica
A: Amperios
V: Voltio
W: Watt o Vatio
G: Grados de libertad
GEI: Gases de Efecto Invernadero
SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
AFM: Microscopía de Fuerza Atómica
BET: Brunauer-Emmett-Teller
XRD: Difracción de Rayos X o DRX
FTIR: Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier
PV: Fotovoltaico
EAOP: Proceso de Oxidación Avanzada asistido por Electroquímica
DQO: Demanda Química de Oxígeno
TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión
EIS: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
EDX: Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía
SEM-EDX: Microscopía Electrónica de Barrido - Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación global ha ido incrementándose con el paso del tiempo, siendo unas de las causas más influyentes la utilización de los combustibles fósiles (Bolin & Doos, 1989), los cuales son la principal fuente energética del mundo; también es sabido que a raíz de la continua disminución del petróleo esta línea energética está decreciendo (Friedman & Salvador, 2005), ya que son fuentes no renovables de energía, esta situación implica que es obligatorio el uso de fuentes alternativas de energía que no conduzcan al agotamiento de las reservas de hidrocarburos y que eviten la contaminación ambiental.

El hidrógeno molecular (H_2) ha llamado la atención de la comunidad científica debido a que cuenta con varias ventajas para ser una fuente alternativa de energía; es un gas que proporciona más energía en su combustión que los combustibles fósiles, 141.9 MJ/kg y 45.1 MJ/kg respectivamente (Pérez Ruiz & Villegas Sáez, 2007); su combustión es considerada limpia puesto que únicamente produce agua tras la reacción de combustión. No obstante, las investigaciones para el uso del hidrógeno como fuente energética han demostrado que está limitado por aspectos como: consumo energético para su producción, transporte y almacenamiento, entre otros, los aspectos mencionados hacen poco factible en términos económicos el uso de H_2 para estos fines (Flynn, Ball, & Wietschel, 2009).

Para producir hidrógeno existen diversas técnicas como Electrólisis del agua, Reformado con vapor, Oxidación parcial, Reformado autotérmico, Transformación termoquímica de la biomasa, entre otros (Rudnick, s. f.), el H_2 es un vector energético debido a que su producción implica consumo de energía, por tal motivo es necesario centralizar la investigación en formas que impliquen menores requerimientos energéticos, una de las técnicas más actuales para generar hidrógeno con mayor viabilidad energética es la electrolisis de la urea, la urea tras su oxidación electrolítica, genera hidrógeno, nitrógeno y dióxido de carbono, por cada mol del precursor se generan 3 de H_2 . El potencial teórico necesario para electrolizar un mol de urea es 0.37 V en condiciones estándar de NIST, significativamente menor que el necesario para el agua en las mismas condiciones que es 1.23 V (Boggs, King, & Botte, 2009).

La urea es el componente sólido mayoritario de la orina, por tal razón es factible realizar la electrolisis de la orina (y/o aguas residuales que contengan orina tanto humana como de animales) para generar hidrógeno, la orina además cuenta con una composición rica en iones que actúan como electrolitos, lo cual favorece la electrolisis de la misma; sin embargo, al ser una matriz muy compleja debido a la multitud de sus componentes, tras su electrolisis genera diversos subproductos tanto gaseosos que se pueden presentar en concentraciones mayores que el hidrógeno haciendo difícil su purificación, como sólidos precipitados que de alguna u otra manera pueden incrementar el sobrepotencial de una celda electrolítica a medida que avanza la reacción, e interferir en las semirreacciones electrónicas en la superficie del electrodo. Cabe resaltar que la orina posee otros tipos de moléculas orgánicas fácilmente oxidables (con potenciales que pueden ser superiores al de la urea) como ácido úrico, creatinina, entre otros. En este orden de ideas, es conveniente aprovechar la oxidación de toda la materia orgánica presente en la orina, para que de esta forma en un sistema electroquímico haya un mayor flujo de

electrones generados en la oxidación de las moléculas de tal manera que se incrementen las proporciones molares de los productos finales.

Por estas razones se ha implementado un sistema que separa las semirreacciones de oxidación y reducción en dos compartimentos distintos, separados por una interface eléctrica que permita el flujo selectivo de corriente por el sistema electrolítico, de tal manera que la oxidación de moléculas orgánicas de la orina se realice en un compartimento anódico, generando electrones que migren hacia el otro compartimento (el cátodo) donde ocurra la reducción y producción de hidrógeno con valores altos de pureza y una semicelda exenta de sub productos que alteren la semirreacción en la superficie del electrodo y contaminen el producto deseado (H_2).

Este trabajo está centrado en la implementación y optimización de un sistema electrolítico de cátodo y ánodo separados para la producción de hidrógeno a partir de la electrooxidación de las moléculas orgánicas presentes en la orina, principalmente urea.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Optimizar las condiciones electrolíticas para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis de urea y otros compuestos presentes en la orina mediante la utilización de una celda electroquímica de cátodo y ánodo separados en dos semiceldas con el fin de usar el H₂ producido en aplicaciones vehiculares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar una celda electroquímica con cátodo y ánodo separados en dos semiceldas para producir hidrógeno a partir de urea y orina.
- Evaluar las condiciones electrolíticas y la eficiencia para producir hidrógeno con patrones (urea y electrolitos de referencia).
- Optimizar las condiciones electrolíticas para la producción de H₂ a partir de la orina.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 MARCO TEÓRICO

3.1.1 Electroquímica.

La electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interfaz de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico, el electrolito, que puede ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido (Bell & Martínez-Álvarez, 2005).

Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones redox, y su importancia en la electroquímica es vital, pues mediante este tipo de reacciones se llevan a cabo los procesos que generan electricidad o, en caso contrario, son producidos como consecuencia de ella, estas reacciones se llevan a cabo en sistemas electroquímicos llamados celdas las cuales deben contar con una parte llamada ánodo, donde se lleva a cabo la reacción de oxidación y otra llamada cátodo, donde se presenta la reducción. En la mayoría de los casos la electroquímica se encarga de estudiar las reacciones de oxidación y reducción separadas (por medio de semiceldas) físicamente o temporalmente, en un sistema conectado a un circuito eléctrico; las reacciones estudiadas de esta manera se denominan semirreacciones, también se presentan reacciones redox en un solo recipiente con una misma disolución (Chang & College, 1999).

Cuando una reacción química es provocada por una diferencia de potencial aplicada externamente, se hace referencia a una electrolisis. En cambio, si la diferencia de potencial eléctrico es creada como consecuencia de la reacción química, se conoce como un “acumulador de energía eléctrica”, también llamada batería o celda galvánica (Bell & Martínez-Álvarez, 2005).

A la diferencia de potencial que genera una celda galvánica se le denomina potencial de celda o potencial termodinámico (calculado teóricamente por la ecuación de Nernst) y es la tendencia a que una reacción electroquímica pase de un estado de No equilibrio a uno en equilibrio. Cuando inicia dicha reacción, el potencial de celda está en su máximo valor y a medida que la reacción se acerca al equilibrio, el potencial disminuye gradualmente hasta llegar a cero, a esto se le conoce como descarga de la celda y en este punto la reacción electroquímica (las dos semirreacciones) se encuentran en equilibrio y los productos y reactivos están en proporciones correspondientes a su constante de equilibrio, por lo tanto ya no hay flujo de electrones y por ende se extingue la corriente eléctrica (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

3.1.2 Electrólisis.

Al fenómeno en el cual la energía eléctrica se transforma en energía química se le denomina electrólisis; donde se produce rompimiento de enlaces químicos a causa de la energía eléctrica aplicada. Este fenómeno se lleva a cabo en sistemas denominados celdas electrolíticas. En ellas ocurre la captura de electrones por especies oxidadas en el cátodo (la reducción) y la liberación de electrones por especies reducidas en el ánodo (la oxidación). Cuando hay una corriente eléctrica neta en una celda electrolítica, el potencial eléctrico medido entre los dos electrodos ya no es la sola diferencia entre los dos potenciales de los electrodos como se calcula a partir de la ecuación de Nernst. En estas circunstancias deben considerarse dos fenómenos adicionales: la caída de IR y la polarización. Debido a estos fenómenos, se requieren potenciales eléctricos mayores que el potencial termodinámico para operar una celda electrolítica (Skoog et al., 2015).

3.1.2.1 Potencial óhmico: caída de IR.

Las celdas electroquímicas, como los conductores metálicos, oponen resistencia al flujo de carga eléctrica. La ley de Ohm describe el efecto de esta resistencia sobre la magnitud de la corriente eléctrica en la celda. El producto de la resistencia, R, en ohms (Ω) de una celda y la corriente I en amperios (A) es llamada potencial óhmico o caída de IR de la celda, ecuación 1. Normalmente, se intenta minimizar la caída de IR en la celda mediante una resistencia de celda muy baja (alta fuerza iónica) o al usar una celda de tres electrodos (Skoog et al., 2015).

$$E = IR \quad (1)$$

3.1.2.2 Efectos de la polarización

Se llama polarización electroquímica a la reducción de la fuerza electromotriz de un elemento electroquímico como consecuencia de las alteraciones que su propio funcionamiento provoca en sus partes constituyentes, los electrodos y el electrolito. La reducción de la corriente que ocurre en una celda equivale a un aumento de la resistencia interna (Hoppe, 1898). El término polarización se refiere a la desviación que tiene el potencial del electrodo de su valor teórico calculado por la ecuación de Nernst sobre el paso de corriente. Los factores que influyen sobre la polarización son 1) tamaño, forma y composición del electrodo; 2) composición de la disolución del electrolito; 3) temperatura y velocidad de la agitación; 4) nivel de corriente y 5) estado físico de las especies químicas que participan en la reacción (Skoog et al., 2015).

Los fenómenos de polarización se pueden dividir en dos categorías: polarización cinética y polarización por concentración. En la primera la magnitud de la corriente eléctrica está limitada por la velocidad de una o ambas reacciones del electrodo, es decir, por la velocidad de la transferencia de electrones entre los reactantes y los electrodos. Y la segunda ocurre debido a la velocidad limitada de transferencia de masa desde la disolución hacia la superficie del electrodo. Los reactantes son transportados hacia la superficie de un electrodo mediante tres mecanismos: difusión, migración y convección. Los productos son removidos de la superficie del electrodo por las mismas vías.

Difusión: es el movimiento de una especie química bajo la influencia de un gradiente de concentración. Es el proceso que causa que los iones o moléculas se desplacen desde una región de mayor concentración de una disolución hacia otra región más diluida.

Migración: es el movimiento de los iones a través de la disolución como resultado de la atracción electrostática entre los electrodos y los iones.

Convección: es el transporte de iones o moléculas a través de una disolución como resultado de la agitación, vibración o gradientes de temperatura (Skoog et al., 2015).

La electrolisis ha sido muy usada en aplicaciones científicas como por ejemplo, electrogravimetría y coulombimetría, además es uno de los métodos más prometedores a la hora de producción de hidrógeno, uno de los principales portadores de energía en el mundo.

3.1.3 Hidrógeno (H₂).

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido altamente inflamable y no es tóxico, este se quema en el aire formando una llama azul pálida casi invisible. El hidrógeno es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire; por esta razón, su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. Éste gas es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular (Nordeste, s. f.).

Los problemas con el hidrógeno son: -en cuanto al fuego: los escapes de alta presión frecuentemente se inflaman produciendo una llama muy caliente y casi invisible. -En cuanto a la salud: no es tóxico, pero está incluido entre los gases asfixiantes cuando sustituye al oxígeno en un ambiente cerrado (Nordeste, s. f.).

La producción de hidrógeno se realiza mediante diversos métodos que requieren la separación de éste gas, de otras especies químicas como el carbono (en los combustibles fósiles) y el oxígeno (en el agua). El hidrógeno se extrae tradicionalmente de los combustibles fósiles (habitualmente hidrocarburos) - compuestos de carbono e hidrógeno por medio de procesos químicos. El hidrógeno también puede ser obtenido del agua por medio de producción biológica en un biorreactor de algas, o usando electricidad (por electrolisis del agua)- químicos (por reducción química) o calor (por termólisis); estos métodos están menos desarrollados en comparación con la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos pero su crecimiento aumenta, por sus bajas emisiones en dióxido de carbono que permiten reducir la contaminación y el efecto invernadero. El descubrimiento y desarrollo de métodos más baratos de producción masiva de hidrógeno acelerará el establecimiento de la denominada Economía del Hidrógeno (Rifkin, 2014).

El hidrógeno es muy importante en diversos procesos, por eso su demanda a nivel mundial es alta. Se utiliza para procesar combustibles fósiles, para producir amoníaco, para reducir muchos minerales metálicos, se utiliza como un agente hidrogenante para producir metanol y convertir aceites y grasas no saturada insalubres en aceites y grasas saturadas, también

se usa en la producción de ácido clorhídrico, utilizado ampliamente en las industrias químicas (Callón Álvarez, s. f.), pero el interés creciente internacional en la actualidad es usarlo como combustible con el fin de eliminar la dependencia que se tiene con el petróleo, y para esto es necesario extraer hidrógeno de sustratos diferente a los fósiles (Rudnick, s. f.).

El hidrógeno constituye una opción muy atractiva para su uso como combustible, ya que se trata de un producto viable y eficiente que permite una producción de energía distribuida. Sin embargo, puesta en marcha la denominada economía del hidrógeno se requiere superar las barreras tecnológicas que impiden su pleno desarrollo dentro del sistema energético actual (Rifkin, 2014). Desde el punto de vista de la producción y almacenamiento de hidrógeno, recientemente se están desarrollando estudios que proponen el empleo de la urea presente en la orina (mediante electrólisis) para este fin (Boggs et al., 2009), destacando los beneficios de su empleo, así como la necesidad de continuar con la investigación y el desarrollo para su implantación real.

3.1.4 Urea.

La urea es un compuesto orgánico nitrogenado que responde a la fórmula $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Su descubrimiento, en 1727 por Herman Boerhaave, supuso la fundación de la química orgánica moderna. Puede sintetizarse a partir de cianato amónico (síntesis de Wöhler) cuyo mecanismo de reacción es aún desconocido. Además, la urea se produce en la naturaleza a partir del catabolismo de las proteínas en el hígado de los mamíferos y las aves, y se excreta en la orina de los mismos.

A partir de la electrólisis de la urea se puede generar hidrógeno, como ya se lo ha mencionado; ese proceso tiene ventajas respecto al reformado de metano, que es actualmente la ruta habitual para la producción de H_2 , ya que su cinética es más rápida, la descomposición no requiere aditivos y el hidrógeno generado está libre de CO. Por otra parte, en comparación con otros productos químicos que pueden ser empleados para la producción de hidrógeno, las principales ventajas del empleo de la urea residen en sus propiedades químicas (no es tóxica, ni inflamable, ni dañina para el medio ambiente, ni explosiva, ni corrosiva) (Rollinson, Jones, Dupont, & Twigg, 2011).

La electrólisis de la urea presente en la orina sería una mejor alternativa para la producción de hidrógeno como combustible, por lo cual la orina de animales y humanos puede ser directamente utilizada; debido a que la orina es el residuo más abundante en la Tierra (Irwin, 2009), además se evitarían problemas ambientales, pues contamina las aguas aumentando los costos de tratamiento de estas.

3.1.5 Orina.

3.1.5.1 Composición.

El ser humano elimina aproximadamente 1.4 litros de orina al día. Cerca de la mitad de los sólidos que contiene son urea, el principal producto de degradación del metabolismo de las proteínas. La orina incluye aproximadamente 95% de agua; 2% de sales minerales, entre ellas se

puede encontrar; cloruros, fosfatos, bicarbonatos, sulfatos y sales amoniacaes; 3% de sustancias orgánicas, dentro de estas se encuentran la urea; ácido úrico; ácido hipúrico, creatinina... además existe amonio, nitrógeno, cetosteroides, fósforo; entre otros. Un litro de orina contiene normalmente 22 g de urea (a una concentración de 0.37 M) (Duque Ramirez & Rubio Vanegas, 2006).

3.1.5.2 Propiedades físicas y químicas de la orina.

Color: es variable y está determinado por la concentración, presencia de medicamentos, compuestos endógenos y exógenos y su pH. La orina, recién emitida, es transparente, con un color que oscila entre amarillo pálido y oscuro. Olor: en la mayoría de las personas la orina tiene un olor a su género; sin embargo, después de permanecer expuesta al medio ambiente durante algún tiempo, por acción de las bacterias, se forma amoniaco con su olor característico. Aspecto: aunque en términos generales es limpia, en ocasiones puede tener un aspecto turbio, producto de la precipitación de uratos y fosfatos en la vejiga; dicha precipitación se da por cambios en la acidez urinaria. Espuma: normalmente al emitir la orina o al agitar una muestra en un recipiente se forma una pequeña cantidad de espuma; la presencia de abundante espuma significa modificación de la tensión superficial por alguna afección que implique pérdida de proteínas o sales biliares, además el movimiento interno de iones (durante el proceso de electrólisis) ocasiona procesos de coagulación por ende formación de sólidos y espuma. Densidad: la densidad se correlaciona con la cantidad de sólidos disueltos en la orina. pH urinario: junto con los pulmones, los riñones cumplen con la función de mantener la concentración de iones hidronio en plasma y líquido extracelular, para esto se requiere que diariamente sea excretado el exceso de metabolitos ácidos, ya sea como ácido carbónico excretado por los pulmones y los iones hidronio unidos a los fosfatos y sulfatos, excretados por el riñón; los riñones normales producen orina con gran variación en el pH: 5 a 8.0, estas variaciones son debidas al tipo de dieta, cambios climáticos y actividad física (Duque Ramirez & Rubio Vanegas, 2006).

3.1.5.3 Electrólisis de orina.

La orina es una matriz que posee propiedades y componentes que la hacen un medio adecuado para su electrólisis. La cantidad de iones de sales, ácidos y bases le permiten ser una fase líquida electrolítica eficiente debido a que permite apreciables flujos de corriente, de tal manera que no se necesiten aditivos electrolíticos cuando es sometida a la acción de una reacción electroquímica. Sin embargo cuando durante la reacción es sometida a potenciales eléctricos altos muchas sustancias internas se pueden ver afectadas generando un gran número de productos los cuales pueden alterar el sobrepotencial de la celda de una manera significativa, o bien sea, es posible incrementar la cantidad de productos planeados. La orina posee varios componentes orgánicos los cuales principalmente tienden a electrolizarse y si se controla el potencial aplicado a una celda, es posible establecer condiciones en las cuales los productos planeados sean más significativos que los productos indeseables.

Como ya se ha mencionado, está comprobado que es posible obtener hidrógeno a partir de electrólisis de orina, debido principalmente a la urea contenida. La urea al electrolizarse genera hidrógeno, nitrógeno y dióxido de carbono con un requerimiento energético menor que en la electrólisis del agua. De acuerdo a la literatura en general la electrólisis de la urea presente en la orina se realiza sin unión líquida, es decir, en un solo recipiente. Ahora bien, si se desea

electrolizar otro tipo de moléculas orgánicas presentes en la orina para generar hidrógeno, es necesario una celda electrolítica con unión líquida, dicho en otras palabras, una celda con cátodo y ánodo separados en dos compartimentos (Lozada-Castro, 2017). A continuación se detallan generalmente las especificaciones de una celda de cátodo y ánodo separados. Una celda con dichas especificaciones se describirá a lo largo de este trabajo.

La mencionada celda requiere de una separación inter semiceldas con membranas, una de intercambio catiónico como el Nafion y una genérica que no sea selectiva a iones como el Film de polietileno. Inicialmente la celda debe poseer electrodos de acero inoxidable (Lozada-Castro, 2017). Si el hidrogeno producido se lo implementa directamente en un automóvil con motor de combustión interna (sin almacenarlo), es necesario que el recipiente de la celda sea de un material adecuado (fácilmente manejable y resistente) como el Acrílico.

Acrílico: El acrílico es el polímero de metil metacrilato, PMMA. Es un Termoplástico rígido excepcionalmente transparente. En su estado natural es incoloro pero se puede pigmentar para obtener una infinidad de colores. Es inerte a muchas sustancias corrosivas, su resistencia a la intemperie hace que sea el material idóneo para una variedad de aplicaciones al aire libre, la resistencia al impacto del acrílico es muy alta; presenta buena resistencia mecánica y estabilidad (UltraPlasS.A., s. f.).

Acero Inoxidable: En metalurgia, el acero inoxidable se define como una aleación de acero (con un mínimo del 10 % al 12 % de cromo contenido en masa). También puede contener otros metales, como por ejemplo molibdeno y níquel. El acero inoxidable es un acero de elevada resistencia a la corrosión, dado que el cromo u otros metales aleantes que contiene, poseen gran afinidad por el oxígeno y reaccionan con él formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del hierro. Sin embargo, esta capa puede ser afectada por algunos ácidos, dando lugar a que el hierro sea atacado y oxidado por mecanismos intergranulares o picaduras generalizadas. El acero como la mayoría de los metales es un buen conductor eléctrico, tan solo tiene una resistividad eléctrica alrededor de los 70 $\mu\Omega\text{cm}$, además sus propiedades como antioxidable lo hacen propicio y casi inerte en las reacciones electroquímicas brindando un sitio para cada semireacción y sin prácticamente participar en ellas (InternationalStainlessSteelForum, s. f.).

Nafion: El Nafion ha sido y es el punto de numerosas investigaciones para obtener propiedades fisicoquímicas superiores. La estructura química del Nafion consiste en una cadena polimérica principal de politetrafluoroetileno (PTFE) de naturaleza hidrofóbica, responsable de su estabilidad mecánica y cadenas laterales unidas por enlaces éter y finalizadas con grupos sulfónicos que poseen naturaleza hidrofílica y que son los responsables del tratamiento iónico. La existencia de agregados formados por los restos iónicos, llamados literalmente en la bibliografía como agregados permiten el paso de protones a través de la membrana (Mauritz & Moore, 2004). El mecanismo de transporte de los protones de un lado a otro de la membrana ha sido estudiado, debido a que el transporte de protones se ve favorecido al aumentar la hidratación de la membrana y además la conductividad varía muy ligeramente con la temperatura, el mecanismo de Grotthus es el más aceptado. Este mecanismo propone que en realidad hay una reorganización de átomos de manera que el protón se va trasladando de molécula en molécula. Éstas se encuentran en las regiones hidrofílicas que forman los agregados de grupos sulfónicos

(Gutiérrez Beltrán, Osuna Alarcón, & Martínez Montemayor, 2012). Antes de usar las membranas se les debe realizar un pretratamiento adicionándola una disolución acuosa de ácido sulfúrico a ebullición y posteriormente en agua destilada con el fin de remover algunas impurezas y óxidos. Las aplicaciones del nafion en electroquímica generalmente se centran en las celdas de combustible, en las cuales el hidrogeno, el principal combustible se descompone en iones hidronio, los cuales atraviesan la membrana de nafion desde el cátodo hacia el ánodo donde se oxidan en presencia de oxígeno para generar agua.

Film de polietileno: Este Film también conocido como Película stretch, Película estirable o Stretch film, es una membrana elástica polimérica fabricada de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El polietileno (PE) es químicamente el polímero más simple, se representa con su unidad repetitiva $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Este polímero es prácticamente inerte en medios inorgánicos e incluso en medios electroquímicos, así que, generalmente, no interactúa químicamente cuando está en contacto con sustancias electrolíticas (Mariano, 2012). Una membrana LLDPE con un espesor de 0.1 mm posee nano poros con diámetros alrededor de 30 Ångströms (Å)(Palacio Martínez, 1998), por estos poros pueden pasar moléculas pequeñas como el agua (2Å) y sus disociados (H_3O^+ y OH^-) y también iones monoatómicos o poliatómicos pequeños como Na^+ (3Å), K^+ (4Å), HCO_3^- (11Å), etc. (Vega, 2013). Los iones o átomos y moléculas neutras que puedan atravesar un film LLDPE lo pueden hacer por fenómenos de difusión, migración y convección. Cabe aclarar que en un sistema electrolítico con corriente los flujos de masa/carga a través de la membrana se llevan a cabo primordialmente por el fenómeno de migración.

Al entender que el proceso de electrolisis de orina en la celda de cátodo y ánodo separados para producir hidrógeno necesita aplicación de energía eléctrica, y además conociendo que el hidrógeno es una fuente de energía, es necesario determinar las relaciones de la energía en forma de hidrógeno producida respecto a la energía eléctrica aplicada. Para esto es necesario establecer la *eficiencia energética* del sistema electrolítico.

3.1.6 Eficiencia energética.

Para definir la eficiencia de un proceso electrolítico suelen utilizarse diversos índices. Uno de los más empleados es la *eficiencia energética*, η_e , como la relación entre el poder calorífico del producto obtenido y la energía consumida en su obtención, de acuerdo a la ecuación 2 (Hortal & Barrera, 2012).

$$\eta_e = \frac{H_{c,H_2}}{e_c} \quad (2)$$

Donde, H_c es la entalpía de combustión, la cual para el hidrógeno tiene un valor de $H_{c,H_2} = 286 \text{ kJ/mol}$ y e_c representa la energía eléctrica aplicada, la cual puede ser medida en vatios. Los vatios se obtienen del producto entre el voltaje y la corriente, según la ecuación 3.

$$W = EI \quad (3)$$

Un mol de hidrógeno teóricamente puede aportar 286 kJ en un motor de combustión interna, pero de acuerdo al ciclo de Carnot, solo es una fracción de su energía química que se convierte en energía mecánica. De todas formas al igual que otros combustibles, el hidrógeno si puede ser usado para aplicaciones vehiculares.

3.1.7 Motor de Combustión Interna.

Esta investigación se basa en la producción de hidrógeno a partir de la electrolisis de la orina el cual puede ser usado como combustible vehicular, por eso, es necesario tener información acerca de los motores de combustión interna. El hidrógeno al ser quemado en la parte interna del motor se comporta muy similar a los otros combustibles por este motivo un automóvil de gasolina si puede ser impulsado por hidrógeno; y no solo esto, además la combustión interna mejora, se vuelve más eficiente y principalmente se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (Zamfirescu & Dincer, 2011).

Un motor de combustión interna basa su funcionamiento, en el quemado de una mezcla comprimida de aire y combustible dentro de una cámara cerrada o cilindro, con el fin de incrementar la presión y generar con suficiente potencia el movimiento lineal alternativo del pistón. Este movimiento es transmitido por medio de la biela al eje principal del motor o cigüeñal, donde se convierte en movimiento rotativo, el cual se transmite a los mecanismos de transmisión de potencia (caja de velocidades, ejes, diferencial, etc.) y finalmente a las ruedas, con la potencia necesaria para desplazar el vehículo a la velocidad deseada y con la carga que se necesite transportar. Mediante el proceso de la combustión desarrollado en el cilindro, la energía química contenida en el combustible es transformada primero en energía calorífica, parte de la cual se transforma en energía cinética (movimiento), la que a su vez se convierte en trabajo útil aplicable a las ruedas propulsoras; la otra parte se disipa en el sistema de refrigeración y el sistema de escape, en el accionamiento de accesorios y en pérdidas por fricción. En este tipo de motor es preciso preparar la mezcla de aire y combustible convenientemente dosificada, lo cual se realizaba antes en el carburador y en la actualidad con los inyectores en los sistemas con control electrónico. Después de introducir la mezcla en el cilindro, es necesario provocar la combustión en la cámara del cilindro por medio de una chispa de alta tensión que la proporciona el sistema de encendido. Antes de llegar el combustible al carburador (en automóviles clásicos), este pasa por conductos que parten del tanque de almacenamiento, estos conductos pueden ser modificados para recibir combustible de distintos lugares, no únicamente del tanque (Sena, 2002).

3.2 ANTECEDENTES

Los estudios reportados en la literatura relacionados con el tema de investigación planteado en este trabajo se centran en el análisis de los electrodos de las celdas electroquímicas para electrolizar urea/orina. Generalmente se busca incrementar el área superficial de los electrodos (aumentar las áreas activas) y se investiga sobre características químicas de los catalizadores electródicos con el fin de aumentar la velocidad de la reacción electrolítica, incrementar la densidad de corriente y disminuir los sobrepotenciales inherentes a estos

procesos. También los estudios se centran sobre la capacidad que tienen estos sistemas para remediar aguas. Sin embargo, casi la totalidad de los antecedentes respecto a la electrolisis de la urea/orina se basan en celdas electrolíticas sin unión líquida, es decir, dos electrodos en un mismo electrolito (en un solo recipiente). En este trabajo se implementa un electrolizador con unión líquida, que es una celda separada en dos semiceldas con electrolitos diferentes en cada una, unidas por un sistema de membranas. En un sistema como este se facilita la generación de hidrógeno mediante la reducción de iones hidronio producidos por el equilibrio químico del agua en una semicelda catódica, los cuales migran selectivamente desde la semicelda anódica, es decir, se puede aprovechar la gran cantidad de electrones producidos en la oxidación de la materia orgánica, reduciendo iones que fluyen selectivamente por membranas entre los dos compartimentos de la célula. A un sistema como este el grupo de investigación Estudios de Sistemas Contaminantes (GIESIC) de la Universidad de Nariño le ha llamado Célula de Flujo Iónico Selectivo (CFIS) y es un sistema nuevo y único (Sistema inventado y/o desarrollado en el grupo GIESIC) que aprovecha la oxidación de moléculas orgánicas en los excrementos para generar hidrógeno. Este invento participó en la convocatoria PIPM-17 organizada por la asociación Innpulsa, para el apoyo a la protección de invención con potencial de mercado, el cual fue beneficiado y actualmente está en proceso de patente (USCE-1503, agosto 11 de 2017 Innpulsa), las CFIS fueron desarrolladas como una alternativa para disminuir el impacto ambiental negativo causado por el uso de fuentes convencionales de energía como los hidrocarburos, gas domiciliario etc., así como disminuir la contaminación causada por el vertimiento de los excrementos a las fuentes hídricas (Lozada-Castro, 2017).

Existen distintos métodos de obtención de hidrógeno, algunos más desarrollados que otros. Unos se encuentran en etapa industrial y otros en etapa experimental. Los procesos más usados a nivel mundial para la producción de hidrógeno son: primero técnicas tradicionales como: *Electrólisis del agua*, *Reformado con vapor*, *Oxidación parcial*, *Reformado autotérmico*, y técnicas en desarrollo como: *Electrólisis a alta temperatura*, *Transformación termoquímica de la biomasa y producción a partir de microorganismos*. Al igual que la electricidad, el hidrógeno es un transportador excelente de energía, ya que puede producirse a partir de diferentes y abundantes precursores, tales como gas natural, carbón, agua y energías renovables (Rudnick, s. f.).

La producción de hidrógeno mediante electrolisis es variada; es posible obtener este gas a partir de agua, amoníaco, urea y otros compuestos orgánicos. En la tabla 1 se presenta una comparación general de la electrolisis de estos sustratos. Cabe aclarar que los datos mostrados en la tabla no son los máximos existentes, sino, los valores máximos encontrados en los reportes.

Tabla 1. Comparación de la electrolisis para generar H₂ a partir de varios sustratos

	Potencial teórico	Potencial reportado	Eficiencia energética	Observación
Electrólisis de Agua	1.23 V	N/R	76%	Es el método electrolítico más conocido y usado para la producción de H ₂ a nivel mundial. La electrolisis se realiza principalmente en medio alcalino (DepartmentofEnergy, 2015).

Electrólisis de Amoniaco	0,039 V	0,077 V	71%	La electrólisis de amoniaco es más viable termodinámicamente que la del agua debido a que se produce un un potencial teórico menor, sin embargo alcanza eficiencias energéticas menores que el agua en celdas convencionales con electrodos de platino (Hanada et al., 2010).
Electrólisis de Urea	0,37 V	3 V	10%	La electrólisis de urea es más viable termodinámicamente que la del agua debido a que se produce a un potencial teórico menor, sin embargo se encuentra reportada una eficiencia energética significativamente menor (Boggs et al., 2009; Kim, Choi, Choi, Hoffmann, & Park, 2013).
Electrólisis de Compuestos Orgánicos	N/R	4 V	70%	Se reportan estudios de electrólisis de distintos compuestos orgánicos los cuales alcanzan eficiencias energéticas hasta 70% con potenciales de 4 V (Park, Vecitis, & Hoffmann, 2008).

Nota: N/R: No se Reporta

Como se mencionó en la tabla 1, el hidrógeno puede ser producido a partir de la electrólisis del amoniaco, que también es un sub producto de la orina cuando ésta es sometida al ambiente. La orina que se descompone genera amoniaco a partir de urea. Los productos de la electro-oxidación del amoniaco son nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso (Boggs & Botte, 2009). El amoniaco tiene un poder de hidrógeno energético elevado. El NH_3 contiene 17.8 % en masa de H_2 , además en una celda con electrodos de platino electrodepositado en acero inoxidable en medio alcalino y usando amidas metálicas como soportes de electrolitos se alcanzó una eficiencia energética de 71% (Hanada et al., 2010).

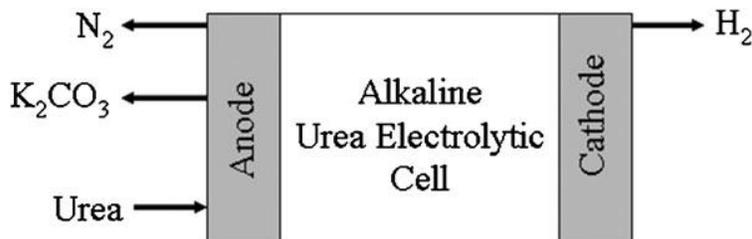
Teniendo en cuenta que el tema principal de este trabajo se centra en la electrólisis de compuestos orgánicos presentes en la orina principalmente urea a continuación se describen trabajos representativos acerca de esto.

Datos oficiales muestran que para producir 1 Kg de H_2 por electrólisis del agua se gastan 4,1 dólares, siendo el valor de la electricidad de 0,07 dólares por KWh, mientras que por electrólisis de la urea el costo es de 2,6 dólares por Kg de H_2 , es decir, los costos se reducen en un 36% (Wang, Yan, Vijapur, & Botte, 2013). Además de lo anterior se ha encontrado teóricamente que el hidrógeno obtenido por electrólisis de la orina puede llegar a ser hasta un 70% más barato que el conseguido a partir del agua (Boggs et al., 2009) (esto teniendo en cuenta otros factores además de la electricidad, como el uso de electrolitos, las condiciones de presión y temperatura, etc.).

El interés de usar la orina como sustrato para la producción de hidrógeno está aumentando cada vez más, hasta el punto que la prensa mundial ya habla de que en un futuro la orina será la solución energética para la escasez del petróleo. La obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis de la urea presente en la orina se ha tratado en varias instituciones. Se han publicado algunos trabajos en bases de datos reconocidas concernientes a estos temas.

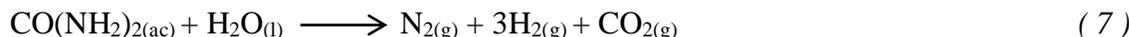
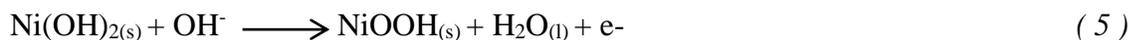
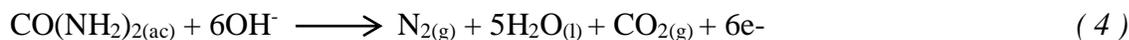
En uno de estos trabajos (Boggs et al., 2009) se propone el desarrollo de un proceso electroquímico a partir de la electrólisis de la urea en un medio alcalino (utilizando KOH) para producir H₂ desde la urea como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Proceso de la electrólisis de la urea en medio alcalino (KOH)



Fuente: (Boggs et al., 2009)

Los resultados muestran que la orina, con un promedio de concentración de 0,33 M de urea, puede ser electroquímicamente oxidada con un metal de transición de bajo costo, níquel, de acuerdo con las siguientes ecuaciones.



La urea se oxida en el ánodo en un electrodo estándar con potencial de 0.46 V (Ec. 4). La oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH en el ánodo es una reacción que se atribuye a la corriente durante la electrólisis y se produce a 0.49 V (Ec. 5). Ocurre una reducción del agua alcalina que se produce en el cátodo en 0.83 V (Ec. 6). Por lo tanto la ecuación total (Ec. 7), se da con un potencial electrolítico de 0.37 V el cual es termodinámicamente necesario para electrolizar urea, cabe resaltar que el hidróxido de níquel es insoluble en medio alcalino lo cual constituye una dificultad que solucionar.

En (King & Botte, 2011a) se demostró una tecnología para la producción de hidrógeno y otros productos valiosos (nitrógeno y agua limpia) a través de la oxidación electroquímica de la urea en medio alcalino. Además, este proceso remedia nitratos tóxicos e impide las emisiones gaseosas de amoníaco. Las mejoras a la electrólisis de la urea se hicieron mediante el reemplazo del electrolito acuoso de KOH con un electrolito en gel de poli(ácido acrílico). Se utilizó un pequeño volumen de electrolito en gel de poli(ácido acrílico) para conseguir la oxidación electroquímica de la urea mejorando el requerimiento previo de grandes cantidades de hidróxido de potasio acuoso. El reemplazo de electrolito de KOH con un electrolito de gel para la producción de hidrógeno a través de la electrólisis de urea permitiría que el proceso fuera adecuado para aplicaciones de generación de hidrógeno portátil, distribuida o remota debido a la seguridad inherente del sistema.

En otro trabajo (King & Botte, 2011b) se ha demostrado que la electrólisis de urea es un método viable para la remediación de aguas residuales y la producción simultánea de hidrógeno. El catalizador de níquel de bajo costo es óptimo para la oxidación de urea en medios alcalinos pero se necesitan mejoras para reducir al mínimo la obstrucción de la superficie y aumentar la densidad de corriente. Se investigaron catalizadores multi-metal mediante el depósito de los metales del grupo del platino sobre un sustrato de níquel. Fueron probados rodio y níquel para reducir la obstrucción de la superficie y aumentar la estabilidad del catalizador. Electrodo Rh-Ni redujeron el sobre potencial para la electro-oxidación de urea y la mejora de la densidad de corriente en un factor de 200 en comparación con un catalizador de Ni.

En (Wang, Yan, & Botte, 2011) sintetizaron nanosheets de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bidimensionales y se usaron como electrocatalizadores para la electrooxidación de urea. Las mediciones electroquímicas mostraron que los nanosheets de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ catalizan la electrooxidación de la urea a un potencial menor que el catalizador de hidróxido de níquel en polvo (por disminución del sobrepotencial en 100 mV) con una mayor densidad de corriente, y de esta manera resultan prometedores para aplicaciones en remediación de aguas residuales ricas en urea, producción de hidrógeno, sensores electroquímicos y pilas de combustible.

En (Wang, Yan, Vijapur, & Botte, 2012) se sintetizaron nanoribbons (nanoláminas de grafeno) unidimensionales de hidróxido de níquel mediante un sencillo método hidrotérmico y se utilizaron como electrocatalizadores para la oxidación electrocatalítica de urea. Para caracterizar los nanoribbons de hidróxido de níquel se utilizaron las técnicas SEM, AFM, BET, XRD, espectroscopia Raman, espectroscopia FTIR, voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El análisis electroquímico mostró que la corriente de oxidación de la urea debida a los nanoribbons de hidróxido de níquel es más de 10 veces mayor que la de los polvos de hidróxido de níquel. La oxidación electrocatalítica mejorada de la urea con nanoribbons de hidróxido de níquel revela un gran potencial para aplicaciones futuras en la producción de hidrógeno, remediación de aguas residuales ricas en urea y células de combustible. El aumento de la densidad de corriente obtenida representa un progreso significativo hacia la construcción de electrolizadores compactos de urea para la producción de hidrógeno a demanda.

En (Yan, Wang, & Botte, 2012) se evaluaron electrocatalizadores de hidróxido bimetalico de níquel-cobalto, sintetizados mediante un método de electrodeposición de una etapa, para la oxidación de la urea en condiciones alcalinas con la intención de reducir el potencial de oxidación para esta reacción. Se observó una reducción significativa de la sobrepotencia (150 mV) de la reacción con el electrodo de hidróxido bimetalico de níquel-cobalto (contenido de Co aproximadamente 43%) cuando se comparó con un electrodo de hidróxido de níquel. La disminución del potencial de oxidación de la urea en los electrodos de hidróxido bimetalico de níquel-cobalto revela un gran potencial para aplicaciones futuras de la electro-oxidación de urea, incluyendo remediación de aguas residuales, producción de hidrógeno, sensores y células de combustible.

Hay varios estudios que buscan mejorar la electrólisis de la urea, en uno de estos (Ji, Chan, Jow, & Wu, 2013), se produjeron nanotubos huecos de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en un marco de Ni en 3

dimensiones, a partir de la hidrólisis de cloruro de níquel en presencia de nanovarillas hexagonales de ZnO. Estos fueron utilizados como electrocatalizadores para la electrólisis de urea; esta electrólisis fue investigada por voltametría y cronoamperometría en KOH 1M (electrolito). La oxidación electroquímica de urea se inició a 0.300 V cerca del potencial de aparición de la transición de Ni(OH)₂ a NiOOH, lo que implica que el NiOOH es un electrocatalizador eficaz para la oxidación de urea. La prueba de cronoamperometría reveló que el electrodo de nanotubos exhibe una densidad de corriente mucho mayor que el electrodo de película (de Ni(OH)₂), lo que refleja que el electrodo de nanotubos puede acelerar la electrólisis de urea. Las principales razones para este aumento son: (1) El marco en 3D de Ni ofrece una buena red conductora eléctrica que le permite viajar a los electrones a través de este; (2) el espacio entre los nanotubos y los nanotubos huecos de extremo abierto proporciona una gran área superficial accesible al electrolito.

En otro trabajo (Wang et al., 2013), se sintetizaron nanocompuestos de grafeno-níquel a través de un proceso de reducción electroquímica de un solo paso y se utilizaron como electrocatalizadores para la electro-oxidación de urea, que se puede utilizar para la producción de hidrógeno a través de la electrólisis. Se utilizaron espectroscopia de absorción UV-visible, AFM, SEM, EDX, espectroscopia Raman, voltametría cíclica y experimentos de cronoamperometría para caracterizar los nanocompuestos sintetizados. Debido a las grandes áreas superficiales activas de hojas de grafeno y la contribución sinérgica de láminas de níquel y de grafeno, los nanocompuestos mejoraron la corriente de oxidación de la urea, y proporcionan una corriente continua durante los experimentos de cronoamperometría, lo que indica que el bloqueo de superficie se evita sin el uso de costosos catalizadores de metales (tales como Rh, Pt e Ir). Los catalizadores-nanocompuestos sintetizados a través de la reducción electroquímica tienen aplicaciones potenciales en las células de producción de hidrógeno y de combustible

En busca de mejorar procesos de separación de nutrientes de la orina por electrólisis de la misma se utilizan materiales que puedan solucionar en cierta manera estos fines, como es el caso del uso de una membrana de intercambio iónico. La reconcentración de nutrientes energéticamente eficiente se demostró utilizando membranas de intercambio iónico en una celda de electrólisis microbiana, donde la oxidación del sustrato en el ánodo proporciona la energía para la separación de iones de nutrientes (Tice & Kim, 2014).

En (Kuntke, Sleutels, Saakes, & Buisman, 2014) se investigó el uso de una Célula de Electrólisis Microbiana (MEC) para la eliminación de amonio, eliminación de DQO y producción de hidrógeno a partir de orina diluida cinco veces. Durante la operación con un cátodo discontinuo, se alcanzó una densidad de corriente de $23.07 \pm 1.15 \text{ A m}^{-2}$, correspondiente a una tasa de producción de hidrógeno de $48.6 \pm 7.47 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ MEC d}^{-1}$, una tasa de eliminación de amonio de $173.4 \pm 18.1 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y una tasa de eliminación de DQO de $171.0 \pm 16.9 \text{ g DQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. La separación de amoníaco no fue posible en la MEC aplicada y la difusión de amoníaco desde el cátodo hasta el ánodo dio lugar a un período de operación estable relativamente corto. El período de operación estable se prolongó mediante la adición de nuevos medios de cátodo (HRT 6 h), pero esto dio como resultado una menor densidad de corriente ($14.64 \pm 1.65 \text{ A m}^{-2}$), tasa de producción de hidrógeno ($32.0 \pm 0.89 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ MEC d}^{-1}$), tasa de

eliminación de amonio ($162.18 \pm 10.37 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y tasa de eliminación de DQO ($130.56 \pm 4.45 \text{ g COD m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

En (Wu, Ji, & Zheng, 2014) se trabajó sobre un electrodo de hidróxido de níquel compuesto por matrices de poros tipo taza o copa, que actúan como una capa de catalizador eficaz para la electrólisis de la urea, la capa se formó sobre una lámina de acero inoxidable mediante electrodeposición catódica utilizando una monocapa de esferas de poliestireno como plantilla. La morfología de la capa del catalizador podría controlarse desde la nanocupación hasta la esfera hueca ajustando el tiempo de deposición. La electrólisis de urea se caracterizó por voltametría cíclica y cronoamperometría usando el electrolito KOH 1 M a una concentración de urea de 0.33 M. La capa de catalizador con arreglos de nanocups aceleró el transporte de iones, electrones y gases. Además, las matrices de poros en forma de copa pueden conducir a un área superficial aumentada, y los sitios más activos se expusieron a electrolitos para la electrólisis de la urea. Por lo tanto, el electrodo de hidróxido de níquel con arquitectura nanocup ofreció el beneficio de un rendimiento electrocatalítico mucho mejor que el electrodo de película durante la electrólisis de la urea.

En (Guo, Ye, Cheng, Wang, & Cao, 2015) se prepararon electrodos de níquel completamente metálicos con nanocables de níquel (NWAs) electrodeponiendo níquel dentro de poros en la superficie de una plantilla de policarbonato con la posterior disolución de la plantilla en diclorometano. El electrodo preparado se caracterizó por XRD, SEM y TEM. La reacción de electrooxidación de urea en solución de KOH en el electrodo NWAs de níquel se investigó mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y pruebas de EIS. Los resultados muestran que el electrodo NWAs de níquel alcanza un potencial de oxidación de inicio de 0,25 V (frente a Ag/AgCl) y una densidad máxima de corriente de 160 mA cm^{-2} en 5 M de KOH y 0.33 M de urea reflejando una considerable estabilidad.

En (K. Ye et al., 2015) se investigó sobre un electrodo de esponja de carbono- níquel altamente poroso de bajo costo. Este se sintetizó a través de un sencillo método de carbonización por esponja junto con una electrodeposición directa de Ni. Los electrodos obtenidos se caracterizaron por XRD, SEM y EDX. Los resultados catalíticos de la electrooxidación de urea en medio alcalino se investigan mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. El electrodo de esponja de carbono-Ni exhibe estructuras de red abiertas tridimensionales con una gran superficie. Sorprendentemente, el electrodo de esponja carbón-Ni muestra una actividad electrocatalítica mucho más alta y un potencial de oxidación de menor inicio hacia la electrooxidación de urea en comparación con un electrodo plano Ni/Ti sintetizado por el mismo procedimiento. El electrodo de esponja de carbono-Ni alcanza un potencial de oxidación de 0.24 V (frente a Ag/AgCl) y una densidad de corriente máxima de 290 mA cm^{-2} en 5 M de NaOH y 0.10 M de solución de urea acompañada de una estabilidad deseable. La impresionante actividad electrocatalítica se atribuye en gran medida a la alta conductividad electrónica intrínseca, estructuras superiores de red porosas y superficie rica en especies activas de Ni, que pueden aumentar en gran medida los sitios electroactivos interfaciales y las tasas de transferencia de carga para la electrooxidación de urea en medio alcalino, indicando aplicaciones prometedoras en celdas de combustible.

La electrolisis de urea se ha usado para la limpieza de aguas residuales, como la eliminación del amoníaco que puede producir sustancias tóxicas mediante el uso de electrodos de grafito (Zöllig, Fritzsche, Morgenroth, & Udert, 2015). La electrólisis puede ser una tecnología viable para la eliminación de amoníaco de la orina. En comparación con la eliminación biológica de nitrógeno, la electrólisis es más robusta y es altamente susceptible de automatización, lo que lo hace especialmente atractivo para los reactores en el sitio. En tratamientos electrolíticos de aguas residuales, el amoníaco se elimina generalmente por oxidación indirecta a través de cloro activo que se produce in-situ a potenciales anódicos elevados, sin embargo, la evolución de cloro puede conducir a la formación de clorato, perclorato, clorada subproductos orgánicos y cloraminas que son tóxicos. Ese estudio se basó en el uso de la oxidación de amoníaco directamente en grafito a bajos potenciales anódicos a fin de superar la formación de subproductos tóxicos. Con la ayuda de la voltametría cíclica, se demostró que el grafito es activo para la oxidación de amoníaco directa sin la formación de concomitantes de cloro, si el potencial del ánodo es de entre 1,1 y 1,6 V vs. SHE (electrodo de hidrógeno estándar). Una comparación de los experimentos potenciostáticos de electrólisis en masa en la orina almacenada con y sin cloruro confirmó que el amoníaco se eliminó exclusivamente por oxidación directa y continua. Se ha logrado una tasa de remoción de amoníaco de $2.9 \pm 0.3 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. La demanda de energía específica fue de 42 g Wh N^{-1} a un potencial anódico de 1,31 V vs. SHE. Las mediciones de clorato y perclorato, así como subproductos orgánicos clorados seleccionados, confirmó que si hay subproductos clorados formados en la orina. Se impidió la corrosión del electrodo a través de la exfoliación del grafito y la superficie no fue envenenada por productos de oxidación intermedios. Se llegó a la conclusión de que la oxidación de amoníaco directamente en los electrodos de grafito es una opción de tratamiento para la orina en aguas residuales con tres grandes ventajas: Se evita la formación de subproductos clorados, se consume menos energía que en la oxidación de amoníaco indirecta y puede ser usado como material de electrodo de grafito fácilmente disponible y barato.

Se ha estudiado el uso que puede tener la electrólisis de la orina en la separación de nutrientes de aguas residuales para usarlos como fertilizantes en los cultivos (Ledezma, Kuntke, Buisman, Keller, & Freguia, 2015), las Tecnologías electroquímicas microbianas (MET) han demostrado ser técnica y económicamente viables para la recuperación de nitrógeno de la orina o de aguas residuales para que se puedan usar adecuadamente como abono.

En el trabajo de (Ahmadi & Nezamzadeh-ejhieh, 2017) se estudió la oxidación electrocatalítica de la urea en medio alcalino mediante un electrodo de pasta de carbono modificado (CPE) con nanopartículas de clinoptilolita (CNP), donde hay intercambios de iones con cationes de Ni(II) (Ni(II)-CNP/CPE) en la técnica de voltamperometría cíclica. Para la caracterización de las muestras se usaron XRD, SEM-EDX y métodos FT-IR. Se estudiaron las interacciones de los factores experimentales mediante un *diseño de experimentos* a través de la metodología de superficie de respuesta. El electrodo propuesto mostró un efecto electrocatalítico razonable en la oxidación de la urea, por lo que la oxidación de la urea en la superficie del electrodo propuesto tuvo una sobretensión menor de unos 700 mV menos positiva que los electrodos Pt convencionales. La concentración de cobertura superficial del electrodo fue aproximadamente $3.97 \times 10^{-6} \text{ mol Ni(OH)}_2 \text{ cm}^{-2}$. La constante de velocidad de transferencia de carga aparente y el coeficiente de transferencia de carga catódica para el electrodo modificado se

obtuvieron respectivamente como 0.39 s^{-1} (ks) y 0.18 (α_c) en ausencia de urea, mientras que α_a fue 0.7 en presencia de urea.

La energía aplicada a una celda de electrolisis de orina puede ser obtenida directamente del sol, mediante celdas fotovoltaicas. Por lo tanto es posible usar sistemas híbridos que acoplen estos dos tipos de celdas, tal como lo describe el siguiente trabajo. En (Kim et al., 2013) se estudió un sistema híbrido electroquímico para el tratamiento de urea y orina y la producción simultánea de H_2 utilizando ánodos de $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ y pares de cátodos de acero inoxidable con diferentes electrolitos (NaCl vs. LiClO_4 vs. Na_2SO_4). En presencia de NaCl , se descubrió que la electrólisis de urea mejoraba la producción catódica de H_2 en un máximo de aproximadamente 20% a bajas concentraciones de urea, en comparación con la electrólisis del agua, pero se reduce la producción de H_2 a altas concentraciones de urea. Los grados variables de la producción sinérgica de H_2 se atribuyeron a las reacciones competitivas entre las especies activas de cloro y urea/intermedios de urea para protones y electrones. El efecto sinérgico por la electrólisis de urea desapareció cuando se usaron LiClO_4 y Na_2SO_4 como electrolitos, lo que indica el papel crucial de las especies de cloro en las reacciones híbridas. Además, se encontró que la electrólisis de la orina real funcionaba con éxito junto con la generación simultánea de H_2 incluso en ausencia de electrolitos añadidos externamente. Esta electrólisis híbrida sin electrolito resultó de las grandes cantidades de cloruro y otras especies iónicas originalmente incluidas en la muestra de orina real. Finalmente, un análisis rápido muestra que la eficiencia energética global para el tratamiento de la urea (33 mM) es inferior al 1% (energía química respecto a energía solar). Sin embargo, esta baja eficiencia podría mejorarse marcadamente al optimizar los reactores electrolíticos y emplear diferentes tipos de ánodos. Además, la cantidad de energía cosechada de H_2 puede reembolsar alrededor del 10% de la energía eléctrica consumida para el tratamiento de la urea. Este reembolso de energía corresponde a alrededor de 320 kJ cuando se electroliza una cantidad diaria de orina (es decir, urea) que se produce a partir de una sola persona. Se ha demostrado que los sistemas híbridos de PV-EAOP podrían tratar el agua y las aguas residuales junto con la generación simultánea de hidrógeno molecular de manera relativamente eficiente y rentable en escalas pequeñas y sub-piloto. Una estimación simple para la relación costo-efectividad indicó que el tratamiento diario (es decir, la operación durante 9 h/día) de 16 toneladas de agua contaminada con fenol de 100 ppm necesita un panel fotovoltaico de 62 m^2 que funcione al 10% de eficiencia, la combinación simultánea da como resultado la generación de alrededor de 1 kg de H_2 .

La obtención de hidrogeno a partir de urea es posible por otros métodos químicos además de la electrolisis como la descomposición térmica de urea para generar amoniaco y este a su vez se descompone con catalizadores selectivos hasta N_2 y H_2 . Ya se han realizado investigaciones sobre el uso de combinaciones de combustibles (gasolina- H_2 , diesel- H_2) en motores, con hidrógeno obtenido directamente de urea, sin realizar procesos electroquímicos. Como el siguiente trabajo. En (Zamfirescu & Dincer, 2011) se muestra que la mezcla de urea-gasolina y urea-diesel puede ser económicamente y ecológicamente atractiva como una solución potencial para reducir los costos y las emisiones de carbono en la generación de energía con motores de gasolina y diesel. La desventaja es el requerimiento de un tanque de combustible más grande por unidad de energía de eje generada y equipo adicional (reactores químicos e intercambiadores de calor) necesarios para producir hidrógeno a partir de urea. Esto se traduce en un mayor y más

pesado equilibrio de la planta y/o el tanque de combustible. Sin embargo, debido al hecho de que el combustible alimentado en el motor son combinaciones de hidrógeno-diesel o hidrogeno-gasolina, la eficiencia del motor se mejora y la combustión es más limpia. Además, la oportunidad de recuperación de calor con el fin de producir combustible adicional (hidrógeno) resulta en una mejor economía del combustible. En general, parece ser más atractivo para vehículos más grandes, tales como locomotoras y buques, así como grandes generadores de energía que funcionan principalmente en operación constante y necesitan grandes salas de máquinas. Para los vehículos de carretera, el estudio de caso muestra que el coste de conducción se reduce en un 45% y las emisiones de GEI en un 64%.

Los tratamientos de aguas residuales generalmente se realizan por medio de oxidación biológica y por coagulación de materia orgánica con químicos, estos procesos generalmente son adecuados y reducen más del 90% el DQO y DBO (Mota Ávila, s. f.), pero los métodos electroquímicos también han mostrado una gran capacidad a la hora de remediar agua ya que mediante la electrocoagulación pueden reducir hasta un 99% el DQO y DBO (Linares et al., 2011).

Los procesos de electrooxidación de materia orgánica en conjunto con la producción de hidrógeno son más convenientes económicamente debido a que el hidrógeno es muy comercial. En el trabajo de (Park et al., 2008) se describe una celda electrolítica la cual genera hidrógeno a partir de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos. La celda está adaptada a una célula fotovoltaica de tal manera que la energía eléctrica usada para generar hidrógeno es producida a partir de energía solar. La eficiencia energética con la cual se produce H_2 respecto a la energía eléctrica aplicada llega hasta el 70%. Esta celda puede ser aplicada para la remediación o tratamiento de aguas residuales que contengan materia orgánica. Además se reporta en la patente de (Q. Ye & Zhao, 2005) un sistema electroquímico basado en la degradación u oxidación de compuestos orgánicos principalmente de aguas residuales por medio de electrolisis para producir hidrógeno en la que logró obtener una eficiencia energética del 59 %.

Cabe destacar que la urea y la orina no están siendo utilizadas únicamente en celdas electrolíticas, sino que, también, se ha implementado su uso en celdas de combustibles, en las cuales, las semirreacciones del cátodo y el ánodo si se realizan en semiceldas separadas. En las celdas de combustible, se busca usar membranas de intercambio aniónico, las cuales presentan más dificultades en su producción e implementación que las membranas de intercambio catiónico. También cabe aclarar que en este tipo de celdas no se produce hidrógeno, sino que, la urea actúa como combustible a causa de que las reacciones son completamente distintas a las de la electrolisis (Lan & Tao, 2011; Lan, Tao, & Irvine, 2010).

Para finalizar aunque este trabajo no está relacionado con las células de flujo o batería de flujo es necesario exponer en qué consisten de tal manera que se noten las semejanzas estructurales con las células de flujo iónico selectivos (CFIS). Una célula de flujo es un tipo de batería recargable donde la recarga es proporcionada por dos componentes químicos, disueltos en líquidos contenidos dentro de los compartimentos del sistema separados por una membrana de intercambio. El intercambio de iones (que proporciona flujo de corriente eléctrica) se produce a través de la membrana, mientras los dos líquidos circulan en su propio espacio respectivo

(Dufour, 2009). La estructura de esta célula es semejante a la CFIS en las separaciones por membranas por donde fluyen iones permitiendo el paso de corriente.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Antes de iniciar este apartado, es necesario aclarar que la Célula de Flujo Iónico Selectivo (CFIS) descrita en esta investigación es un sistema electrolítico que fue inventado por el asesor de este trabajo, el Doctor Juan José Lozada Castro y como se mencionó antes está en Aislamiento de Patente de acuerdo a la convocatoria PIPM-17 de INNpalsa Colombia y está a espera de fecha de publicación.

En este apartado se expone el orden de trabajo planteado teniendo en cuenta tres aspectos con el fin de establecer de manera óptima la máxima producción de hidrógeno, con la mínima cantidad de energía necesaria para que la eficiencia energética de la celda electrolítica sea la máxima posible. **En primer lugar**, se describe el procedimiento llevado a cabo para la construcción e implementación de la célula de flujo iónico selectivo, **a continuación**, se presenta la evaluación de la célula mediante el uso de patrones electrolíticos y **finalmente** se especifica el proceso mediante el cual se realizó la optimización de la CFIS.

4.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

En la tabla 2 se presentan los materiales, equipos y reactivos usados durante el desarrollo experimental de este trabajo.

Tabla 2. Descripción de equipos materiales y reactivos

<i>Equipos</i>			
Equipo	Marca	Modelo	Serial
Fuente de poder	Protek DC	3003B	--
Balanza analítica	Radwag	AS 220/C/2	366202
Sensor de concentración de hidrógeno	ams	HPS-100	--
Sensor de flujo de aire	HONEYWELL	AWM42150VH	--
Bomba de vacío y presión	Wigam	DIP 402E/V	--
Multímetro	ER MASTECH	MS8233B	OE189TB0553TSLCO
Taladro	Black & Decker	TB550B	BL036HL30CSRLACOL
Pulidora	Black & Decker	G720	BL036HL13AI62LCO
<i>Materiales</i>			
Material	Marca	Capacidad	Tipo de material
Pipetas graduadas	Selecta	10, 5 y 2 mL	Vidrio
Probetas	Selecta	50, 100 y 500 mL	Vidrio
Pera (Pipeteador)	Selecta	--	Caucho
Vidrios de reloj	Selecta	--	Vidrio
Beackers	Selecta	50, 150 y 250 mL	Vidrio
Balones aforados	Selecta	100, 50 y 25 mL	Vidrio
Embudos de filtración al vacío	Selecta	grande	Vidrio y Porcelana
Erlenmeyers	Selecta	100 y 50 mL	Vidrio
Placas de Acero Inoxidable	Cima Inoxidable	--	Acero inoxidable
Membrana de Intercambio iónico	Cadpak P	--	Nafion
Membrana Film (Stretch Film)	Yilong	--	Polietileno
Placas de Acrílico	Brunssen	--	Acrílico
Juego de llaves	Stanley	--	Acero
Juego de tornillos	Stanley	--	Acero

Nombre	<i>Reactivos</i>	
	Pureza	Marca
Ácido Fosfórico	98%	Panreac AppliChem
Ácido Acético	99%	Panreac AppliChem
Ácido Nítrico	99,5%	Panreac AppliChem
Bicarbonato de Sodio	98,9%	Panreac AppliChem
Hidróxido de Amonio	65%	Panreac AppliChem
Diclorometano		Panreac AppliChem
Resina de intercambio iónico	--	Resintech
Residuos de café (concho)	--	--
Urea	98%	Panreac AppliChem

4.2 CONSTRUCCIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE CÁTODO Y ÁNODOS SEPARADOS

4.2.1 Construcción de la célula.

El material usado para la carcasa o recipiente de la celda fue acrílico de 1 cm de espesor, el cual es resistente a los golpes y a cambios pequeños de temperatura. A partir de una placa grande de acrílico con un espesor de 1 cm se recortaron fragmentos y mediante el uso adecuado de tornillería se armó una caja de acrílico de 18 cm de ancho, 18 cm de alto y 28 cm de largo (estas medidas se refieren la parte interior de la caja), ver figura 2. Todos los fragmentos de acrílico fueron pegados con diclorometano. El diclorometano es un disolvente orgánico volátil que en este caso disuelve el acrílico causando la unión perfecta de dos superficies de este material, además fueron reforzados con tornillos de acero. En el centro de la caja se adaptó un sistema de membranas, soportadas en placas de acrílico, las cuales separan el sistema en dos compartimentos (Lozada-Castro, 2017).

4.2.1.1 Sistema de membranas.

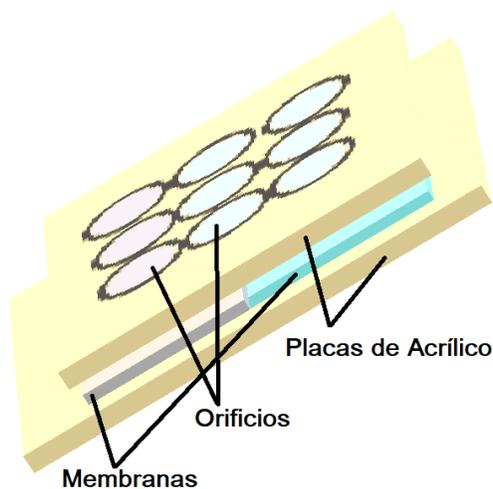
El sistema de membranas está construido al estilo de un sándwich, en el cuál dos placas de acrílico (con espesor de 0.5 cm cada una) prensan dos membranas contiguas, una de nafion y otra tipo Stretch Film, figura 3, las placas de acrílico poseen orificios de tal manera que las membranas estén en contacto directo con sustancias en la celda y comunican los dos compartimentos (semiceldas), es decir, las placas de acrílico cumplen con la única función de sostener las membranas en el centro de la caja. La placa más grande de acrílico fue pegada perfectamente a las paredes de la caja con el fin de evitar fugas (Lozada-Castro, 2017).

Figura 2. Fotografía de la caja de acrílico separada en dos compartimentos por un sistema de membranas.



Fuente: Esta Investigación

Figura 3. Representación esquemática del sistema de membranas.



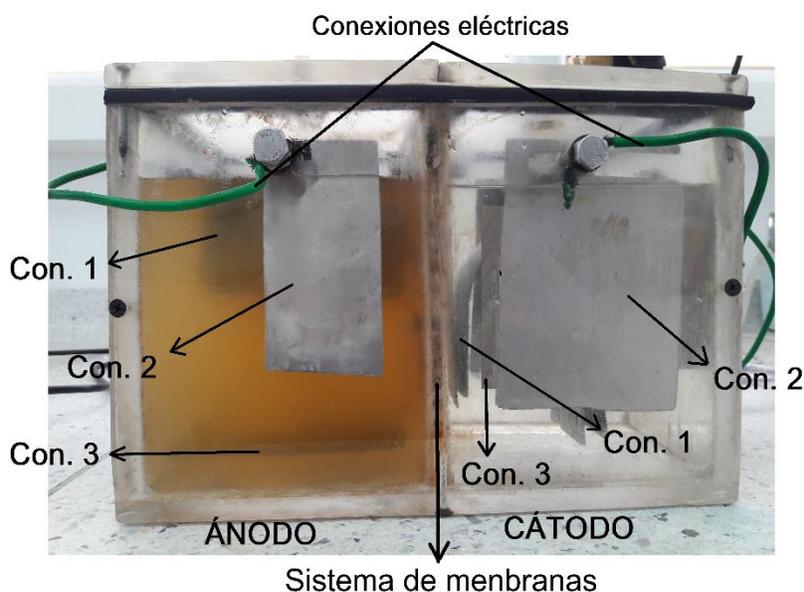
Fuente: Esta Investigación

4.2.1.2 Electrodo.

A la celda se le adaptaron electrodos de acero inoxidable (láminas de calibre 18) sujetos a las paredes de acrílico con tornillos igualmente de acero inoxidable. Estos electrodos se componen de varias placas de acero las cuales están organizadas en los dos compartimentos de acuerdo a las especificaciones planteadas en el documento base de patente de Lozada-Castro, 2017. En el compartimento anódico (denominado “ánodo” por razones de simplicidad) hay tres

configuraciones de las placas electródicas; la primera consta de varias placas colocadas en la parte superior de esta semicelda (*Con. 1, ánodo*, figura 4), la segunda consta de placas soportadas en los extremos frontal y trasero del compartimento (*Con. 2, ánodo*) y la tercera de una placa situada en el fondo (*Con. 3, ánodo*), la cual hace parte de un puente eléctrico entre las dos semiceldas. En la figura 4 se observa una fotografía con la célula montada completamente, incluso con electrolitos. En el compartimento catódico (denominado “cátodo” por razones de simplicidad) también hay tres configuraciones; en la primera varias placas están situadas en el centro de la semicelda (*Con. 1, cátodo*), en la segunda, al igual que en la anterior semicelda, hay placas soportadas en los extremos frontal y trasero (*Con. 2, cátodo*) y en la tercera hay una placa entre las otras dos configuraciones (fragmento catódico del puente eléctrico) (*Con. 3, cátodo*). Las placas No pertenecientes al puente eléctrico de los dos compartimentos llevan la corriente eléctrica externa desde una fuente de poder hacia el interior de la célula. Las configuraciones electródicas 1 y 2 de cada semicelda están conectadas a la fuente y las configuraciones 3 permiten un contacto eléctrico entre las dos semiceldas (Lozada-Castro, 2017).

Figura 4. Montaje completo de la CFIS con la descripción de las configuraciones de las placas electródicas



Nota: Con.: Configuración electródica.

Fuente: Esta Investigación

En la figura 4 se observa que la célula posee una tapa retráctil que se adhiere a la misma herméticamente con un empaque de caucho diseñado para este sistema. Cada compartimento tiene aberturas conectadas a mangueras por donde salen los gases producidos. Al cátodo se le ha adaptado un filtro de humedad de carbonato de calcio puesto que el vapor de agua que sale de este compartimento puede afectar el funcionamiento de los sensores de cuantificación de hidrógeno, de flujo, corriente, etc. El hidrógeno se produce en el cátodo el cual se transporta por conductos específicos hacia el sistema MHYDROS donde es cuantificado.

4.2.2 Implementación de la célula.

La célula inicialmente fue probada con disoluciones acuosas de urea en medio básico o con orina en el ánodo y con agua ligeramente ácida en el cátodo. Mediante experimentos se determinaron algunas características y condiciones de la célula como el tipo de electrolitos y las distancias de las placas de acero. A continuación se enlistan todos los reactivos que se usaron en la celda durante los experimentos preliminares antes de seleccionar los reactivos principales.

4.2.2.1 Reactivos del ánodo con disolución de urea.

- Agua
- Urea sólida
- Bicarbonato de sodio
- Hidróxido de sodio
- Hidróxido de amonio

4.2.2.2 Reactivos del ánodo usando orina.

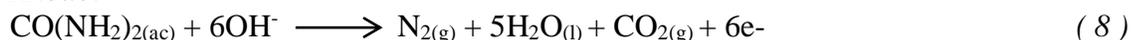
- Orina

4.2.2.3 Reactivos del cátodo.

- Agua
- Ácido acético
- Ácido nítrico
- Ácido fosfórico

A pesar del uso de diversos electrolitos, inicialmente los experimentos se realizaron en el ánodo con urea “siempre en medio básico” y el cátodo en “medio ácido”. Las reacciones electroquímicas que ocurren para la urea son las siguientes.

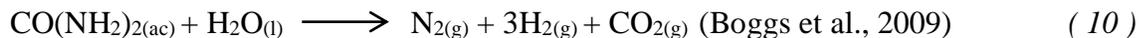
Ánodo.



Cátodo.



Ecuación total.



En el ánodo, la urea se oxida en medio alcalino produciendo nitrógeno, agua, dióxido de carbono y electrones, estos electrones viajan hasta el cátodo donde se reduce el agua y se genera hidrógeno e iones hidroxilo.

4.2.2.4 Discriminación de electrolitos.

Con el fin de seleccionar electrolitos específicos para seguir trabajando únicamente con los seleccionados, se realizó la comparación entre los reactivos mostrados desde la sección 4.2.2.1 hasta la 4.2.2.3, en cuanto a su conductividad y/o a su capacidad para permitir el flujo de corriente.

4.2.2.5 Configuración de las placas electródicas.

Se evaluaron la cantidad de placas, las distancias entre algunas de ellas y el área con respecto a la corriente eléctrica producida con el fin de seleccionar la configuración electródica adecuada.

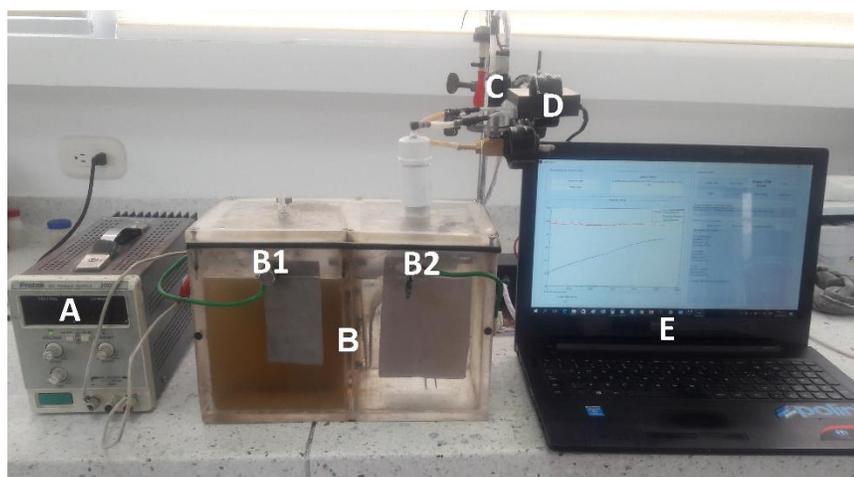
4.2.3 Sistema MHYDROS.

El sistema MHYDROS es un sistema de monitoreo de H₂ diseñado por el grupo de investigación “Estudios de Sistemas Contaminantes” de la Universidad de Nariño, el cual tiene la función de medir y cuantificar hidrógeno en línea y de manera continua. En la figura 5 se muestra una fotografía de la celda en conjunto con el sistema de monitoreo. El hidrógeno producido por la celda recorre sucesivamente dos etapas: primero pasa por un sensor de concentración de hidrógeno (ams-HPS-100), el cuál detecta el porcentaje del mismo respecto a la cantidad total de gas que llega al sensor, a continuación el gas pasa por un sensor de flujo de aire calibrado para hidrógeno (HONEYWELL AWM42150VH) el cual mide el flujo de gas total y además realiza lecturas de la presión y la temperatura del sistema. Los sensores emiten señales eléctricas las cuales son detectadas por un sistema electrónico y son procesadas y analizadas generando archivos en el software de un computador expresados mediante gráficas de concentración y de flujo en el tiempo, además de tablas con valores de temperatura y presión del gas durante el experimento, figura 5. Los valores de flujo de hidrógeno neto obtenidos son tratados mediante la ecuación de gases ideales, ecuación 11, para así obtener la cantidad molar de hidrógeno producido (Lozada-Castro, Casanova-Vasco, & Arturo-Perdomo, 2017).

$$PV = nRT \quad (11)$$

Donde, P: Presión, V: Volumen, n: número de moles, R: constante de los gases ideales, T: temperatura en Kelvins (K).

Figura 5. Fotografía de la celda con el Sistema de medición de hidrógeno.



Nota: A: Fuente de poder, B: CFIS (B1: Ánodo con orina, B2: Cátodo con agua ácida), C: Sensor HPS-AMS-100, D: Sensor HONEYWELL AWM42150VH, E: Software.
Fuente: Esta Investigación

Al multiplicar el flujo total de gas (F_{t_g}) medido por el sensor HONEYWELL, por el porcentaje de hidrógeno (% H_2) respecto a la cantidad de gas total medido por el sensor ams-HPS-100, se da como resultado el flujo de hidrógeno neto (F_{H_2}), (ecuación 12). Si se multiplica F_{H_2} por el tiempo del experimento (t) se obtiene el volumen neto de hidrógeno (V_{H_2}), (ecuación 13).

$$F_{t_g} \%H_2 = F_{H_2} \quad (12)$$

$$F_{H_2} t = V_{H_2} \quad (13)$$

El volumen resultante en la ecuación 13 junto con P y T dados por el sistema MHYDROS y conociendo R, permiten calcular con la ecuación 11 los moles de hidrógeno que produce la célula en un tiempo determinado.

4.2.3.1 Calibración de los sensores.

Antes de usar el sensor de concentración de hidrógeno ams-HPS-100 en este trabajo, se verificó la calibración del mismo por el creador del sistema MHYDROS; las especificaciones mostraron que la calibración se realizó teniendo en cuenta flujos de mezclas de gas (N_2 - H_2) y sus proporciones, este proceso se realizó en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño, con flujos conocidos. La ecuación 14 permite calcular la concentración teórica de H_2 , dichas concentraciones fueron comparadas con las medidas por el sensor demostrando que el equipo presenta una calibración de fábrica precisa (Casanova, 2016). Ahora bien, de acuerdo al instructivo guía, el sensor ya viene específicamente calibrado de fábrica para detectar y medir únicamente hidrógeno. Además es resistente a muchos gases, y sus mediciones no se ven alteradas por lo gases con los que se trabaja en este proyecto, los cuales podrían ser oxígeno,

nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua. No obstante, aunque la calidad de las mediciones no se alteran por el vapor de agua presente, la excesiva exposición a la humedad causa averías en algunos componentes ocasionando un daño súbito (Ams, 2015). En cuanto al sensor de flujo HONEYWELL AWM42150VH, fue necesario calibrarlo con flujos de aire/H₂ conocidos. Para medir flujos reales se utilizó un flujómetro de vidrio para aire con una incertidumbre de 0.005 ml/min. El software correspondiente del sensor tiene un vínculo de calibración donde se establecen equivalencias con los valores de flujos medidos por el flujómetro de vidrio (datos adicionados manualmente), además cuando el gas medido no es aire, se deben adicionar índices respectivos para los gases que se va a medir o bien sea para mezclas de gases. La calibración del sensor de flujo se realizó en 5 ocasiones durante toda la experimentación.

$$\text{Porcentaje de hidrogeno} = \frac{\text{Flujo gas hidrogeno}}{\text{Flujo total}} * 100 \quad (14)$$

4.3 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CELDA PARA PRODUCIR HIDRÓGENO CON PATRONES

Se realizó un diseño experimental con el fin de determinar el efecto que ocasionan los diferentes valores de concentraciones de patrones de urea y electrolito sobre la corriente y el flujo de hidrógeno generado y también con el propósito de evaluar la eficiencia de la producción de hidrógeno respecto a la corriente eléctrica y así poder establecer condiciones electrolíticas en el cátodo generales en las cuales la celda produzca cantidades apreciables de hidrógeno a valores determinados de corriente eléctrica. El tipo de diseño fue un diseño factorial multinivel (Diseño factorial completo) 4 x 3 con 2 factores que fueron: Concentración de ácido y Concentración de urea; el primer factor tuvo 4 niveles y el segundo factor contó con 3 niveles, los cuales se presentan en la tabla 3. La combinación de los niveles de los dos factores dio como resultado 12 experimentos. El diseño factorial fue planteado con 3 variables de respuesta (Corriente eléctrica, Producción de hidrógeno en el tiempo y Relación “flujo de H₂/corriente”).

Como electrolito variable fue seleccionado ácido fosfórico el cual fue el principal responsable de las variaciones de corriente; éste ácido únicamente fue usado en el cátodo. El ánodo por su parte, se lo trabajó con proporciones electrolíticas constantes, que fueron: 5 ml de NH₄OH 25 M y 6 g de NaHCO₃ sólido para los 12 experimentos. Estas condiciones brindaron un medio básico y una conductividad cercana a la de la orina. Tanto en el ánodo como en el cátodo el volumen de disolución fue 2.88 litros. Las concentraciones de los niveles expuestas en la tabla 3 se calcularon respecto al volumen total de disolución de los compartimentos (2.88 l).

Los 12 experimentos planteados en este apartado fueron sometidos a un potencial eléctrico constante, que fue 9 voltios.

Tabla 3. Diseño factorial multinivel. Especificaciones de los factores con sus niveles

Factores: Reactivos	Niveles: Proporciones en molaridad (M)			
Concentración de Ácido fosfórico	0.0017	0.0027	0.0047	0.0067
Concentración de Urea	0.37	0.9		1.7

Cada experimento fue realizado en 120 minutos. Al finalizar cada experimento se reemplazaban todos los líquidos del cátodo y los residuos se descartaban en los respectivos recipientes de desechos, la celda se lavaba de tal manera que no quedaran residuos de sustancias de los experimentos previos en las conformaciones de la misma.

Las mediciones de flujo y de concentración de hidrógeno fueron realizadas minuciosamente con el sistema MHYDROS. En la sección 5 están plasmados y discutidos los datos y gráficos arrojados por el software, además de los datos del diseño corridos mediante el programa estadístico Statgraphics.

4.4 OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA ELECTROLISIS DE LA ORINA

4.4.1 Preparación de la muestra.

Debido a que la orina es una matriz compleja porque presenta sustancias orgánicas, inorgánicas y agua, cuando se realiza la electrólisis de la misma se generan procesos de electrocoagulación donde hay formación de sólidos y espuma, la última se forma a causa del movimiento de iones y de la mezcla de líquidos con gases generados en la matriz. Con el fin de evitar esto podría ser necesario hacer un estudio sobre el tratamiento de la orina y ver cómo este afecta la producción de sólidos. Además, se debe tener en cuenta que entre los componentes de la orina se presentan iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, estos cationes atraviesan los poros de la membrana de nafion interactuando en una determinada proporción con los grupos sulfónicos de la misma (Mauritz & Moore, 2004), por lo tanto sería adecuado estudiar si la exposición elevada de estos cationes puede afectar la capacidad de la membrana para transportar protones H_3O^+ . Y efectivamente, de acuerdo a lo anterior, en el análisis estadístico del diseño experimental de la optimización de la CFIS se tuvo en cuenta el tipo de tratamiento de la muestra como un factor.

En cuanto a la preparación de la muestra. Inicialmente se reunió y se mezcló la orina de todo un día de 5 individuos, la misma fue recolectada en el día establecido y se guardó en un recipiente hermético y esterilizado y se utilizó en el siguiente día. Cada día se realizaron en promedio 2 experimentos con la orina recolectada. Este procedimiento se realizó para todos los 24 experimentos del diseño experimental planteado en la sección 4.4.2. La orina siempre fue constante, es decir, solamente se trabajó con la orina donada por 5 personas durante el mismo diseño experimental.

El paso importante del pretratamiento de la orina en el laboratorio fue la filtración, donde se procuró eliminar sustancias suspendidas e iones disueltos en la matriz con el fin de evitar la formación de productos sólidos durante la electrólisis. Se probaron 2 tipos de filtraciones (2 filtros), uno convencional y barato y otro no convencional y costoso; el primero usando residuos de café utilizados domésticamente después de haber pasado por el proceso de colación

(convencional) y el segundo usando una resina de intercambio iónico ResinTech MBD-10 mixta (aniónica y catiónica).

El filtrado convencional consistió en colocar sobre un embudo buchner una delgada capa de algodón y sobre este colocar alrededor de 30 gramos de residuo de café. Para limpiar el residuo de café se hizo pasar por el montaje agua fría, procedida de agua con ácido diluido y agua caliente hasta que el líquido que salía del embudo y se acumulaba en el recipiente perdía todos sus colorantes, es decir, hasta que el líquido filtrado salía incoloro. Después de haber lavado el residuo de café, se procedió a filtrar la orina que se usó en los respectivos experimentos. Para cada experimento se renovaba el residuo de café, es decir, se tomaban 30 g de residuo limpio para cada experimento procurando que las filtraciones sean adecuadas y constantes. Cabe destacar que está demostrado que los residuos de café pueden retener varios tipos de iones, principalmente metales pesados, debido a que muchas sustancias que los componen poseen grupos carboxilos que interaccionan con sustancias de carga positiva (Kaikake, Hoaki, Sunada, Dhakal, & Baba, 2007; Oliveira, Franca, Oliveira, & Rocha, 2008).

El segundo filtro consistió en disponer una columna de vidrio con la resina de intercambio iónico, en otras palabras se realizó un montaje idéntico al de la cromatografía de columna de intercambio iónico. La cromatografía de intercambio iónico es un método de separación de compuestos que tengan átomos o grupos de átomos cargados sobre una matriz insoluble que contiene iones fácilmente intercambiables con los iones del medio que los rodea. Un intercambiador es un material (resina) insoluble que contiene grupos cargados unidos químicamente e iones móviles intercambiables. El intercambio ocurre de manera reversible con otro ion de la misma carga, sin que se afecte la matriz o soporte. El intercambio se puede representar mediante la ecuación 15 (Álvarez et al., 2015).



Donde, M = ion móvil intercambiable o contraión. M* = ion que va a realizar el intercambio.

Al igual que en la forma de filtración anterior, se hacía pasar orina por el sistema y se recolectaba para los experimentos correspondientes.

4.4.2 Diseño experimental para la optimización de la CFIS.

Para este diseño experimental se realizó la electrolisis de la orina variando los dos factores establecidos que fueron “Potencial” y “Tipo de filtración”. Se propuso y se desarrolló un Diseño factorial Multinivel categórico 4 x 3 con dos factores; el primer factor con 4 niveles y el segundo con 3 niveles; el diseño se planteó con una repetición, resultando así, un diseño con 24 experimentos, en la tabla 4 se observan los factores con sus respectivos niveles. Se evaluaron dos variables de respuesta que fueron: “Peso de sólidos formados y Eficiencia energética”. El diseño fue analizado mediante el programa estadístico statgraphics y los valores de concentración y flujo de hidrógeno fueron medidos minuciosamente con el sistema MHYDROS.

Tabla 4. Diseño factorial multinivel categórico (optimización). Factores y sus niveles.

Factores		Niveles		
Potencial	2 V	4 V	7 V	9 V
Tipo de filtración	Sin filtrar	Filtración con Residuos de café	Filtración con Resina	

Cada experimento fue realizado en 120 minutos. Al finalizar cada experimento se vertían los líquidos del cátodo en los respectivos recipientes de desechos, se recolectaban las sustancias generadas en el ánodo y la celda se lavaba de tal manera que no quedaran residuos de sustancias de los experimentos previos en las conformaciones de la misma.

Los residuos del ánodo recolectados eran filtrados con un montaje de filtración al vacío, posteriormente los sólidos producidos en cada experimento eran secados a temperatura ambiente y pesados en una balanza analítica.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DESCRIPCIÓN DE LA CFIS

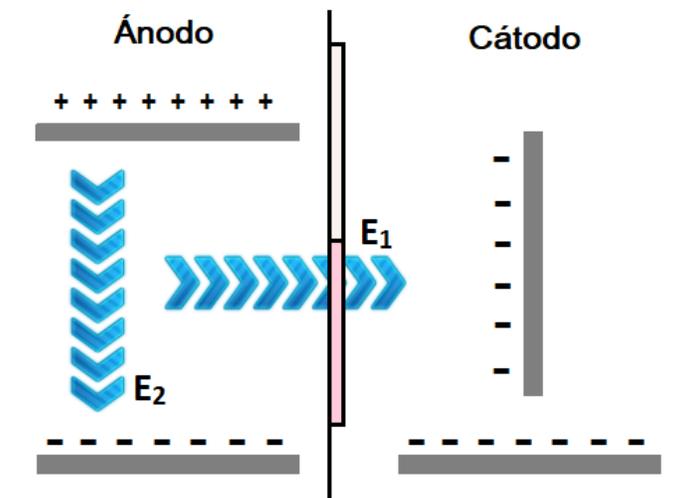
Como se mencionó en apartados anteriores, la célula de flujo iónico selectivo es un sistema que se encuentra en aislamiento de patente y éste apartado (sección 5.1) está fundamentado en el documento base de patente de Lozada-Castro, 2017.

La CFIS es un sistema que entre su estructura posee un par de membranas que sirven de intercambiador de sustancias entre el ánodo y el cátodo selectivos a determinadas especies, además cuenta con un sistema de puentes eléctricos que ayudan a direccionar iones por caminos determinados debidos a los campos eléctricos (figura 6). A causa de lo anterior esta celda electrolítica lleva el nombre de célula de flujo iónico selectivo (Lozada-Castro, 2017).

En la figura 6 se muestra de una manera general como la disposición de las placas de acero ocasionan las direcciones de los campos eléctricos representados por flechas azules. De acuerdo a esta figura, en el ánodo hay 2 tipos de placas, unas cargadas positivamente (en la parte superior) y otras cargadas negativamente (en la parte inferior). Entre las placas anódicas se genera una diferencia de potencial E_2 con dirección vertical, desde la placa positiva hacia la negativa. En el cátodo las placas de importancia que afectan la dirección del campo eléctrico son negativas; a la diferencia de potencial generado entre las placas anódicas y las catódicas se le denominó E_1 . La CFIS en particular cuenta con un sistema de electrodos y puentes eléctricos que generan dos campos eléctricos perpendiculares entre sí. Las placas negativas que se encuentran en el extremo inferior del ánodo y cátodo en la figura 6 representan el puente eléctrico (Lozada-Castro, 2017).

Debido a la configuración de la CFIS la tendencia en el ánodo es que los iones H_3O^+ producidos tras la oxidación en las placas positivas migren hacia las placas negativas del mismo compartimento a causa de la diferencia de potencial E_2 , sin embargo **en este sistema**, la diferencia de potencial E_1 es mayor que E_2 , por lo tanto los iones se desvían de su primera trayectoria hacia el cátodo; los mismos atraviesan la membrana de intercambio catiónico (Nafion), membrana inferior en la figura 6; también es posible que una determinada fracción de protones atraviesen la membrana stretch (membrana superior en la figura 6) debido a que los protones caben cómodamente por los poros de esta film la cual tiene un tamaño de poro alrededor de los 30 Å, mientras que los iones hidronio tienen un tamaño cercano a los 3 Å (Véase sección 3.1.5.3) (Lozada-Castro, 2017).

Figura 6. Representación general de las direcciones de los campos eléctricos en la celda.



Nota: las representaciones esquemáticas de los electrodos, no representan únicamente una placa, sino, un conjunto de ellas.

Fuente: (Lozada-Castro, 2017)

Como ya se ha mencionado la reacción de oxidación en el ánodo ocurre en medio básico, pero las investigaciones de Lozada-Castro, 2017 han mostrado que teniendo en cuenta el equilibrio químico del agua, la reacción se da también en medio neutro (utilizando una sal como electrolito). En las ecuaciones de la 16 a la 18 se evidencia lo mencionado: en el ánodo la urea se oxida únicamente en presencia de agua generando nitrógeno, dióxido de carbono, iones hidronio y electrones; en el cátodo iones hidronio son reducidos por electrones para generar hidrógeno y agua. Se puede notar que la ecuación 18 es exactamente igual que la ecuación 10, es decir, los productos en general son los mismos para cuando la reacción es en medio básico y en medio neutro, con la diferencia de que las semirreacciones tienen un comportamiento distinto.

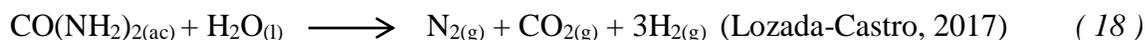
Ánodo.



Cátodo.



Ecuación total.



Las ecuaciones 16 y 17 dan una explicación más clara acerca de la producción de hidrógeno a partir de la oxidación de la urea en una celda electroquímica con cátodo y ánodo separados en dos compartimentos. La explicación se basa en que los hidronios generados en el ánodo migran a través de las membranas hasta el cátodo donde participan de la semirreacción catódica.

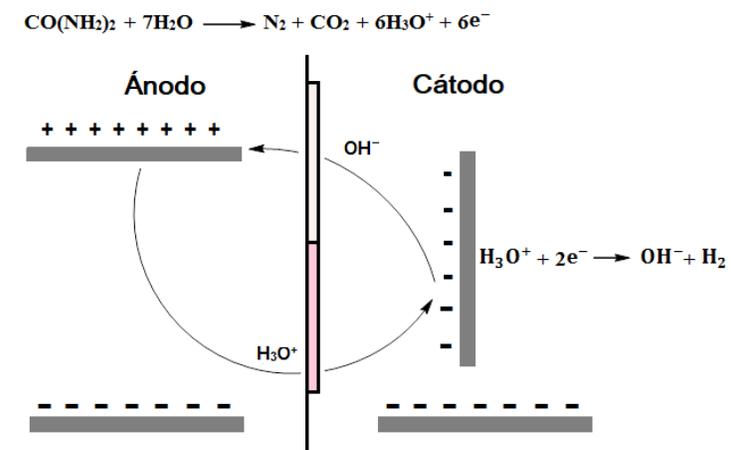
La explicación en este proceso del efecto del equilibrio químico del agua expuesta en Lozada-Castro, 2017, se basa en el desplazamiento de la ecuación 19 hacia la derecha (hacia los productos). Como se evidencia en esta ecuación, hay producción de iones hidronio los cuales en el equilibrio reaccionan con los hidroxilos para generar agua, no obstante, si esta reacción se ve sometida a alteraciones externas, puede desplazarse hacia uno de los dos lados de la ecuación (ya sea hacia los productos o hacia los reactivos). En la CFIS, la necesidad de iones hidroxilos en la semirreacción de oxidación de la urea y la necesidad de hidronios para producir hidrógeno en el cátodo a potenciales ligeramente elevados incentiva el desplazamiento de la reacción del equilibrio químico del agua hacia la derecha.



En un experimento en el cual se adicionó en el ánodo urea acuosa y bicarbonato de sodio, como electrolito, y en el cátodo agua y ácido fosfórico, inicialmente, en ausencia de campo eléctrico, el transporte de protones sería desde el cátodo, hasta el ánodo, esto está en contraposición a lo explicado hasta ahora. La razón de este desplazamiento contraproducente se basa en que la constante acida del H_3PO_4 es mucho mayor que la constante del agua, lo que conlleva a que la concentración de iones hidronio sea mucho mayor en el cátodo, y a causa del fenómeno de *difusión* (véase sección 3.1.2.2) la tendencia clara es que los protones viajen hacia el ánodo. Sin embargo cuando la celda es sometida al campo eléctrico, el fenómeno de difusión en el transporte de hidronios ya no es relevante puesto que en este caso predomina el fenómeno de migración, fuertemente influenciado por las diferencias de potencial aplicado en la célula. La presencia del campo eléctrico permite flujo de corriente, por ende para que la corriente se mantenga es necesario que los iones se transporten en las direcciones establecidas las cuales son: hidronios desde el ánodo hasta el cátodo e hidroxilos desde el cátodo hacia el ánodo (figura 7). Es necesario aclarar que no solamente a través de las membranas hay flujos de iones positivos, también hay transporte de iones negativos (por medio de la membrana stretch). En la ecuación 9 se evidencia la producción de hidroxilos en el cátodo por la ley del equilibrio químico, los cuales deben migrar y difundirse hasta el ánodo.

En la figura 7, se muestra de una manera general los procesos mencionados hasta ahora, principalmente se representa cómo se lleva a cabo el movimiento de los iones a través de las membranas. Los hidronios producidos en el ánodo atraviesan la membrana inferior (nafion), mientras que los hidroxilos que se generan en el cátodo cruzan hacia el ánodo por la membrana superior (stretch).

Figura 7. Representación gráfica del movimiento de los iones.



Fuente: (Lozada-Castro, 2017)

5.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA CFIS

5.2.1 Estudio de la corriente eléctrica en la CFIS.

5.2.1.1 Discriminación de electrolitos.

Teniendo en cuenta que la CFIS es un sistema en donde existe contacto eléctrico entre los compartimientos, las semiceldas deben tener las condiciones adecuadas para permitir el paso de corriente. Los electrolitos tanto en el ánodo como en el cátodo fueron analizados respecto a su capacidad de permitir el flujo de corriente.

En el ánodo, trabajando con patrón de urea se tuvieron en cuenta tres electrolitos: hidróxido de Sodio ($K_b = \text{elevada}$), Hidróxido de amonio ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) y bicarbonato de sodio ($K_b = 2.3 \times 10^{-8}$).

El NaOH al ser una base más fuerte que las demás de acuerdo a su constante básica (K_b), se disocia mucho más fácilmente. Cuando en la experimentación a la célula se le aplicaban concentraciones iguales de hidróxido de sodio y de NaHCO_3 (concentraciones elevadas, por encima de 0.5 M) no se evidenciaban variaciones en los valores de corriente que fluían por la celda. Para concentraciones medias (entre 0.2 y 0.09 M) el NaOH siempre permitió un mayor paso de corriente que el NaHCO_3 , alrededor del 5 % por encima con potenciales menores de 5 V y en torno al 8 % superior con potenciales entre 5 y 10 V. Cuando las concentraciones de los 2 electrolitos eran pequeñas (menores al 0.05 M) no se evidenciaron diferencias notorias en el paso de corriente. La mayoría de experimentos realizados fueron a concentraciones en el ánodo alrededor de 0.05 M de electrolito, incluso menores. El NaOH fue descartado porque al ser una base fuerte proporciona un medio muy básico en concentraciones superiores al 0.001 M, aunque la reacción de oxidación de urea se da en medio neutro y básico, una gran cantidad de hidroxilos producidos por la base fuerte ocasionan restricciones sobre el desplazamiento hacia la derecha de la ecuación 19 (equilibrio químico del agua) lo cual es una condición química para el

funcionamiento en equilibrio de la CFIS, y como se mencionó antes, se debe buscar promover ese desplazamiento hacia los productos. El bicarbonato al ser una base muy débil, el medio básico que genera no es extremo, por lo cual su función es primordialmente brindarle a la matriz un medio electrolítico más que un medio básico; además el NaHCO_3 es más barato que el NaOH , por estos motivos se decidió seguir trabajando con bicarbonato de sodio. El hidróxido de amonio por su parte al tener una constante básica mayor que la del NaHCO_3 brinda más efectivamente un medio básico cuando se lo requiere así, y al ser una base débil, también permite un medio básico más controlado con concentraciones mayores que el NaOH , cabe aclarar que en muchas ocasiones se requiere elevar la corriente que pasa por la CFIS, para esto es necesario incrementar la conductividad aumentando las concentraciones de los electrolitos sin que el medio básico suba considerablemente; El NH_4OH es una base muy parecida a la matriz del ánodo, debido a que el amoniaco sufre oxidación similar a la urea e incluso puede ser un intermediario de la electrolisis de urea (Boggs & Botte, 2009; King & Botte, 2011a), por lo tanto además de proporcionar medio básico y medio electrolítico, es una sustancia que no altera mucho la composición química de la matriz del ánodo, reduciendo efectos ocasionados por subproductos. El resto de este trabajo está planteado con NaHCO_3 y con NH_4OH como electrolitos del ánodo.

Ahora bien al trabajar con orina se descartaron todos los electrolitos adicionados en el ánodo, puesto que el paso de corriente no se alteraba cuando se adicionaban las bases mencionadas anteriormente. La orina es una matriz muy conductora que no necesita electrolitos adicionales, sin embargo, se ha mencionado que respecto a la urea el medio básico favorece la reacción pero también se ha dicho que a causa del equilibrio químico del agua se produce una continua generación de hidroxilos; de esta manera, al trabajar con orina también se dan las reacciones de la 8 a la 10 y de la 16 a la 18 en conjunto y sin necesitar una base adicional. Lo anterior es basado en las reacciones de urea, no obstante, la orina posee más moléculas orgánicas que pueden ser electro-oxidadas como: urea, amoniaco, creatinina, ácido úrico, ácido láctico, cuerpos cetónicos, proteínas, aminoácidos, aminas, otros ácidos orgánicos, vitaminas, hormonas, oxalatos, fenoles y pigmentos biliares (Mesa, 2016); para electrolizar compuestos orgánicos como estos es necesario aplicar potenciales alrededor de 4 voltios según Park, Vecitis, et al, 2008.

La electrolisis de la materia orgánica presente en la orina a potenciales mayores de 3 V genera una producción elevada de electrones en un electrodo anódico (oxidación), aunque entre los productos de las semirreacciones de oxidación de varias moléculas no hayan iones hidronios, la ecuación 19 se ve obligada a desplazarse hacia la derecha para suplir con la demanda de estos iones (H_3O^+) para que así, sean reducidos en el cátodo, mientras que las especies producidas en el ánodo interaccionan entre sí para generar varios compuestos sólidos precipitados o solubles (aún sin identificar) que entre otros pueden ser sales y complejos de coordinación, puesto que la orina también posee en cantidades muy bajas metales pesados como hierro, cobre, selenio, molibdeno y zinc. Dicho en otras palabras, la CFIS es un sistema electrolítico que aprovecha la oxidación de la materia orgánica presente en la orina para generar hidrógeno a partir de los iones hidronios generados en el equilibrio químico del agua (Lozada-Castro, 2017).

En cuanto a los electrolitos del cátodo, mencionados en la sección 4.2.2.3, se tuvo en cuenta el mismo criterio anterior para seleccionar un tipo en específico. En este caso se estudió el

paso de corriente con cantidades mínimas de ácido adicionadas a la disolución del compartimento catódico. El ácido acético ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) proporciona un medio ácido no tan bajo pero el paso de corriente por el cátodo cuando se usa éste como electrolito es muy pobre en relación a los otros dos ácidos, más aún, adicionando grandes cantidades de ácido acético concentrado en el compartimento catódico (superiores a 20 ml) no se alcanza la corriente permitida (con 1 o 2 ml) por los otros ácidos también concentrados. La comparación entre HNO_3 ($K_a =$ elevada) y H_3PO_4 ($K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$), resulta en que el ácido nítrico en el cátodo de la CFIS permite un paso de corriente igual (incluso menor en varias ocasiones) al ácido fosfórico cuando los dos son agregados concentrados y en volúmenes iguales al compartimento; el H_3PO_4 es un ácido débil que proporciona un ambiente electrolítico y un ambiente ácido mucho menor que el ácido nítrico (ácido fuerte), la conductividad de este ácido en medio acuoso puede ser lógica porque a pesar de ser un ácido relativamente débil tiene más especies químicas en las que se puede disociar comparado con los otros ácidos. Respecto a lo anterior, se seleccionó al ácido fosfórico para continuar los experimentos en esta investigación.

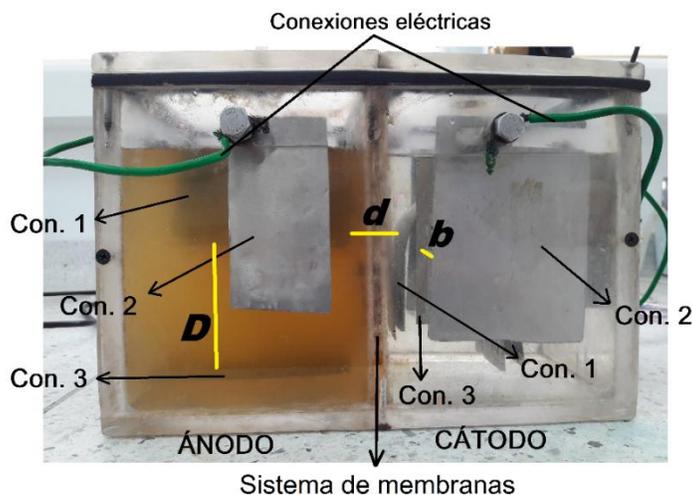
5.2.1.2 Configuración de las placas electródicas.

En la figura 4 se muestra una fotografía de la CFIS con su montaje completo donde se describe generalmente las configuraciones de las placas electródicas y en las figuras 6 y 7 se explica los fenómenos eléctricos y químicos concernientes a esas configuraciones. El análisis acerca de los electrodos que se realizó en este trabajo se basó **únicamente** en estudiar el paso de corriente y en determinar las maneras en las que se incrementaba la corriente que recorría los dos compartimentos.

En cuanto al número de placas se determinó que entre más placas electródicas hayan en la configuración electródica 1 del ánodo y del cátodo de la figura 8 la corriente se incrementaba (para cualquier potencial superior a 5 V) en el orden de los centiamperios (en el orden de 10^{-2} A) hasta un número determinado de placas (6 en el ánodo y 4 en el cátodo); a potenciales menores de 5 V no hubieron cambios notorios. Cuando las placas eran incrementadas por encima de 6 y de 4 respectivamente no hubieron cambios en la medida de la corriente. Lo anterior es congruente con el incremento del área superficial electródica; entre más área haya, habrá más espacios disponibles donde ocurran las semirreacciones, hasta un punto en el que el valor de la resistencia ocasionado por tantas placas suprime el efecto del área y por ende ya no es posible incrementar el paso de corriente. Teniendo en cuenta el concepto de área superficial, antes de seleccionar el número de placas, se estableció el tamaño de cada una, de tal manera que ocupen el mayor espacio posible teniendo en cuenta que en el ánodo la con. 1 y la con. 3 necesitaban mucha distancia entre sí (figura 8), de tal manera que estas no podían ser tan grandes. Lo último que se evaluó fue la distancia y se encontró que para cualquier potencial la corriente siempre se incrementaba a medida que las placas de la con. 1 del ánodo se acercaban al sistema de membranas y a su vez que la con. 1 de cátodo hacían lo mismo, es decir, la corriente siempre tomaba valores más elevados entre más cercanas al sistema de membranas o más cercanas entre sí estaban las placas electródicas de la con. 1 de cada compartimento, dicho en otras palabras, entre menor era la distancia d de la fig. 8 mayor era la corriente. El mismo efecto sucedió con la distancia b , la distancia entre la con. 2 y la con. 3 del cátodo, entre menor era b , mayor era la medida de la corriente. En el ánodo la distancia entre la con 1 y la con 3, distancia D , no alteraba

notablemente la corriente, sin embargo, esta distancia es grande para promover la desviación de los protones hacia el cátodo como se explicó en la sección 5.1.

Figura 8. Representación de las configuraciones de las placas electródicas y de las distancias respectivas.



Nota: Con.: Configuración electródica. D,d,b: Distancias entre placas
Fuente: Esta Investigación

5.2.2 Análisis de la medición de hidrógeno producido por la CFIS.

A las condiciones planteadas en este trabajo el gas producido en el cátodo de la CFIS no era únicamente hidrógeno, esto es evidente al notar que las concentraciones de H_2 medidas por el sensor nunca llegaron al 100% porque la sustancia más abundante del sistema es el agua la cual tiene más probabilidad de sufrir electrolisis. En la tabla 5 se observan algunas concentraciones representativas medidas durante la experimentación. En esta tabla se observa como al mismo potencial (8 V) y a las mismas condiciones electrolíticas los porcentajes de H_2 varían al igual que la corriente y el flujo lo hacen. Como se observa, *cuando la corriente es mayor el flujo de gas y la concentración son mayores hasta un determinado tiempo*. Cabe aclarar que cada experimento fue realizado en 25 minutos. La última columna de la derecha de la tabla 5 presenta los valores de flujo de hidrógeno neto, estos valores son calculados a partir del flujo total del gas producido por la celda y del % H_2 medido; como se puede ver, su comportamiento es igual al del flujo total, es decir, *el flujo de H_2 se incrementa a medida que lo hace la corriente*. A partir de estos datos se puede concluir que entre más corriente atravesase el sistema electrolítico, más hidrógeno se produce.

La variación de la corriente en estos experimentos se debe a la configuración de las placas electródicas en los dos compartimentos. Tal como se explicó en la anterior sección, hay determinadas especificaciones en las cuales la corriente que recorre la CFIS toma valores mayores o menores. En los 6 experimentos de la tabla 5 se tomaron datos a medida de que se incrementaba el número de placas de acero y que se disminuían las distancias D , d y b de la figura 8 para así incrementar la corriente.

Es necesario aclarar que en adelante se analizarán experimentos en los que se varía la corriente únicamente por causa de la concentración de ácido en el cátodo, en todos se trabaja con la mejor configuración electródica y con proporciones electrolíticas en el ánodo constantes, de tal manera que la conductividad sea similar a la de la orina.

Tabla 5. Proporciones de H₂ producido a potencial y condiciones electrolíticas constantes

Potencial (V)	Corriente (A)	% H ₂	Flujo gas total (ml/min)	Flujo de H ₂ (ml/min)
8	0,85	47	22,91	10,48
8	0,92	50	25,09	12,55
8	0,94	54	26,78	14,46
8	1,02	61	31,29	19,09
8	1,18	65	33,53	21,79
8	1,25	71	36,77	26,11

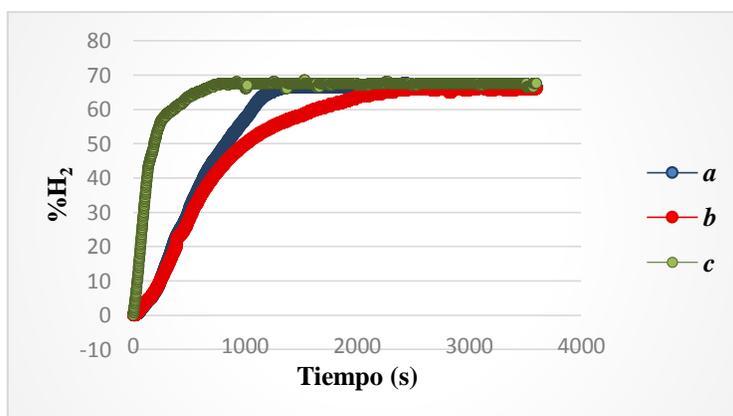
Nota 1: Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH. Cátodo: 0.005 M de H₃PO₄

Nota 2: Experimentos a 25 min c/u

Como se evidencia en la tabla 5, a los 25 minutos de haber iniciado cada uno de los 6 experimentos, las concentraciones alcanzadas son distintas; esto no quiere decir que esos valores fueron los máximos medidos en cada experimento. Al seguir avanzando el tiempo todos los experimentos llegaron a concentraciones entre 69 y 72%, pero todos a tiempos diferentes, incluso mayores de 1.5 horas, *entre mayor era la corriente, el tiempo en llegar a la máxima concentración era menor*. La explicación de esto consta en lo siguiente: En la figura 8 se puede observar que el nivel del líquido de las 2 semiceldas está ligeramente alejado del extremo superior (la tapa) de la caja de acrílico, por lo tanto en las primeras etapas de la reacción, el hidrógeno producido debe empujar el aire contenido en el espacio libre de líquido, denominado espacio de cabeza. En la figura 9 se observan varias curvas de porcentaje de H₂ respecto al tiempo (con datos arrojados por el sistema MHYDROS), en ellas se observa como la concentración de hidrógeno (en el eje vertical) sube a medida que el tiempo avanza (en el eje horizontal), hasta llegar a un rango en la cual el porcentaje se mantiene constante. La parte inicial de cada curva representa la etapa en la cual los gases que se producen en el cátodo salen mezclados con aire, a medida que el aire se escasea, la concentración de hidrógeno se incrementa. Debido a lo anterior, si la corriente del sistema se incrementa, entonces el flujo también lo hace, por ende, el aire contenido en el espacio de cabeza es expulsado más prontamente, así se explica por qué en los 25 minutos de los experimentos de la tabla 5 las concentraciones alcanzadas sean cada vez mayores cuando se incrementa la corriente. La curva **a** (azul) permite evidenciar que su zona creciente es más inclinada que la curva **b** (roja), debido a que el tiempo que tarda el aire contenido en el espacio de cabeza en ser expulsado es menor en **a**, porque la corriente es mayor (1.30 A) por lo tanto la curva alcanza su máxima concentración más rápidamente, alrededor de los 1300 segundos (21.7 min) además la corriente en **b** es menor (1.04

A) y por ende el flujo también lo es y entonces, el tiempo que tarda en alcanzar un punto de concentración constante (máximo % H₂) es mayor, alrededor de los 2300 s (38.3 min). La curva *c* (verde) muestra una pendiente mucho más inclinada que las otras dos, esta gráfica resultó de un experimento como el de la curva *a* con la diferencia de que el nivel de líquido de los compartimentos estuvo muy cercano al borde superior de la celda, reduciendo al máximo el espacio de cabeza; en este caso el aire a desplazar por los productos de la reacción fue de menor cantidad, por lo tanto se alcanzó la concentración máxima a un tiempo mucho menor (alrededor de los 750 s o 12.5 min) tal como se observa en el eje horizontal la gráfica. El aire desplazado no solamente es el contenido en el espacio de cabeza, sino también, el aire presente en las tuberías que están entre la celda y los sensores.

Figura 9. Curvas de porcentaje de hidrógeno en el tiempo



Nota 1: Los experimentos de las 3 gráficas fueron realizados a 8 V y en 1 h (3600 s)

Nota 2: las condiciones del ánodo en los 3 experimentos fueron: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH

Nota 3: *a*) Espacio de cabeza: 4 cm de altura; Cátodo: 0.0045 M H₃PO₄ (1.30 A); máximo %H₂=66.5. *b*) Espacio de cabeza: 4 cm de altura; Cátodo: 0.0030 M H₃PO₄ (1.04 A); máximo %H₂=67. *c*) Espacio de cabeza: 0.5 cm de altura; Cátodo: 0.0045 M H₃PO₄ (1.31 A); máximo %H₂=68.

Fuente: Esta Investigación

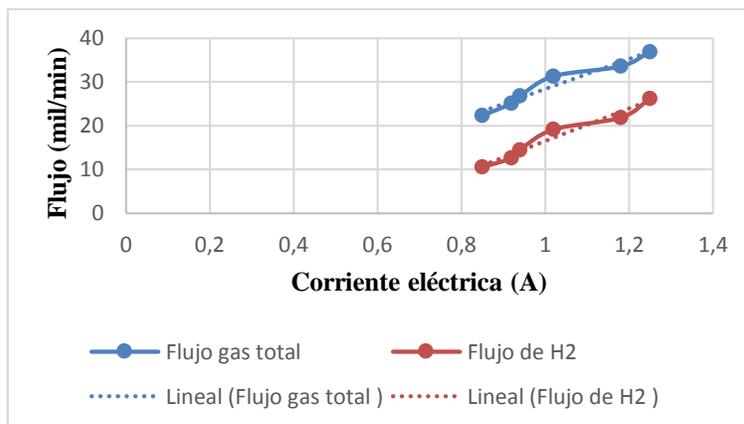
Cabe aclarar que aunque el espacio de cabeza sea por mucho el factor más contundente en la zona creciente de cada curva de la figura 9 (cuando las condiciones eléctricas son constantes) pueden existir otros factores fisicoquímicos no analizados en este trabajo que ocasionen que la producción de gases en los electrodos catódicos sea menor al iniciar cada experimento.

Tanto en la tabla 5 como en la figura 9 se observa que las concentraciones de H₂ no alcanzan valores del 100 %, de hecho el valor de % H₂ en el que se alcanza el rango constante en la curvas de la figura 9 oscila entre 66 y 68%. Esto se debe a que el H₂ producido en el cátodo no es puro, y es expulsado junto con oxígeno y vapor de agua. El oxígeno se produce porque a los potenciales trabajados también se realiza electrolisis del agua; pero lo que más afecta la concentración de hidrógeno es el vapor de agua producido en la celda. Al finalizar cada experimento se evidenciaba que las superficies de acrílico del compartimento catódico

terminaban húmedas al igual que las tuberías que recorre el gas expulsado. A medida que el espacio de cabeza era menor la cantidad de agua en el exterior de la celda era mayor, es por esta razón que se decidió trabajar con espacios de cabeza de altura superior a los 4 cm, de tal manera que el vapor de agua que salía del cátodo fuese menor, además fue necesario implementar un filtro de humedad para que el mismo retenga algunas cantidades de agua y así evitar que los sensores sufran fallas. Cabe destacar que después de cada experimento los sensores eran revisados minuciosamente para verificar que no hubiese humedad o para sustraerla en los casos en los que si había y así poder iniciar un nuevo experimento en las mismas condiciones.

Con respecto al flujo, como se ha mencionado, éste incrementa proporcionalmente con la corriente. En la figura 10 se observan graficados los datos de flujo y corriente de la tabla 5, como se evidencia, el comportamiento de las dos curvas son crecientes al estilo de pendientes lineales. Cuando el voltaje es constante en la CFIS siempre se mantiene esta tendencia entre el flujo y la corriente.

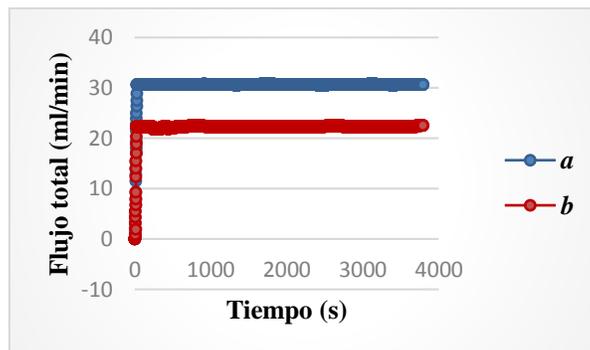
Figura 10. Variación del flujo total de gas y de hidrógeno respecto a la corriente



Fuente: Esta Investigación

La representación gráfica del comportamiento del flujo medido por el sistema MHYDROS se puede observar en la figura 11. Las dos curvas están a condiciones similares, con la diferencia de que en la curva *a* (azul) la concentración de ácido en el cátodo es mayor que en la *b* (roja), por ende, tanto la corriente como el flujo también son mayores. Cuando cada experimento inicia generalmente lo hace al flujo en el que los productos generados en la reacción empujan el gas que se transporta hasta el sensor con una velocidad constante y mientras la reacción avanza el flujo no tiene variaciones contundentes. Teniendo en cuenta que la reacción generalmente desde el inicio genera los determinados productos a una velocidad constante, el flujo durante el experimento tiene una tendencia constante, como se mira en las curvas de la figura 11. También hay un lapso en el cual el sensor inicialmente mide 0 ml/min, justo al iniciar el experimento, pero rápidamente alcanza el flujo máximo y se mantiene constante.

Figura 11. Curvas de Flujo de gas respecto al tiempo



Nota 1: Los 2 experimentos fueron realizados a 9 V y alrededor de los 3800 s (1.06 h)

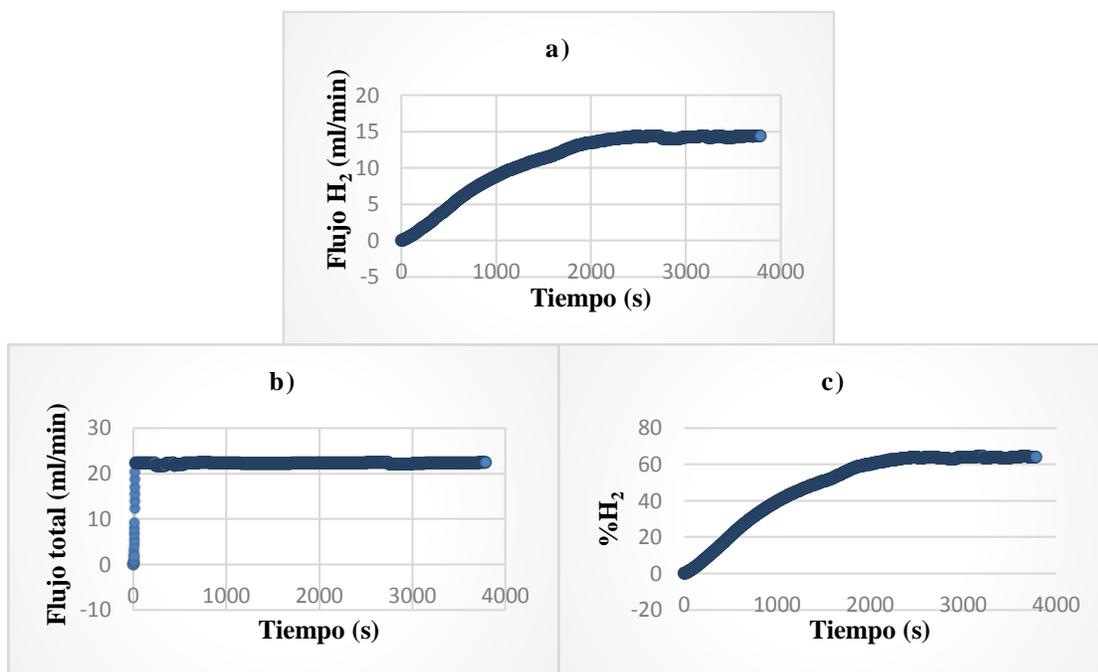
Nota 2: Las condiciones del ánodo en los 2 experimentos fueron: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO_3 , 0.05 M de NH_4OH

Nota 3: **a)** Cátodo: 0.0050 M H_3PO_4 (1.25 A); máximo % $\text{H}_2=65$. **b)** Cátodo: 0.0015 M H_3PO_4 (0.73 A); máximo % $\text{H}_2=64$

Fuente: Esta Investigación

La figura 11, únicamente representa flujos totales, que son los datos obtenidos por el sensor correspondiente. Para graficar el flujo neto de hidrógeno es necesario realizar un tratamiento de datos teniendo en cuenta el flujo total y la concentración de H_2 . En la figura 12 se evidencia que el comportamiento del flujo de H_2 (fig. 12a) no es igual al flujo total (fig. 12b), pero si es creciente al igual que la gráfica de porcentaje (fig. 12c), las 3 gráficas pertenecen a un mismo experimento. A causa de que el flujo total es constante y el porcentaje de hidrógeno va incrementando es lógico que el flujo de H_2 crezca de una manera similar a como lo hace su concentración hasta llegar a un punto máximo en el cual inicia un rango constante como se observa en las curvas de la figura 12.

Figura 12. Comparación del flujo de H₂ con el flujo total de gas y con el %H₂, todos respecto al tiempo



Nota 1: El experimento fue realizado a 9 V y alrededor de los 3800 s (1.06 h)

Nota 2: Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH; Cátodo: 0.0015 M H₃PO₄ (0.73 A); máximo %H₂=64; máximo flujo total: 22.4 ml/min; máximo flujo de H₂: 14.27 ml/min

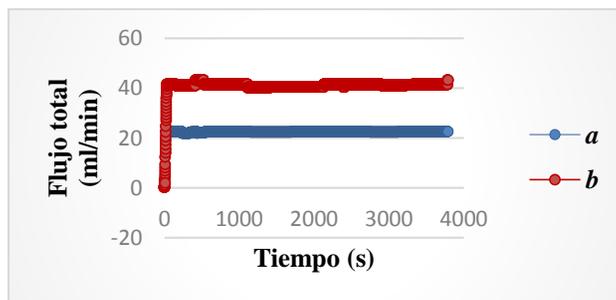
Fuente: Esta Investigación

El hidrogeno al ser un producto gaseoso se ve muy afectado por la presión del sistema; ya sea el flujo total o el flujo de H₂ presentan cambios muy notorios al alterar la presión en el cátodo. Cuando se realiza una disminución de la presión en el cátodo aplicando un pequeño vacío, el flujo de gas se incrementa muy notoriamente. Al extraer controladamente gases del sistema catódico por el vacío continuo aplicado se incrementa la vaporización de agua, y no solo eso, sino que, la producción neta de hidrógeno también se incrementa. Entre menor sea la presión, el gas producto de la semirreacción se desprende más rápidamente de la superficie de los electrodos dejando espacios disponibles para que más moléculas o iones interactúen electroquímicamente. Con la aplicación de un vacío continuo se favorece la salida del hidrógeno del medio líquido al medio gaseoso, por lo tanto, el H₂ cambia de medio con más facilidad y gasta menos energía, es decir, se favorece el estado gaseoso para el equilibrio H_{2(g)}=H_{2(L)}. Como el potencial de la celda generalmente es alto, la cinética de las moléculas en las disoluciones es más caótica por lo tanto es factible que a los electrodos lleguen muy rápidamente los electrolitos reactantes, dado a esto, es benéfico que el desprendimiento de los productos de la superficie del electrodo sea acelerada. En términos generales, es conveniente aplicar un pequeño vacío continuo en la CFIS para que la presión disminuya y así se incremente más la producción de H₂.

En la figura 13 se compara un experimento a presión atmosférica y con vacío continuo. Se observa que la curva **b** (roja) marca un flujo mayor (41.25 ml/min) que el de la **a**, curva azul

(22.30 ml/min); a la última se le aplicó un vacío gradual hasta ajustar intencionalmente un valor determinado de flujo, en este caso 41.25 ml/min. En ningún momento se midieron valores de presión respectivos al vacío continuo aplicado, en todos los casos, incluso en el experimento de la figura 13, se modificaron las magnitudes del vacío por medio de las medidas de flujo, es decir, siempre se seleccionaban flujos determinados a trabajar y para lograr esos flujos se graduaba con una válvula la salida de gas de la celda variando la fuerza de absorción de una bomba de vacío sin tener en cuenta la magnitud de la presión (porque no es necesario). El criterio que se tuvo en cuenta para elegir flujos determinados fue principalmente el porcentaje de H_2 ; se seleccionaban flujos con el vacío continuo que no alteren mucho el % H_2 puesto que este tiende a disminuir cuando la evaporación de agua se incrementa; la gran disminución del % H_2 era un indicio de que se estaba evaporando mucha agua a causa del vacío. En la figura 14, en la curva *a* (azul) se muestra el flujo de H_2 a presión atmosférica, y en la curva *b* (roja) se observa como el flujo de hidrógeno se incrementa, lo que significa que el punto en el que la curva alcanza su rango constante es mayor (sube de 14.27 hasta 26.4 ml/min).

Figura 13. Efecto de la presión en las mediciones de flujo total



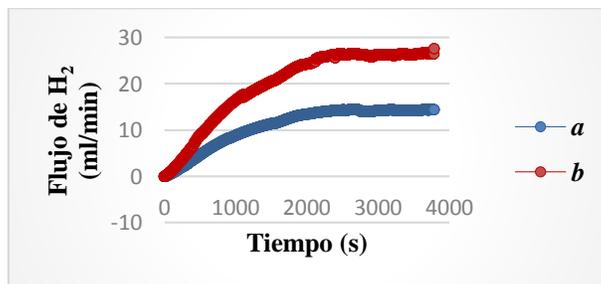
Nota 1: Experimento realizado a 9 V y alrededor de los 3800 s (1.06 h)

Nota 2: Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de $NaHCO_3$, 0.05 M de NH_4OH ; Cátodo: 0.0015 M H_3PO_4

Nota 3: *a*) A presión atmosférica; *b*) Con vacío continuo

Fuente: Esta Investigación

Figura 14. Efecto de la presión en las mediciones del flujo de H_2



Nota 1: Experimento realizado a 9 V y alrededor de los 3800 s (1.06 h)

Nota 2: Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de $NaHCO_3$, 0.05 M de NH_4OH ; Cátodo: 0.0015 M H_3PO_4

Nota 3: *a*) A presión atmosférica; *b*) Con vacío continuo

Fuente: Esta Investigación

Además de variar el flujo con el vacío se determinó que la corriente se incrementaba en pequeñas proporciones esto confirma que la producción de hidrogeno incrementa con el aumento de la corriente (se confirma el equilibrio del hidrógeno), y lo más importante que a causa del incremento del flujo de H₂ y a pesar de que el %H₂ disminuía, la cuantificación teórica de la energía que contiene el hidrógeno de acuerdo a su calor de combustión respecto a la energía aplicada al sistema era más favorable, en otras palabras, cuando se aplicaba el vacío continuo, siempre se incrementaba muy notoriamente la eficiencia energética del sistema. En la tabla 6 se hace una comparación general de un experimento realizado con y sin vacío; en ella se puede observar que la eficiencia energética se incrementa desde 0.317 (31.7%) hasta 0.519 (51.9%).

Tabla 6. Comparación de un experimento a presión atmosférica y con vacío continuo

	Sin vacío	Con vacío
Condiciones del Ánodo	0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO ₃ , 0.05 M de NH ₄ OH	0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO ₃ , 0.05 M de NH ₄ OH
Condiciones del Cátodo	0.0015 M H ₃ PO ₄	0.0015 M H ₃ PO ₄
Potencial	9 V	9 V
Corriente	0.73 A	0.76 A
Flujo total	22.3 mil/min	41.25 mil/min
% H₂	64	59
Flujo de H₂	14.27 mil/min	26.40 mil/min
Eficiencia energética	0.317	0.519

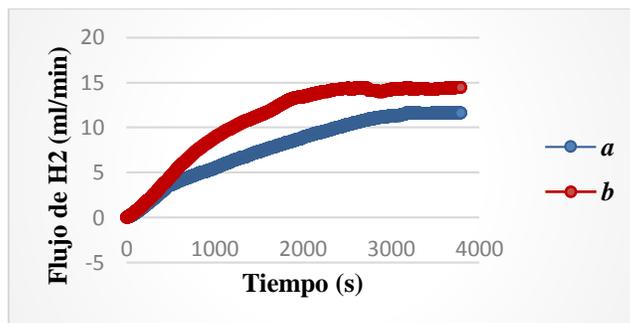
Inicialmente el incremento del vacío aumenta la eficiencia a la vez que se incrementa el flujo total y el flujo de H₂. Pero este comportamiento de solo se realiza hasta un punto en el cual el flujo total comienza a variar únicamente por el incremento de la evaporación del agua, en este punto el flujo de hidrógeno ya no aumenta, de tal manera que la eficiencia ya no sube más. Debido a esto en cada experimento se hizo variar el flujo con el incremento del vacío hasta que la eficiencia energética sea máxima.

La aplicación del pequeño vacío en la CFIS entre otras cosas es conveniente porque el fin de optimizar la celda es que esta pueda ser usada en aplicaciones vehiculares donde el hidrógeno se consumiría en un motor de combustión interna; estos motores llevan el combustible hasta el centro de combustión usando absorción de gases por vacío en el múltiple de admisión, por lo tanto si la CFIS es instalada en un vehículo, ésta va a ser sometida al mencionado cambio de presión. Ahora bien, si lo que se desea es almacenar el H₂, es necesario conocer que los contenedores de este gas son dispositivos en los cuales el hidrógeno es llenado aumentando la presión y que a su vez, el hidrogeno que entra es atraído usando absorción por vacío (Escuela Técnica Superior de Ingenieros, 2009). Independientemente del uso que se le dé al hidrógeno almacenado, queda claro que la celda generalmente estaría sometida a la extracción de hidrógeno por vacío continuo y regulado hasta obtener la máxima cantidad de hidrogeno, por lo tanto los experimentos realizados para el análisis de la producción de hidrógeno representado en los dos

diseños experimentales presentados en las secciones 5.3 y 5.4 fueron realizados con el uso del vacío continuo.

Hasta ahora se ha analizado el comportamiento de la producción de hidrógeno respecto a la variación de la corriente eléctrica y de la aplicación de un vacío continuo y se ha mantenido el potencial constante. Así como la corriente, el potencial de la celda también incrementa la producción de hidrógeno y por ende el flujo del mismo. En la figura 15 se observa que la curva *a* (azul) alcanza un valor del flujo de H₂ de 11.6 ml/min, este experimento fue realizado a 7 V y 0.73 A; en la curva *b* (roja) el flujo de H₂ alcanzado es de 14.3 ml/min, este a su vez se realizó a 9 V y 0.73 A. efectivamente la figura 15 refleja que la producción de H₂ se incrementa cuando el potencial es mayor a una corriente constante. Se establecieron los valores de corriente variando la concentración de ácido fosfórico en el cátodo. En este caso al igual que en la figura 9, la zona creciente de la curva depende del flujo. Si el flujo es menor el tiempo que tarda para alcanzar el punto de inicio del rango constante es mayor, alrededor de los 3150 s (52.5 min) en la curva *a* y 2400 s (40 min) en la curva *b*. Esto conlleva a decir que el aire contenido en el espacio de cabeza en el experimento de la curva *b* es expulsado más rápidamente. En los anexos A y B se muestran gráficas del porcentaje de hidrógeno cuyas curvas tienen el mismo comportamiento que las respectivas a la figura 15.

Figura 15. Comparación del flujo de H₂ a diferentes potenciales



Nota 1: Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH

Nota 2: *a*) Experimento a 7 V y 0.73 A; Cátodo: 0.0042 M H₃PO₄. *b*) Experimento a 9 V y 0.73 A; Cátodo: 0.0015 M H₃PO₄

Fuente: Esta Investigación

Para finalizar esta sección cabe resaltar que el máximo porcentaje de hidrógeno producido por la CFIS con las configuraciones aquí descritas fue 74%. Y no se puede seleccionar un máximo flujo porque a medida que se incrementan la corriente y el potencial los flujos de gas total y de H₂ también incrementan.

También es importante aclarar que los experimentos respectivos a las gráficas de esta sección se repitieron en diversas ocasiones con el fin de determinar estas conclusiones, y en este trabajo se muestran los experimentos representativos.

5.2.3 Estudio acerca del sobrepotencial de la CFIS.

La CFIS es un sistema electrolítico que aplica la ley del equilibrio químico del agua, esto hace que sea un sistema no convencional, por lo tanto para que funcione bien necesita potenciales mayores respecto a los potenciales teóricos necesarios para que las reacciones electrolíticas se produzcan. Tal como se mencionó en la sección 3.2, las primeras investigaciones sobre la electrolisis de urea muestran que el potencial electrolítico de celda teórico, E_c , es 0.37 V, esto quiere decir que con potenciales ligeramente superiores a 0.37 se puede realizar la electrolisis de la urea. Por ejemplo, la investigación referente sobre electrolisis de urea realizada en la Universidad de Ohio (Boggs et al., 2009) muestra que a pesar de que encontraron que el E_c teórico es 0.37 V, el potencial experimental mínimo en el cual se produce la electrolisis de urea es 1.4 V. La diferencia se debe al sobrepotencial respectivo del sistema electrolítico en el cual experimentaron. La diferencia entre 1.4 y 0.37 V es 1.03 V. Esto quiere decir que necesitaron aplicar un sobrepotencial de 1.03 V por encima del potencial teórico para que se produzca la reacción electrolítica de la urea. Investigaciones más actuales trabajan en reducir el sobrepotencial en celdas electrolíticas convencionales (sin unión líquida).

En la CFIS el potencial mínimo encontrado en el cual se realiza electrolisis es a 2.3 V usando urea y electrolitos en el ánodo y 2.9 V usando orina, es decir, esta celda posee un sobrepotencial de 1.93 V y 2.53 V respectivamente. Estos valores muestran que el sobrepotencial de la CFIS es muy alto respecto a la electrolisis de urea, no obstante, esta célula no electroliza únicamente urea, sino que, tiene inherente otros procesos tales como se explicaron en la sección 5.1, uno de los procesos que más requiere sobrepotencial puede ser el transporte de masa/carga a través de las membranas separadoras. Sin embargo también es necesario tener en claro que en electroquímica si es posible reducir los sobrepotenciales mediante el uso de electrocatalizadores, incluso puede ser benéfico estudiar otras configuraciones tanto electródicas como electrolíticas en la celda. Con esto se quiere expresar que realizando análisis exhaustivos sobre la electroquímica de la CFIS sería posible reducir el sobrepotencial para mejorar la producción energética. Cabe aclarar que la optimización realizada en este trabajo se llevó a cabo con la configuración de la CFIS ya establecida, la cual ya está planteada en el documento base de patente de Lozada-Castro, 2017, usando electrodos de acero, sin el uso de otros electrocatalizadores.

Cabe resaltar que para aplicaciones vehiculares siempre se trabaja con potenciales alrededor de 12 V lo cual significa que el sobrepotencial de la CFIS no presenta inconvenientes.

Los potenciales mínimos con los cuales se produce electrolisis de urea u orina en la CFIS son 2.3 V y 2.9 V respectivamente, sin embargo, esto no quiere decir que a estos potenciales la celda se comporta más favorablemente en términos energéticos, puesto que es necesario incrementar aún más el potencial para obtener la mejor eficiencia energética. Esto se explica con mayores detalles en la optimización de la celda (sección 5.4).

5.3 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CFIS PARA PRODUCIR HIDRÓGENO CON PATRONES

Después de entender el funcionamiento de la célula de flujo iónico selectivo se analizó su comportamiento respecto a las cantidades adecuadas de electrolitos y a la concentración de patrón de urea con el fin de establecer o definir el comportamiento eléctrico de la celda, la producción de hidrógeno y la eficiencia respecto a la corriente. En la tabla 7, se presentan los resultados del primer diseño experimental de este trabajo. Como se mencionó en la sección 4.3, se trata de un diseño factorial completo 4 x 3, con 2 factores de interés y 3 variables de respuesta.

Tabla 7. Resultados del diseño experimental factorial completo 4 x 3

Factores		Respuestas		
A	B	I	II	III
Concentración de Ácido Fosfórico	Concentración de Urea	Corriente	Flujo de H ₂	Relación flujo de H ₂ /corriente
M	M	A	mol/h	mol/hA
0.0017	0.37	0.800	0.0523	0.0654
0.0017	0.90	0.802	0.0522	0.0652
0.0017	1.70	0.797	0.0523	0.0657
0.0027	0.37	0.978	0.0541	0.0554
0.0027	0.90	0.983	0.0542	0.0552
0.0027	1.70	0.983	0.0543	0.0553
0.0047	0.37	1.298	0.0571	0.0440
0.0047	0.90	1.310	0.0572	0.0438
0.0047	1.70	1.314	0.0574	0.0437
0.0067	0.37	1.535	0.0606	0.0395
0.0067	0.90	1.530	0.0605	0.0396
0.0067	1.70	1.534	0.0603	0.0393

5.3.1 Modelo estadístico.

El modelo estadístico de efectos para este tipo de diseño experimental está dado por la ecuación 20:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (20)$$

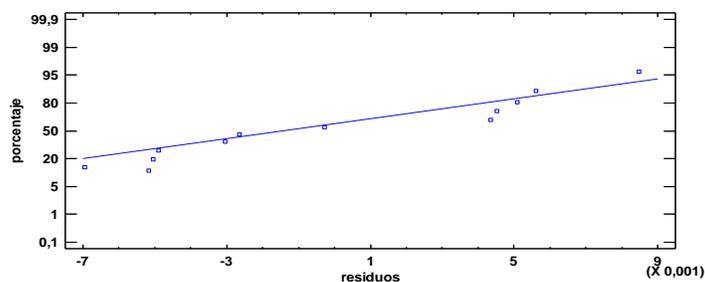
Donde, μ es la media general de cada una de las respuestas I, II y III, debidas a los factores A y B de la tabla 6, α_i es el efecto debido al i -ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j -ésimo nivel del factor B, $(\alpha\beta)_{ij}$ representa al efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio. Este modelo cumple con los supuestos de distribución normal, varianza constante (igual varianza de los tratamientos) e independencia para las tres variables de respuesta. Al cumplir los tres supuestos de los modelos estadísticos se infiere que el diseño está correctamente planteado y a su vez, se verifica la validez de los resultados estadísticos del diseño (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

5.3.2 Verificación de los supuestos de las respuestas I, II y III.

La verificación del cumplimiento de los tres supuestos para la variable de respuesta I (corriente) se explica de la siguiente manera.

En la figura 16 se observa que los puntos graficados de probabilidad vs residuos se ajustan a una línea recta, verificando así, el supuesto de normalidad de los residuos. Los residuos son generados por la diferencia entre la respuesta observada y la respuesta que predice el modelo estadístico (ecuación 20) en cada prueba experimental.

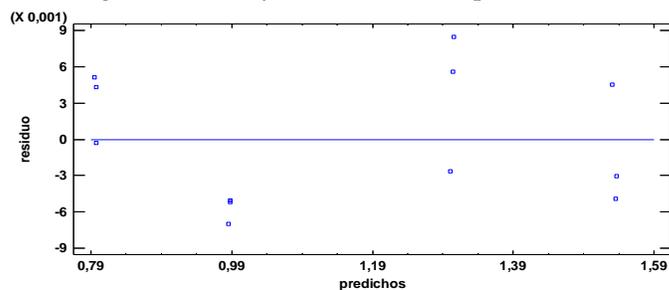
Figura 16. Gráfica de probabilidad normal para residuos



Fuente: Esta Investigación

En la figura 17 se presenta una gráfica de residuos vs predichos (respuestas de corrientes eléctricas predichas por el modelo de la ecuación 20), en ella se observa como los puntos se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal (sin una distribución con ningún patrón en forma de copa o campana), por lo tanto es señal de que se cumple el supuesto de que los tratamientos tienen igual varianza.

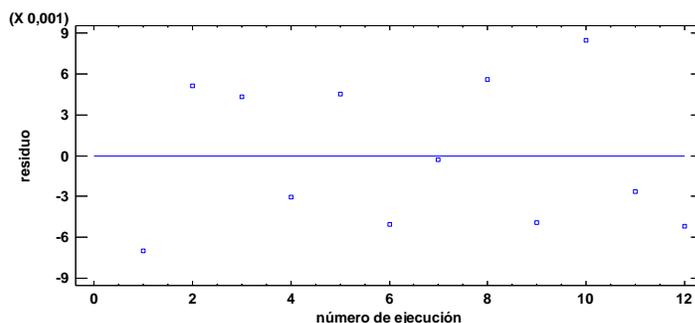
Figura 17. Gráfica de residuos para corriente



Fuente: Esta Investigación

La figura 18 representa la gráfica entre residuos y el orden de ejecución de los tratamientos; al no existir una tendencia o patrón claro o contundente de la distribución de los puntos debido a que el comportamiento de los puntos es aleatorio dentro de una banda horizontal, el supuesto de independencia se cumple satisfactoriamente.

Figura 18. Gráfica de residuos para el orden de ejecución de los tratamientos



Fuente: Esta Investigación

La verificación del cumplimiento de los tres supuestos para la variable de respuesta II (Flujo de H_2) se explica de la siguiente manera.

En la gráfica del anexo C se observa que los puntos graficados de probabilidad vs residuos se ajustan a una línea recta, verificando así, el supuesto de normalidad de los residuos para el flujo de H_2 . En el anexo D se presenta una gráfica de residuos vs predichos, en la cual los puntos se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal sin ningún patrón claro en forma de copa o campana, por lo tanto se demuestra que se cumple el supuesto de varianza constante. Y finalmente en el anexo E se presenta la gráfica entre residuos y orden de ejecución; de acuerdo a esa gráfica se verifica el supuesto de independencia puesto que no existe alguna tendencia o patrón claro en la distribución de los puntos y se evidencia que el comportamiento de los mismos es aleatorio dentro de una banda horizontal.

La verificación del cumplimiento de los tres supuestos para la variable de respuesta III (Relación flujo de H_2 /corriente, eficiencia) se explica de la siguiente manera.

En la gráfica del anexo F se evidencia que los puntos de probabilidad vs residuos se ajustan a una línea recta, esto verifica el supuesto de normalidad de los residuos para la eficiencia. En el anexo G se presenta una gráfica de residuos vs predichos, en ella los puntos se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal, por lo tanto se demuestra que se cumple el supuesto de varianza constante. Además en el anexo H se presenta la gráfica entre residuos y orden de ejecución de los tratamientos; donde se verifica el supuesto de independencia puesto que el comportamiento de los puntos es aleatorio dentro de una banda horizontal.

5.3.3 Análisis de varianza (ANOVA) para la corriente.

En la tabla 8 se observa el análisis de varianza sobre los efectos de los factores y la interacción entre ellos para la variable de respuesta I. Los resultados mostrados en esta tabla se ajustan al estadístico R-Cuadrada ajustada de 99,94 % que supera el 70 % lo que explica que la variabilidad de la respuesta, corriente, es estadísticamente suficiente para realizar un análisis fiable de los resultados del ANOVA. Este análisis prueba que 2 efectos tienen un valor-P menor de 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del

95,0 %. De acuerdo a esto se demuestra que el factor A (concentración de ácido) y la interacción AA afectan significativamente el valor de la corriente.

Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) para la respuesta I

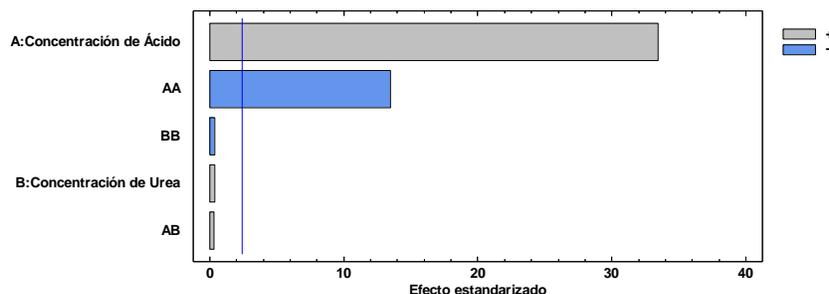
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de Ácido	0,057598	1	0,057598	1118,44	0,0000
B:Concentración de Urea	0,00000833566	1	0,00000833566	0,16	0,7014
AA	0,00932265	1	0,00932265	181,03	0,0000
AB	0,00000523112	1	0,00000523112	0,10	0,7607
BB	0,00000858355	1	0,00000858355	0,17	0,6973
Error total	0,00030899	6	0,0000514983		
Total (corr.)	0,967715	11			

La tabla de ANOVA verifica el comportamiento del valor de la corriente respecto a la concentración de ácido. En la tabla 7 se observa que cuando la concentración de ácido fosfórico es 0.0017 M, la corriente en las tres respuestas oscila entre 0.8 A, mientras que para una concentración de 0.0027 M lo hace alrededor de 0.98 A, Cuando la concentración de ácido es 0.0047 la corriente se mantiene alrededor de 1.3 A y cuando el ácido está a 0.0067 M la corriente oscila entre 1.5 A. Estos datos muestran una variación evidente y contundente de la corriente cuando el ácido cambia de concentración. La tabla 8 muestra que el valor-P para la concentración de urea es mayor de 0.05, por lo tanto este factor no muestra significancia estadística con un intervalo de confianza del 95 %. Esto corresponde con los valores de la tabla 7 donde se observa que la corriente no presenta cambios evidentes cuando varía la concentración de urea a una concentración de ácido constante.

5.3.4 Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la corriente.

En la figura 19 se observa el diagrama de Pareto para la corriente, en donde se muestra que la línea vertical corta el factor A y la interacción AA, al igual que el ANOVA, este diagrama muestra los factores e interacciones que tienen un efecto significativo con un 95 % de confianza, además, informa que la concentración de ácido es el factor más influyente sobre la corriente, esto debido a que la barra correspondiente es la que más se desplaza hacia la derecha incrementando su amplitud respecto a la línea vertical azul.

Figura 19. Diagrama de Pareto para la corriente

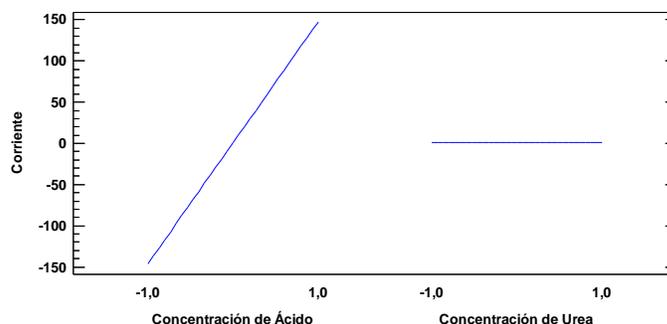


Fuente: Esta Investigación

Se ha encontrado que el factor más influyente es la corriente (factor A) y para explicar de qué manera influye, se analiza la figura 20, donde se observa un diagrama de efectos principales para los factores A y B; se observa en la línea diagonal de la izquierda que cuando la concentración de ácido se mueve de -1.0 a 1.0 (de 0.0017 a 0.0067 M) la corriente aumenta. Mientras que en la línea de la derecha se observa que cuando la concentración de urea pasa de -1.0 a 1.0 (de 0.37 a 1.7 M) el efecto sobre la corriente no aumenta ni disminuye porque no hay efecto alguno.

Tanto la ecuación de regresión del modelo ajustado como los análisis previos a este diseño experimental demuestran que cuando la concentración de ácido aumenta la corriente se incrementa, sin embargo cuando supera la concentración de 0.0047 M el incremento es cada vez más lento, es decir, se evidencian cambios muy pequeños en la corriente, incluso cuando la concentración de ácido se eleva mucho.

Figura 20. Diagrama de efectos principales para la corriente

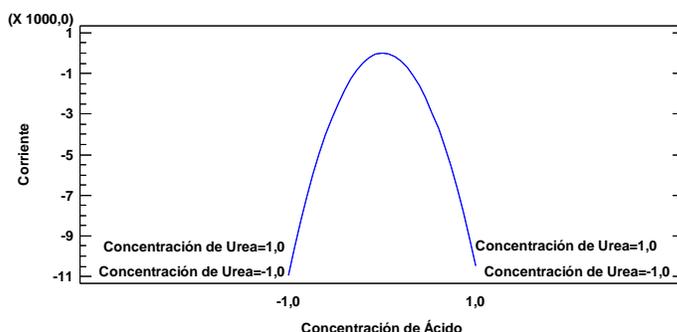


Fuente: Esta Investigación

Respecto a la interacción AA demarcada en la tabla 8 del ANOVA se puede decir que es generada por el análisis estadístico debido a la alta influencia del factor A, esto expresa que la corriente varía significativamente cuando la concentración de ácido cambia, es decir, que una concentración de ácido A, proporciona un efecto sobre la corriente diferente que cuando la concentración de ácido toma otro valor de A (ya sea mayor o menor); la interacción AA puede ser explicada a partir de la figura 21 donde se observa que el efecto sobre la corriente primero aumenta y después disminuye, es decir la corriente siempre aumenta pero inicialmente se

incrementa drásticamente y después el incremento es muy lento (con poco efecto). La interacción AB no afecta significativamente la corriente de acuerdo al ANOVA; esto se verifica en la figura 21 con la gráfica de interacción. Se observa que cuando la concentración de ácido aumenta la concentración de urea a un nivel bajo y a uno alto se comporta igual, esto quiere decir que cuando la concentración de urea es baja el efecto del ácido sobre la corriente es igual para cuando la concentración de urea es alta.

Figura 21. Gráfica de la interacción AB para la corriente



Fuente: Esta Investigación

5.3.5 Análisis de varianza (ANOVA) para el flujo de hidrógeno.

En la tabla 9 se observa el análisis de varianza sobre los efectos de los factores y la interacción entre los mismos para la variable de respuesta II. Los resultados mostrados en esta tabla se ajustan al estadístico R-Cuadrada ajustada de 99,68 % el cual supera el 70 %, lo que indica que la variabilidad de la respuesta, flujo de H_2 , es estadísticamente suficiente para realizar un análisis fiable de los resultados del ANOVA. En este análisis se muestra que el factor A posee un efecto significativo con un nivel de confianza del 95,0 %, debido a que su valor-P es menor del 0.05.

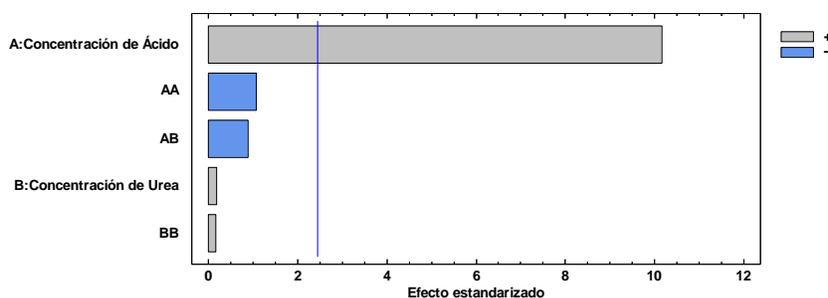
Tabla 9. Análisis de varianza para el flujo de H_2

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de Ácido	0,0000034977	1	0,0000034977	103,27	0,0001
B:Concentración de Urea	1,27543E-9	1	1,27543E-9	0,04	0,8525
AA	3,89768E-8	1	3,89768E-8	1,15	0,3246
AB	2,67247E-8	1	2,67247E-8	0,79	0,4086
BB	1,04432E-9	1	1,04432E-9	0,03	0,8664
Error total	2,03225E-7	6	3,38708E-8		
Total (corr.)	0,000116049	11			

5.3.6 Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre el flujo de hidrogeno.

El diagrama de Pareto mostrado en la figura 22 verifica que hay un efecto significativo con un 95 % de confianza sobre la variable de respuesta del factor concentración de ácido, se muestra que la barra respectiva es la única que cruza la línea vertical azul, además se observa una gran influencia sobre la variable de respuesta, mucho mayor que el factor B y que las interacciones.

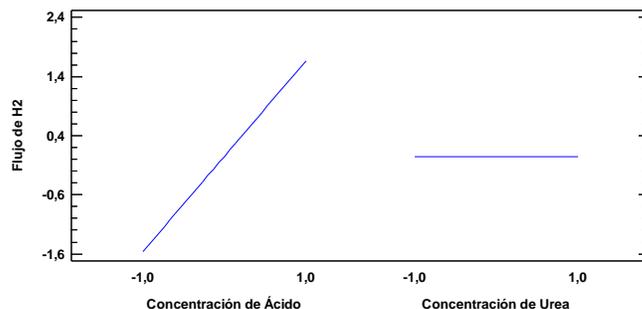
Figura 22. Diagrama de Pareto para el flujo de hidrógeno



Fuente: Esta Investigación

En la gráfica de efectos principales para el flujo de H_2 , figura 23, se evidencia que el comportamiento del efecto del factor A es demasiado similar al efecto sobre la variable de respuesta I (corriente). En este caso también, cuando la concentración de ácido cambia de -1.0 a 1.0 (de 0.0017 a 0.0067 M) el flujo de hidrógeno aumenta. Además, al igual que con la corriente, la ecuación de regresión del modelo ajustado muestra que el flujo se incrementa con el aumento de la concentración de ácido, sin embargo al seguir incrementando la magnitud del factor A el efecto disminuye, de tal manera que el flujo siga incrementando con una velocidad lenta comparada con la inicial. En la figura 23 también se evidencia que la concentración de urea no tiene efecto alguno.

Figura 23. Gráfica de efectos principales para flujo de hidrógeno



Fuente: Esta Investigación

5.3.7 Análisis de varianza para la relación flujo de H_2 /corriente (Eficiencia).

La relación flujo de H_2 /corriente, representa la eficiencia de producción de hidrógeno respecto a la corriente. Por ende la respuesta III también se la puede denominar Eficiencia.

En la tabla 10 se observa el análisis de varianza sobre los efectos de los factores y la interacción entre los mismos para la variable de respuesta III. Los resultados mostrados en esta tabla se ajustan al estadístico R-Cuadrada ajustada de 99,76 % el cual supera el 70 %, lo que indica que la variabilidad de la respuesta, eficiencia, es estadísticamente suficiente para realizar un análisis fiable de los resultados del ANOVA. En la tabla se observa que el factor A en conjunto con la interacción AA tienen un efecto significativo sobre la respuesta con un nivel de confianza del 95.0%.

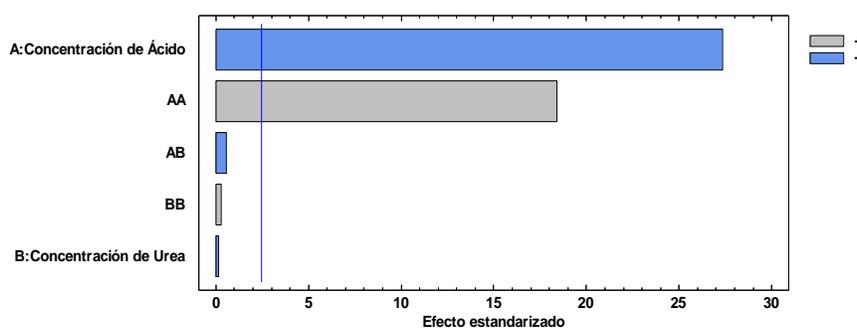
Tabla 10. Análisis de varianza para la eficiencia

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración de Ácido	0,000197766	1	0,000197766	747,80	0,0000
B:Concentración de Urea	4,34482E-9	1	4,34482E-9	0,02	0,9022
AA	0,000089824	1	0,000089824	339,64	0,0000
AB	7,79007E-8	1	7,79007E-8	0,29	0,6069
BB	2,37969E-8	1	2,37969E-8	0,09	0,7743
Error total	0,00000158679	6	2,64465E-7		
Total (corr.)	0,00123381	11			

5.3.8 Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la eficiencia.

En la figura 24 se muestra el diagrama de Pareto para la eficiencia, el cual verifica los dos efectos significativos demarcados por el ANOVA de la tabla 10. Además se observa que el factor concentración de ácido es más influyente que la interacción AA, lo cual es lógico, y teniendo en cuenta que el factor B y las otras interacciones no son significativas también es lógico que el factor A sea por mucho el más influyente sobre la eficiencia.

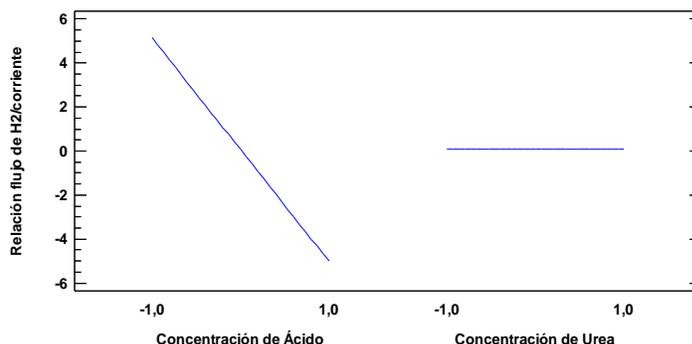
Figura 24. Diagrama de Pareto para la eficiencia



Fuente: Esta Investigación

En la figura 25 se muestra la gráfica de efectos principales para la eficiencia, se observa en ella que difiere en su comportamiento respecto a las anteriores dos respuestas, en este caso, cuando la concentración de ácido pasa de 0.0017 a 0.0067 M la eficiencia disminuye. Además teniendo en cuenta la ecuación de regresión del modelo ajustado, se evidencia efectivamente que la eficiencia disminuye fuertemente al inicio y posteriormente disminuye con más calma. Esto también se explica por la existencia de la interacción AA.

Figura 25. Gráfica de efectos principales para la eficiencia

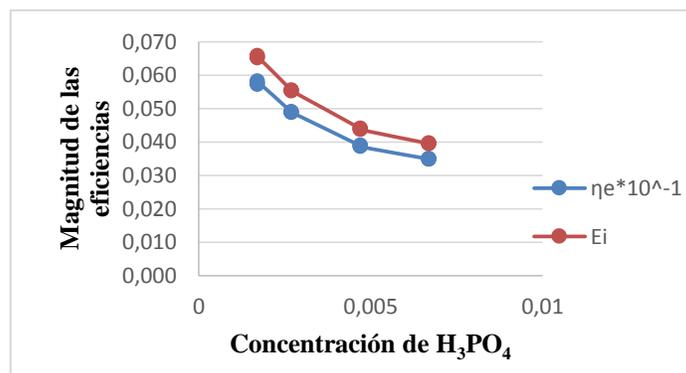


Fuente: Esta Investigación

Anteriormente se mencionó que la relación flujo de H₂/corriente representa una eficiencia que relaciona la energía producida respecto a la aplicada. Esto se debe a que a potencial constante, la corriente es la única responsable de marcar las diferencias en la energía aplicada a la CFIS. También se debe tener en cuenta que el flujo de H₂ es proporcional a la cantidad de hidrógeno producido y esta a su vez es proporcional a la energía que produciría el H₂ tras su combustión, por lo tanto la relación flujo de H₂/corriente es proporcional a la eficiencia energética, η_e , entonces esta relación se expresa como la eficiencia para producir hidrógeno respecto a la corriente, E_i . Esta eficiencia está más relacionada con los términos utilizados en este diseño experimental. En la figura 26 se presenta la comparación entre las eficiencias E_i (línea superior) y η_e (línea inferior) de los resultados de los 12 experimentos de este diseño experimental. En esa figura se evidencia efectivamente que las dos eficiencias son proporcionales. Estas eficiencias se graficaron respecto al único factor influyente en el diseño experimental, concentración de ácido. En la tabla 11 se observa la comparación de los valores individuales de las eficiencias E_i y η_e . Los valores de la tabla 11 son los que están representados en la gráfica de la figura 26. Cabe aclarar que para que se evidencie la semejanza, es decir la proporcionalidad entre las dos eficiencias fue necesario someterlas a una misma escala numérica, por lo tanto a η_e se le disminuyó un grado decimal como se muestra en la tercera columna de la tabla 10. También es importante aclarar que para dar conclusiones respecto a la producción de hidrógeno y a la corriente, es más adecuado trabajar con una eficiencia que relaciones estos dos elementos.

Los análisis previos de cada respuesta mostraron que la concentración de ácido es el único factor significativo sobre la corriente, el flujo de H₂ y la eficiencia. No importa si la concentración de urea es grande o pequeña las respuestas no se alteran en el tiempo en que se realizaron los experimentos, tampoco existen efectos de interacción entre los dos factores.

Figura 26. Comparación de las dos eficiencias respecto a la concentración de ácido



Fuente: Esta Investigación

Tabla 11. Eficiencias respectivas al primer diseño experimental

Concentración de H ₃ PO ₄	η _e	η _e *10 ⁻¹	E _i
0,0017	0,572	0,057	0,065
0,0017	0,575	0,058	0,065
0,0017	0,582	0,058	0,066
0,0027	0,489	0,049	0,055
0,0027	0,487	0,049	0,055
0,0027	0,489	0,049	0,055
0,0047	0,389	0,039	0,044
0,0047	0,387	0,039	0,044
0,0047	0,385	0,039	0,044
0,0067	0,349	0,035	0,039
0,0067	0,349	0,035	0,040
0,0067	0,347	0,035	0,039

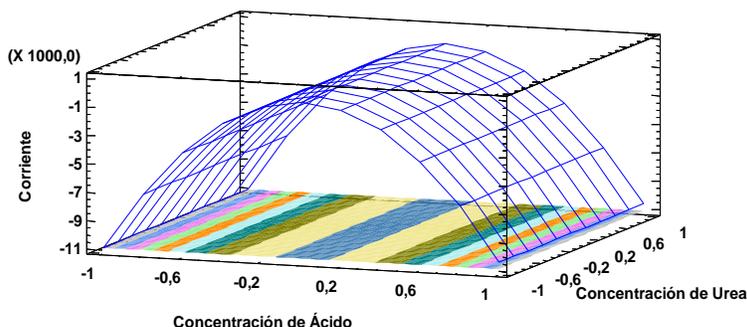
En la tabla 11 los valores de las eficiencias disminuyen cuando aumenta la concentración de ácido, el valor de eficiencia E_i máximo es 0.066 que corresponde a la concentración mínima de ácido, 0.0017. A lo largo de la sección 5.2 se explicó que el flujo tiene una alta relación con la corriente, se explicaba que cuando se incrementa la corriente el flujo de H₂ también lo hacía, por lo tanto en este diseño experimental el flujo tuvo un comportamiento igual al de la corriente. Hasta este punto es claro que la concentración de ácido incrementa la producción de hidrógeno. Incrementar esta producción es una ventaja, no obstante, la energía aplicada en forma de corriente también se aumenta y lo hace en una mayor proporción que el incremento de H₂, por lo tanto la relación entre estos dos factores disminuye en la tabla 11, es decir, la eficiencia E_i decrece y por ende la eficiencia energética también lo hace.

Otro aspecto para aclarar es que el flujo y la eficiencia tienen dependencia de la corriente, por lo tanto la conclusión final sobre la concentración de ácido debe estar principalmente basada en la corriente.

Teniendo en cuenta que este diseño fue realizado a un potencial de 9 V, el valor de la corriente no puede ser tan bajo debido a que al disminuir el potencial, la corriente también decrece y es seguro que a potenciales muy bajos la corriente se acerque a cero, esto implica que es probable que se impidan las reacciones electrolíticas, por lo tanto en este caso es necesario elegir una corriente relativamente elevada aunque la eficiencia disminuya. Cabe aclarar que el objetivo de este diseño experimental no es optimizar la eficiencia, sino, ver cómo los electrolitos la afectan.

También uno de los análisis de este diseño se basa en que el ácido tiene efecto grande sobre la corriente hasta un punto determinado, es decir, que después de ese punto el efecto disminuye, en otras palabras, al incrementar mucho la concentración de H_3PO_4 la corriente no se incrementará significativamente por lo tanto es necesario elegir una cantidad de ácido adecuada para continuar los siguientes experimentos. En la figura 27 se muestra un valor óptimo de los factores A y B respecto a la corriente. En ella se observa que a cualquier concentración de urea, la concentración de ácido en la cual la respuesta es más adecuada, está entre -2.0 y 2.0, es decir, en un valor intermedio entre 0.0027 y 0.0047 M, el cual puede ser 0.0037 M.

Figura 27. Superficie de respuesta estimada para la corriente



Fuente: Esta Investigación

Las conclusiones que se dieron respecto a la corriente en este diseño experimental se cumplen para cualquier valor de potencial, debido a la ley de Ohm, que establece que el potencial eléctrico es directamente proporcional a la corriente eléctrica cuando la resistencia es constante, como se ve en la ecuación 1. Entonces, si el potencial cambia, la corriente también lo hará manteniendo su proporcionalidad, las variaciones en cuanto al flujo de hidrógeno y a la eficiencia también se comportarían igual. La razón por la cual se seleccionó un potencial relativamente alto (9 V) es porque a esas condiciones los cambios son más notorios y resulta más fácil notar las diferencias sobre la corriente y así poder analizarlas.

5.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES ELECTROLÍTICAS DE LA CFIS

5.4.1 Introducción a la optimización.

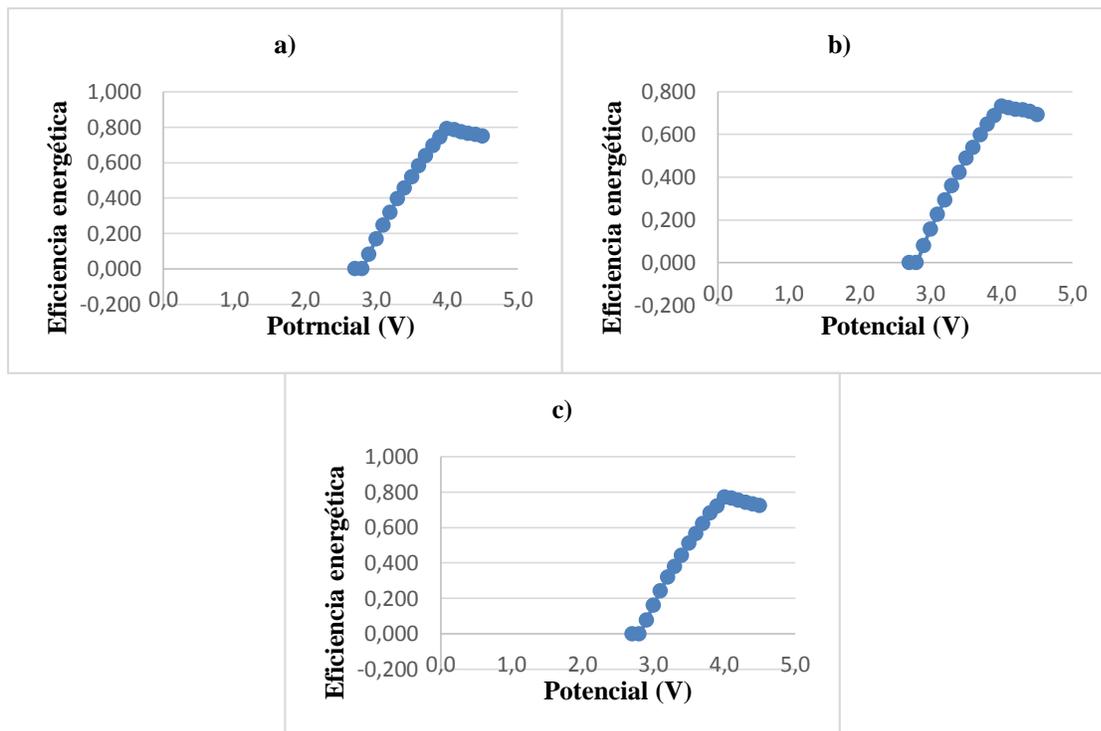
En este apartado se describe la optimización de las condiciones electroquímicas de la CFIS basadas en la variación del potencial con el fin de determinar la máxima eficiencia energética.

En el apartado anterior se estableció que la concentración de ácido fosfórico más adecuada para la CFIS es 0.0037 M, por lo tanto el posterior diseño experimental se llevó a cabo con esta cantidad de ácido. Además, la orina fue usada sin la adición de otros electrolitos debido a que ésta es lo suficientemente conductora para trabajar sola en el sistema anódico.

Es necesario tener en cuenta que con la variación del potencial los valores de la corriente también cambian de una manera dependiente, es decir, en este punto no se pueden establecer valores fijos de corriente, solamente valores concretos de voltaje por lo tanto, para el cálculo de la eficiencia energética, η_e , fue necesario tomar nota de los valores de corriente correspondientes a cada potencial. Ahora bien, como la CFIS desde este punto trabajó a condiciones electrolíticas constantes en el ánodo y en el cátodo, los valores de la corriente para un mismo potencial fueron prácticamente iguales en las repeticiones de experimentos en cada valor de potencial. Como se explicó antes, el cálculo de η_e tiene en cuenta el producto entre el voltaje y la corriente (con unidades de J/s) por lo tanto, aunque en el siguiente diseño experimental la optimización se realizó con base al potencial, es claro que la corriente está implícita en cada respuesta de η_e , además la corriente es un resultado de las condiciones electrolíticas evaluadas en el anterior diseño experimental, es por esta razón que con la variación específicamente del potencial se pudieron optimizar en general las condiciones electrolíticas de la CFIS.

Antes de iniciar el análisis del segundo diseño experimental es necesario observar las tendencias que tiene la eficiencia energética a potenciales bajos. En la sección 5.2.3 se mencionó que el potencial mínimo con el que trabaja la CFIS usando orina es 2.9 V, en las 3 gráficas de la figura 28 se observa que a 2.8 V la eficiencia energética es 0 porque prácticamente no hay producción de hidrógeno (a estas condiciones el sensor de %H₂ no marcaba cantidades de hidrógeno); a un potencial de 2.9 ya se evidencia un valor de η_e pero menor al 0.1, a medida que el potencial incrementa también lo hace η_e hasta llegar a un valor máximo. En las 3 figuras se observa que alrededor de 4 V comienza a decrecer la eficiencia; la tendencia es igual independientemente de si la orina es filtrada o no. La figura 28a es un experimento realizado con orina sin filtrar y en la gráfica se observa que la eficiencia energética alcanza un valor cercano al 0.8, algo similar sucede con 28b y 28c las cuales fueron realizadas con orina filtrada con resina de intercambio iónico y residuos de café respectivamente.

Figura 28. Evaluación de la eficiencia energética respecto al potencial



Nota: Experimentos realizados con orina en el ánodo y con H_3PO_4 0.0037 M en el cátodo.
Fuente: Esta Investigación

5.4.2 Descripción general del diseño experimental.

El diseño experimental planteado en este apartado es un diseño factorial multinivel categórico 4 x 3, con dos tipos de respuesta y con dos factores uno con cuatro niveles y el otro con tres. En este diseño se evalúan la Producción de Residuos Sólidos y la Eficiencia Energética como variables de respuesta, la Diferencia de Potencial Eléctrico como factor numérico y el Tipo de Filtración de la Orina como factor categórico. En la tabla 12 se muestran los resultados del diseño.

Teniendo en cuenta que este diseño experimental cuenta con un factor categórico se facilita su análisis para seleccionar el mejor punto y en este caso el punto óptimo con el diseño aquí planteado (Factorial Multinivel Categórico). Se conoce también que mediante la superficie de respuesta generalmente se seleccionan valores óptimos de una manera sencilla cuando no hay factores categóricos, sin embargo el factor “Tipo de filtración” implica dificultades estadísticas en este caso, por lo tanto en este diseño la selección de un valor óptimo se realiza a partir de un gráfico de interacciones como se explicará más adelante.

Tabla 12. Resultados del Diseño Factorial Multinivel Categórico

Factores		Respuestas	
A	B	I	II
Potencial	Tipo de filtración	Peso de sólidos	Eficiencia Energética
V	Sin unidades	g	Sin unidades
2,7	sF	0,22	0,000
2,7	Frc	0,31	0,000
2,7	FR	0,46	0,000
4	sF	4,4	0,791
4	Frc	4,08	0,788
4	FR	4,25	0,732
7	sF	7,16	0,557
7	Frc	7,24	0,551
7	FR	7,55	0,508
9	sF	12,64	0,364
9	Frc	12,53	0,358
9	FR	12,37	0,317
Repeticiones			
2,7	sF	0,25	0,000
2,7	Frc	0,36	0,000
2,7	FR	0,46	0,000
4	sF	4,36	0,792
4	Frc	4,15	0,785
4	FR	4,29	0,733
7	sF	7,25	0,556
7	Frc	7,34	0,551
7	FR	7,51	0,509
9	sF	12,45	0,365
9	Frc	12,49	0,358
9	FR	12,32	0,316

La tabla 12 muestra los niveles de potencial que son: 2.7, 4, 7 y 9 V; además presenta los niveles de tipo de filtración de orina que son: sin filtrar (sF), filtración con residuos de café (Frc) y filtración con resina de intercambio iónico (FR). La metodología se planteó con una repetición para cada experimento con el fin de incrementar los grados de libertad y así poder desarrollar este tipo de diseño experimental con un factor categórico.

5.4.3 Modelo estadístico.

El modelo estadístico de efectos para este tipo de diseño experimental está dado por la ecuación 21:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (21)$$

Donde, μ es la media general de cada una de las respuestas I y II, debidas a los factores A y B de la tabla 11, α_i es el efecto debido al i -ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j -ésimo nivel del factor B, $(\alpha\beta)_{ij}$ representa al efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio.

5.4.4 Estimación de los supuestos de las respuestas I y II.

El cumplimiento de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia validan los resultados del ANOVA, cuando estos supuestos no se cumplen es probable que en algunos casos las conclusiones de los tratamientos estadísticos tengan variaciones, dicho en otras palabras, es posible que en algunas ocasiones el diseño arroje conclusiones no tan acertadas, sin embargo, existen procedimientos analíticos los cuales tienen comportamientos tan pronunciados y contundentes que incluso cuando los supuestos no se cumplen las conclusiones no se alteran. Cabe aclarar que si el comportamiento de los resultados de un diseño no es para nada pronunciado también hay probabilidad de que las conclusiones no se alteren cuando los supuestos no se cumplen (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

Este diseño experimental se planteó con el fin de mostrar de una manera estadística las tendencias generales a las cuales se ajusta la eficiencia energética de la CFIS. Los experimentos previos han mostrado que siempre la eficiencia energética incrementa cuando la energía aplicada disminuye hasta un punto en el cual a pesar de que la energía aplicada siga decreciendo, la eficiencia empieza a disminuir hasta llegar a cero; estas tendencias se explican con los experimentos representativos de la figura 28. También en el análisis de la eficiencia mostrada en la sección 5.3.8 se evidenció que a medida que la corriente incrementa a un potencial de 9 V la eficiencia disminuye. Estos y otros factores se tomaron en cuenta para determinar que en este diseño los resultados tienen un comportamiento pronunciado e incluso predecible, por lo tanto no necesita cumplir con los supuestos para garantizar conclusiones adecuadas.

En principio el diseño factorial multinivel categórico no incluye la verificación del supuesto de normalidad porque al existir un factor categórico la normalidad no es relevante y en este factor no influye, por esta razón el paquete estadístico de Statgraphics no tiene entre sus opciones la verificación del supuesto de normalidad para este tipo de diseño.

En los anexos I y J se muestran dos gráficas de residuos vs número de fila para las variables peso de sólidos (respuesta I) y eficiencia energética (respuesta II) respectivamente, las cuales verifican que los supuestos de independencia si se cumplen. El indicativo del cumplimiento de los supuestos es la disposición de los puntos en las dos gráficas de manera aleatoria en una banda horizontal sin ningún patrón en forma de corneta. El cumplimiento de este supuesto específicamente verifica que el diseño está bien planteado.

En los anexos K y L se muestran las gráficas de residuos vs predichos para las variables de respuesta I y II respectivamente. En las dos se evidencia que los puntos adoptan un patrón específico en forma de corneta, esto es un indicio de que el supuesto de varianza constante no se

cumple en ninguna de las dos respuestas. No obstante como ya se clarificó anteriormente esto no afecta las conclusiones dadas por este diseño.

5.4.5 Análisis de varianza (ANOVA) para Peso de sólidos.

La variable de respuesta Peso de sólidos es medida en gramos. Esta variable permite evaluar principalmente el efecto que tienen los tipos de filtración respecto a la cantidad de sólidos producidos y secundariamente observar si la eficiencia energética se ve afectada.

En la tabla 13 se muestra el análisis de varianza para Peso de sólidos, se observa que los tres efectos tanto de los factores A y B y de la interacción AB son significativos con un intervalo de confianza del 95.0 % debido a que los valores-P son menores de 0,05; esto quiere decir que con las variaciones del potencial y del tipo de filtración se generan efectos estadísticamente significativos sobre la producción en gramos de residuos sólidos generados después de la electrólisis.

Tabla 13. Análisis de varianza para Peso de sólidos

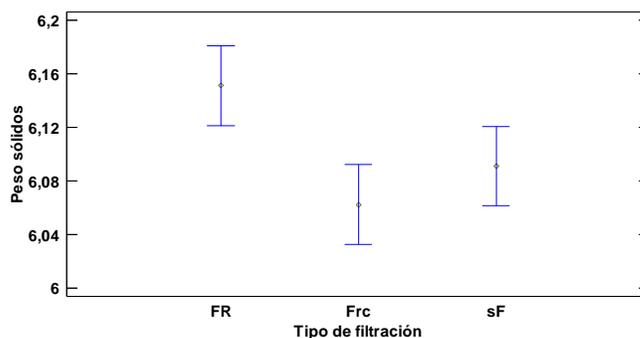
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Potencial	471,716	3	157,239	52853,38	0,0000
B:Tipo de filtración	0,0328083	2	0,0164042	5,51	0,0200
INTERACCIONES					
AB	0,248192	6	0,0413653	13,90	0,0001
RESIDUOS	0,0357	12	0,002975		
TOTAL (CORREGIDO)	472,033	23			

5.4.6 Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre el peso de los sólidos producidos.

El factor B, Tipo de filtración, genera efectos significativos estadísticamente sobre la variable de respuesta I, estos efectos se evidencian en la figura 29 que muestra una gráfica de medias por el método de Fisher LSD para Peso de sólidos respecto al Tipo de filtración. Cada nivel del factor B tiene una representación de su respectiva media en forma de "I" dentro de la figura 29. Se observa que la media de sF (sin filtración) se traslapa en una banda horizontal (así sea, en una pequeña fracción) con las medias de los otros dos niveles, esto quiere decir que sF no tienen diferencias estadísticamente significativas con las medias FR (Filtración con resina) y Frc (filtración con residuo de café) con una confianza del 95.0 %; sin embargo, se puede ver que las únicas medias que no se traslapan son FR y Frc y son estas las que marcan la diferencia significativa del ANOVA de la tabla 13. Al no existir diferencias significativas entre sF con Frc y sF con FR no es correcto afirmar que sF genera una producción de sólidos mayor o menor, pero como es clara la diferencia estadística en la figura 29 entre FR y Frc en este caso si se puede afirmar que FR produce mayor cantidad de sólidos que Frc por estar más arriba en el eje y. Teniendo en cuenta que la variable Peso de sólidos es mayor para FR que para Frc se puede

concluir que la filtración con resina es la menos adecuada si lo que se pretende es reducir la producción de productos sólidos.

Figura 29. Gráfica de medias por el método Fisher LSD para Peso de sólidos con el tipo de filtración



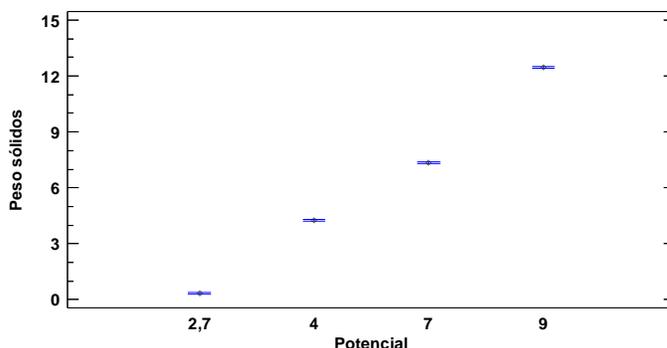
Fuente: Esta Investigación

La razón por la cual FR genera mayor producción de residuos sólidos que Frc es porque después de cada filtración con resina, la orina siempre resultaba ser más conductora, por ende durante la electrólisis por el sistema pasaba más corriente eléctrica, al haber más corriente, se asume que las reacciones se incrementan de alguna manera, de tal forma que la producción de sólidos sea mayor. Lo mismo sucede con el incremento del potencial, porque a su vez esto incrementa la corriente y se evidencia que la producción de sólidos es mayor a medida que el potencial se aumenta, ver figura 30.

La resina de intercambio iónico como su nombre lo indica actúa en un proceso de intercambio de iones por lo tanto cuando la orina es filtrada muchos de los iones que posee esta matriz son retenidos por los grupos cargados de la resina y ésta a su vez libera los iones que posee inicialmente, estos iones generalmente son hidronios e hidroxilos. La resina comercial con la cual se trabajó es una mezcla de dos resinas, una de intercambio aniónico y otra de intercambio catiónico. Esta es la explicación por la cual la orina después de ser filtrada con resina resulta ser más conductora.

En la figura 30 se presenta el gráfico de medias por el método Fisher LSD para Peso de sólidos respecto al potencial, en ella se observa que ninguna de las medias de cada nivel de potencial se traslapan en una banda horizontal, esto quiere decir que las diferencias son estadísticamente significativas en los 4 niveles y se observa una clara tendencia a incrementar la producción de sólidos a medida que el potencial se incrementa. En conclusión si se desea disminuir la producción de sólidos durante la electrólisis de la orina es necesario trabajar a potenciales bajos.

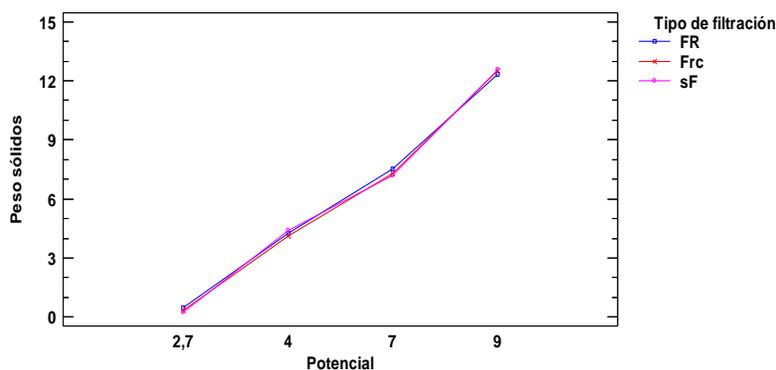
Figura 30. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para Peso de sólidos con el potencial



Fuente: Esta Investigación

La figura 31 muestra la forma en la que interaccionan los factores A y B, aunque el ANOVA dice que la interacción tiene un efecto estadístico significativo la figura solamente muestra ligeras variaciones. Las variaciones más evidentes entre los tipos de filtrado se muestra en los puntos de 7 y 9 V. Se observa que a 7 V FR (línea azul) genera un mayor valor en Peso de sólidos que los otros dos tipos de filtraciones, mientras que a 9 V FR genera menos Peso de sólidos que Frc y sF. Ahora bien, teniendo en cuenta que hasta ahora se ha determinado que para una menor producción de residuos sólidos es necesario un menor potencial, entonces las variaciones de Pesos de sólidos a potenciales altos no son relevantes.

Figura 31. Grafica de interacciones sobre Peso de sólidos por los factores Potencial y Tipo de filtración



Fuente: Esta Investigación

Hasta este punto se ha analizado que la CFIS produce menos cantidad de sólidos a potenciales bajos y que la filtración con residuos de café evita de una manera más notoria la formación de estos sólidos que la filtración con resina; ahora bien, teniendo en cuenta que entre sF y Frc no hay diferencias significativas no es necesario filtrar la orina para evitar la formación de productos sólidos puesto que los filtros seleccionados realmente no evitan la producción de estos residuos. Además es ventajoso utilizar la orina directamente en una celda electrolítica sin realizar procedimientos previos de filtración los cuales son tediosos.

5.4.7 Análisis de varianza (ANOVA) para la Eficiencia energética (η_e).

La eficiencia energética es sin lugar a dudas la variable más importante de este trabajo. Teniendo en cuenta que el hidrógeno es un vector energético, es indispensable hablar en términos de energía para seleccionar una condición adecuada de la CFIS, por lo tanto es necesario realizar la debida cuantificación de la energía total aplicada a la celda y relacionarla con la energía producida en términos de la entalpía de combustión del H_2 . La selección de la máxima eficiencia energética que alcanza la CFIS se describe a continuación.

En la tabla 14 se presenta el análisis de varianza de la eficiencia energética, en ella se observa que los factores A y B y la interacción AB tienen valores-P menores a 0.05, por lo tanto en los tres casos existen efectos estadísticamente significativos sobre la respuesta con intervalo de confianza del 95.0%.

Tabla 14. Análisis de varianza para la Eficiencia energética

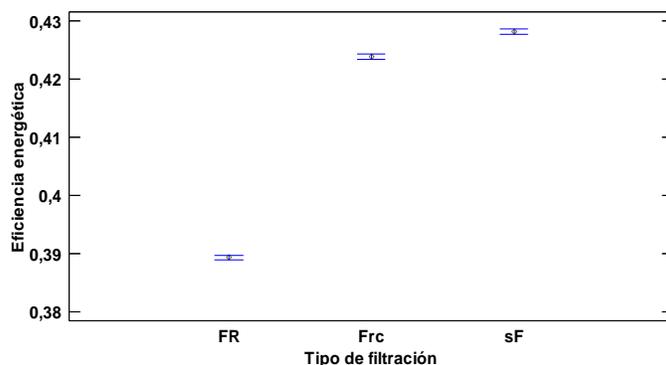
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Potencial	1,91023	3	0,636742	1018787,44	0,0000
B:Tipo de filtración	0,00722633	2	0,00361317	5781,07	0,0000
INTERACCIONES					
AB	0,00252767	6	0,000421278	674,04	0,0000
RESIDUOS	0,0000075	12	6,25E-7		
TOTAL (CORREGIDO)	1,91999	23			

5.4.8 Estudio de los efectos de los factores y las interacciones sobre la eficiencia energética.

Teniendo en claro que η_e toma valores diferentes cuando varía el potencial, cuando varía el tipo de filtración o cuando varían los dos factores a la vez y que estas variaciones son significativas de acuerdo al ANOVA de la tabla 14 se procede a explicar los respectivos efectos tal como sigue.

La gráfica de medias para η_e respecto al Tipo de filtración se presenta en la figura 32, y en ella se observa que las medias no se traslapan en filas horizontales por lo tanto se verifica que hay diferencias estadísticamente significativas, además se observa que sF está más arriba lo que significa que se obtiene una mejor eficiencia energética con la orina sin filtrar. Con esto se comprueba que es mejor trabajar con la orina sin filtrar.

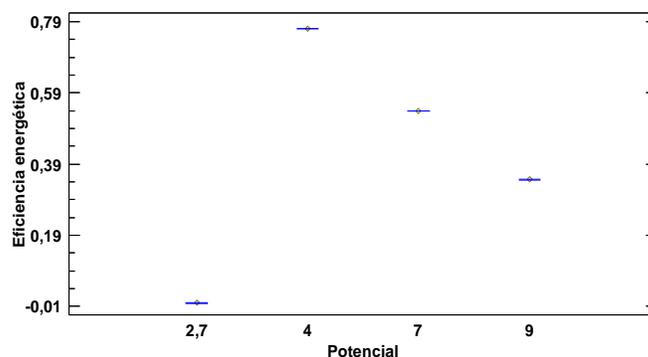
Figura 32. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para la eficiencia energética respecto al tipo de filtración



Fuente: Esta Investigación

El estudio del potencial como factor individual sobre la eficiencia energética se hace con base a la figura 33, donde se observa indiscutiblemente que la η_e máxima se obtiene a los 4 V. La media de cada nivel de potencial no se traslapa con ninguna otra por lo tanto las diferencias en la eficiencia cuando se varía el voltaje entre todos los niveles son muy significativas.

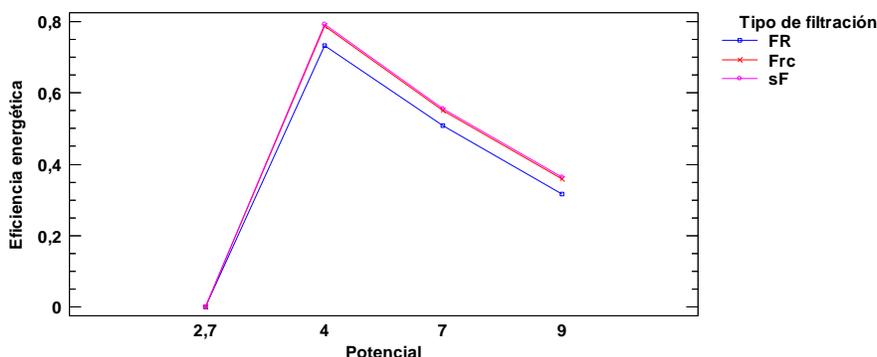
Figura 33. Gráfica de medias por el método de Fisher LSD para la eficiencia energética en base al potencial



Fuente: Esta Investigación

En la figura 34 se observa la gráfica de medias para la interacción AB. En ella se ve que cuando el potencial sube de 2.7 a 9 V la línea azul correspondiente de RF siempre está por debajo de las líneas roja y rosada Frc y sF respectivamente. Esto comprueba que la eficiencia energética es más baja cuando se filtra la orina con resina de intercambio iónico a cualquier valor de potencial. Además con esta gráfica se legitima que a 4 V se produce la mayor eficiencia energética.

Figura 34. Gráfica de interacción del potencial con el tipo de filtración para la eficiencia energética



Fuente: Esta Investigación

En la figura 34 se observa que entre 2.7 y 4 Voltios la eficiencia incrementa notoriamente y a partir de 4 V comienza a bajar. Si se parte de 2.7 V es claro que el potencial está por debajo del potencial mínimo con el cual funciona la CFIS que es 2.9 V, por lo tanto no ocurren reacciones que ocasionen la producción de hidrógeno resultando que la eficiencia sea cero. A medida que inicia la producción de H₂ (por encima de los 2.9 V) la mayor cantidad de energía no se utiliza para producirlo sino en todos los procesos complejos que suceden en la CFIS, como el transporte hacia los electrodos de todos los tipos de iones que estén presentes en las disoluciones, las reacciones electródicas, el mismo transporte de hidronios e hidroxilos a través del sistema de membranas, la producción de otros subproductos en el ánodo, los cambios de medios de los gases producidos (el viaje desde el medio líquido hacia la superficie del líquido y hacia afuera de la celda), entre otros. Todos estos factores disipan mucha de la energía suministrada y a potenciales muy cercanos al 2.9 la producción de hidrógeno no es muy considerable. Cuando el potencial se incrementa la energía se divide entre todos los procesos y se aumenta la proporción energética para la generación de H₂, al seguir incrementando el potencial hay más energía disponible para los procesos de generación de hidrógeno. Cuando el potencial llega a los 4 V se produce la energía necesaria para que se lleven a cabo satisfactoriamente todos los procesos que necesitan menor energía que la generación de H₂ y el resto de energía queda disponible para formar la mayor cantidad de hidrógeno posible. A partir de los 4 V se incrementan todos los procesos incluso la generación de hidrógeno pero el incremento de energía no tiene igual proporción que el incremento del flujo de H₂ producido (la energía aplicada sube con una proporción mayor que la energía debida al H₂ producido) por lo tanto la energía extra se comienza a usar en otros procesos incluso hay generación de calor en el sistema. Esta es la explicación general dada al hecho de que la eficiencia energética inicialmente sube hasta un punto máximo y posteriormente decrece.

Para concluir; las condiciones óptimas de la CFIS en las cuales se genera una mayor eficiencia energética y una menor producción de residuos sólidos es someter la orina sin filtrar a electrolisis y ajustar el potencial a 4 V.

Según la tabla 12, la cual muestra los resultados de este diseño experimental, la máxima eficiencia energética lograda es a 4 V y su valor es de 0.792, este valor expresado en porcentaje

es 79.2 %. Entonces, la CFIS es capaz de convertir en hidrógeno hasta un 79.2 % de la energía eléctrica aplicada.

5.5 ANÁLISIS ACERCA DE LA MAXIMA EFICIENCIA

A pesar de que la CFIS es un sistema que combina varios procesos como la oxidación de moléculas orgánicas presentes en la orina y el equilibrio químico del agua (Lozada-Castro, 2017), es un sistema que funciona con la aplicación de energía eléctrica, por lo tanto es electrolítica, entonces, la comparación del resultado final (su máxima eficiencia energética) se debe hacer en base a otros tipos de celdas de electrolisis de orina o urea que reporten valores de eficiencias energéticas.

En primer lugar en el trabajo (Kim et al., 2013) se estudió una celda para producir hidrógeno y realizar tratamientos de agua con un ánodo de TiO_2 dopado con óxidos de bismuto y cátodo de acero inoxidable y usando como electrolitos LiClO_4 o Na_2SO_4 al trabajar con urea y sin electrolitos al trabajar con orina, la cual funciona con 3 V y 0.03 A y genera una eficiencia energética del 10%. Esta celda está acoplada a una celda fotovoltaica de tal manera que la energía que usan para la electrólisis es energía solar. Los autores mencionan que la eficiencia del 10 % la pueden incrementar significativamente si optimizan el proceso y si estudian otros tipos de ánodos. El incremento de la eficiencia energética de la CFIS (79.2 %) es muy considerable respecto al 10 % reportado para esta celda, lo cual significa que la CFIS es mucho más viable en términos energéticos.

En (Park et al., 2008) realizaron un trabajo para generar hidrógeno a partir de la electrólisis de compuestos orgánicos y no para orina, pero teniendo en cuenta que la orina contiene distintos compuestos orgánicos es adecuada esta comparación. En este trabajo usaron una celda electrolítica en la cual se oxidan las moléculas orgánicas en un ánodo de TiO_2 dopado con óxidos de bismuto y se reduce agua en un cátodo de acero inoxidable; se usó como electrolito NaCl . Aunque inicialmente en esta investigación aplicaron potenciales hasta de 10 V, finalmente trabajaron voltajes de 3.7 a 4.1 V y corrientes de 0.7 a 0.9 A, obteniendo eficiencias energéticas entre 30 y 70 %. Además este proceso es adecuado para la degradación u oxidación de compuestos orgánicos principalmente de aguas residuales. Respecto al estudio anterior la eficiencia es mayor considerablemente, sin embargo no alcanza el 79.2 % logrado por la CFIS.

La diferencia de la eficiencia de la CFIS bajo las condiciones estudiadas en este trabajo con respecto a la electrolisis del agua es superior. Según el Department of Energy (DOE) de Estados Unidos la eficiencia energética de la electrólisis del agua en medio alcalino actual es 76 % (Department of Energy, 2015).

Los reportes referenciados en este apartado permiten determinar que la eficiencia energética de la CFIS es realmente buena. Esto permite asumir que la celda descrita en esta tesis es un sistema adecuado para aplicaciones energéticas como la producción de hidrógeno y el tratamiento de aguas de una manera más viable que los trabajos reportados en este apartado.

Cabe aclarar que la mayoría de los estudios sobre la electrolisis de urea y orina se enfocan en reducir los sobrepotenciales de tal manera que se acerquen al potencial teórico de la electrolisis de la urea, este es el principal parámetro de comparación en los artículos científicos descritos en la sección de *antecedentes* (sección 3.2). Generalmente no se encuentran reportados valores de eficiencia, es por este motivo que no es posible realizar una comparación más amplia acerca de los valores de eficiencias energéticas sobre la electrolisis de urea/orina.

También cabe resaltar en este apartado que a concentraciones elevadas de H_3PO_4 las CFIS han alcanzado concentraciones de más del 90 % de H_2 , aunque las eficiencias permanecen similares por el incremento de la corriente del sistema.

5.6 ADAPTACIÓN DE LA CFIS CON CELDAS FOTOVOLTAICAS

Como ya se ha mencionado la CFIS es una célula electrolítica que presenta una conversión de energía del 79.2%, en esta investigación se procuró que la energía aplicada a la CFIS sea lo más económicamente posible y amigable con el medio ambiente. Es por esta razón que se decidió adaptarle a la célula electrolítica celdas fotovoltaicas (un panel solar) separadas por un regulador de voltaje.

Se trabajó con un panel solar SPV-100M36 de 100 W con dimensiones de 1195x 545x35 mm. El regulador de voltaje permite ajustar el potencial requerido por los experimentadores. Es claro que el potencial al cual va a trabajar la celda electrolítica es ajustado con el regulador mientras que la corriente que cruce por el sistema depende de las condiciones electrolíticas; con la CFIS optimizada la corriente que cruza el sistema es alrededor de 0.23 A y el producto $V \times I$ en este caso resulta ser un valor cercano a 1 W y teniendo en cuenta que el panel con el cual se trabajó es de 100 W se podría trabajar aproximadamente con 100 células de flujo iónico selectivo.

Los paneles solares voltaicos duran en promedio 40 años, así que, el panel no tendría una gran limitante de tiempo; sin embargo su rendimiento decrece cerca de 1.4% cada año, así que alrededor de los 20 años su rendimiento seguro bajaría hasta un valor cercano al 70% (Opazo, 2014), por lo tanto si lo que se desea es aplicar un panel por varios años en este tipo de procesos electrolíticos habría que tener muy en cuenta estos datos en la planificación de un sistema energético.

Dependiendo del uso que se le quiera dar a la CFIS se puede elegir el número de paneles necesarios, o dicho en palabras más correctas, dependiendo del requerimiento energético que tenga un proceso en el cual esté incluida la CFIS se debe determinar el área de celdas fotovoltaicas necesaria. Construir un prototipo de la CFIS a escala piloto para tratamiento de aguas sería una adecuada aplicación, como se mencionó en la sección de *antecedentes* las aguas residuales que contengan materia orgánica pueden ser tratadas con electrólisis con el fin de eliminar compuestos nitrogenados y otros tipos de sustancias. La CFIS es una celda muy apropiada para oxidar materia orgánica incluso de la heces fecales (Lozada-Castro, 2017). En una planta de tratamiento de aguas existiría mucha comodidad para instalar los paneles solares que sean necesarios para garantizar el requerimiento energético de las CFIS. En términos

generales se podría tratar agua usando únicamente energía solar, además se podría producir hidrógeno ya sea para usarlo en la misma planta para otros requerimientos energéticos o para comercializarlo.

Cabe aclarar que aunque en esta investigación se han realizado muchos experimentos usando el panel solar, las metodologías planteadas para los dos diseños experimentales explicados en las secciones 5.3 y 5.4 se llevaron a cabo usando energía de la red eléctrica con el uso de una fuente de poder que permitía regular con más precisión la energía aplicada a la celda electrolítica.

5.7 LA CFIS EN APLICACIONES VEHICULARES

La célula de flujo iónico selectivo está diseñada principalmente para ser resistente y fácilmente adaptable a un vehículo con motor de combustión interna. Su base en acrílico y la disposición de la tornillería que sostienen todas las placas electródicas de acero y el sistema de membranas hacen que la CFIS pueda mantenerse estable estructuralmente a los movimientos bruscos e incluso a los golpes. El tamaño de la celda permite trabajar con más de tres litros de orina, cantidades apreciables para hacer estudios sobre el consumo de orina en un vehículo como un automóvil (esto se podría modificar, es decir, se puede construir una celda con más capacidad volumétrica sin alterar sus propiedades electrolíticas). Además es fácil realizar adaptaciones de tuberías a la celda porque el acrílico además de ser resistente e inerte en estos procesos es blando para trabajarlo mecánicamente, en las tuberías se pueden adaptar filtros de humedad para que esta no afecte la combustión interna del motor.

Los automóviles trabajan con baterías de 12 a 14 voltios. Estos valores de potenciales facilitan el uso de las CFIS debido a que estas pueden trabajar incluso con potenciales mayores y producir mayores cantidades de H_2 aunque la eficiencia energética disminuya.

En una CFIS implementada en un automóvil, para que este funcione de una manera híbrida, con gasolina e hidrógeno, es clave tener en cuenta que si lo que se desea es estudiar la reducción del consumo del combustible fósil, debe ser necesario adaptar una fuente energética diferente de la batería del automóvil, o bien, una batería como la del carro pero que ésta no sea cargada por el alternador del vehículo el cual adquiere su energía de la gasolina, es decir, se debe evitar que la energía con la cual se produzca el H_2 provenga de la gasolina; es preferible usar una fuente energética externa para cargar dicha batería, esta fuente puede ser un panel solar. El panel solar puede utilizarse para brindarle energía a la CFIS, pero cuando el vehículo esté apagado el panel puede estar cargando baterías y usar estas baterías para hacer funcionar la CFIS cuando el panel no esté en función (en ausencia de luz solar).

Es posible implementar sistemas híbridos que funcionen tanto con gasolina o diésel como con hidrógeno producido a partir de orina, puesto que la calidad de combustión del H_2 es mejor que la de los combustibles fósiles, es decir el hidrógeno produce un mejor rendimiento en su combustión. Si al motor llega el combustible fósil con alguna cantidad de H_2 la calidad de combustión en general mejora logrando que más energía aportada por los combustibles sea aprovechada por el vehículo, esto reduce el consumo de combustibles en general, también con

una mezcla de combustible fósil - hidrógeno se reduce la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) (Zamfirescu & Dincer, 2011).

CONCLUSIONES

- Se Implementó una celda electrolítica de cátodo y ánodo separados por medio de un sistema de membranas y utilizando un sistema de puentes eléctricos para producir hidrógeno gaseoso a partir de la electrolisis de moléculas orgánicas presentes en la orina, principalmente urea. En la celda se encontró que al disminuir la distancia de algunas placas electrónicas el paso de corriente eléctrica incrementa. Adicionalmente se establecieron condiciones electrolíticas anódicas para disoluciones de urea usando bicarbonato de sodio e hidróxido de amonio y se encontró que brindan un medio electrolítico adecuado e infunden un escaso medio básico a pequeñas concentraciones de tal manera que la disolución anódica (urea y electrolitos) sea muy parecida eléctricamente a la orina; también se determinó que el ácido fosfórico es el más adecuado para establecer condiciones electrolíticas específicas en el cátodo, el cual brinda una gran conductividad y un bajo medio ácido a pequeñas concentraciones.
- En este trabajo se encontró que la concentración o porcentaje de H_2 máximo alcanzado por la CFIS durante las condiciones optimizadas fue 74%, sin embargo las máximas concentraciones a cantidades de ácido elevadas son superiores al 90%. El flujo de gas producido incrementa a medida que se aumentan la corriente y el potencial eléctrico y a medida que disminuye la presión por medio de vacío continuo. Además la disminución del potencial permitió identificar que la CFIS es un sistema electrolítico que permite que sucedan los procesos electroquímicos trabajando con orina con un potencial mínimo de 2.9 V, lo cual genera un sobrepotencial de 2.53 V respecto al potencial teórico de la electrólisis de urea.
- Al aumentar la cantidad de ácido en el cátodo, se incrementan de igual forma la corriente eléctrica y el flujo de H_2 en la CFIS, mientras que la eficiencia disminuye. Estas tendencias se dan significativamente hasta una concentración de 0.0037 M de ácido fosfórico; y al seguir aumentando esa concentración el flujo y la corriente no crecen significativamente, mientras que la eficiencia sigue disminuyendo. De acuerdo a lo anterior se estableció que en la celda descrita el cátodo debe trabajar con una concentración de 0.0037 M de H_3PO_4 . Además se determinó que la concentración de urea no tiene efectos sobre la corriente y por lo tanto tampoco sobre el flujo de H_2 y la eficiencia en el tiempo de los experimentos.
- Los tipos de filtración estudiados en este trabajo no tienen influencia sobre la disminución de los residuos sólidos producidos durante la electrolisis por lo tanto a raíz de este estudio es mucho más conveniente trabajar con orina sin procesos previos de filtración los cuales pueden ser tediosos, adicionalmente se encontró que la orina sin filtración proporciona una mayor eficiencia energética. En este orden de ideas se identificó que la célula de flujo iónico selectivo es un sistema electrolítico que en sus condiciones óptimas alcanza una máxima eficiencia energética porcentual de 79.2% a un potencial de 4 V y una corriente de 0.23 A, trabajando con 0.0037 M de H_3PO_4 y sin el uso de electrolitos adicionales en la orina. Este valor de la eficiencia permite identificar que la celda es adecuada para aplicaciones vehiculares y tratamiento de aguas de una manera viable energéticamente.

- La CFIS es un sistema fácilmente adaptable a células fotovoltaicas de tal manera que la energía que use para producir hidrógeno sea 100 % solar, lo cual resulta ser amigable con el medio ambiente y viable en términos económicos.

RECOMENDACIONES

- Aunque a lo largo de este trabajo no se evidenció ningún desgaste de las membranas de Nafion y Stricht film es recomendable realizar un estudio sobre la durabilidad de las mismas y sobre el efecto que puedan ocasionar las sustancias químicas presentes en la orina.
- Es importante realizar estudios en la CFIS acerca de electrocatalizadores electródicos que puedan disminuir el sobrepotencial.
- Identificar las posibles aplicaciones y/o tratamientos para los residuos sólidos que se producen después de la electrolisis, los cuales en principio podrían usarse para producir fertilizantes.
- Si se desea evitar la producción de los residuos sólidos es recomendable probar otros tipos de filtros diferentes a los trabajados en esta investigación.

PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN

- Se realizó una ponencia tipo poster en el XII Simposio Latinoamericano de Química Analítica y Ambiental, XII LASEAC, en la ciudad de Manizales comprendido entre el 24 y 28 de Abril de 2017, con un trabajo titulado “PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ORINA HUMANA MEDIANTE ELECTROLISIS”.
- Se ha redactado un artículo científico titulado “Hydrogen production from the oxidation of human excretion products” el cuál ha sido APROBADO por la revista científica **Journal of Scientific and Engineering Research**, ISSN: 2394-2630, CODEN (USA): JSERBR.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmadi, A., & Nezamzadeh-ejhieh, A. (2017). A comprehensive study on electrocatalytic current of urea oxidation by modified carbon paste electrode with Ni(II)-clinoptilolite nanoparticles : Experimental design by response surface methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(August), 328–337. doi:10.1016/j.jelechem.2017.08.009
- Álvarez, C., Díaz, Z., Gerez, H., Hurtado, L., Macuso, R., & Strack. (2015). Cromatografía de Intercambio Ionico. Recuperado 27 de noviembre de 2017, a partir de [http://ufq.unq.edu.ar/Docencia-Virtual/BQblog/Cromatografía de intercambio ionico.pdf](http://ufq.unq.edu.ar/Docencia-Virtual/BQblog/Cromatografia%20de%20intercambio%20ionico.pdf)
- Ams. (2015). *Manual del Sensor de Concentración de Hidrógeno HPS-100*.
- Bell, J., & Martínez-Álvarez, R. (2005). *Química : un proyecto de la American Chemical Society* (Reprint). New York: Editorial Reverté.
- Boggs, B. K., & Botte, G. G. (2009). On-board hydrogen storage and production: An application of ammonia electrolysis. *Journal of Power Sources*, 192(2), 573–581. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.03.018
- Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, (32), 4859. doi:10.1039/b905974a
- Bolin, B., & Doos, B. R. (1989, enero 1). Greenhouse effect. *Lancet*. New York, NY (USA); John Wiley and Sons Inc. doi:10.1016/S0140-6736(89)92791-8
- Callón Álvarez, J. (s. f.). Hidrógeno. Recuperado 30 de septiembre de 2017, a partir de <https://elementos.org/es/hidrogeno>
- Casanova, C. (2016). *Diseño e implementación de un sistema de monitoreo de gas hidrógeno para el grupo de investigación estudio de sistemas contaminantes*. Universidad de Nariño.
- Chang, R., & College, W. (1999). *Química* (7ª ed., Vol. 1). Editorial McGraw-Hill. doi:10.1036/0072410671
- DepartmentofEnergy. (2015). DOE Technical Targets for Hydrogen Production from Electrolysis. Recuperado 15 de noviembre de 2017, a partir de <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-electrolysis>
- Dufour, J. (2009). BATERÍAS DE FLUJO REDOX: Una alternativa de carga rápida | Energía y Sostenibilidad. Recuperado 27 de noviembre de 2017, a partir de <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2009/11/25/129223>
- Duque Ramirez, L. G., & Rubio Vanegas, H. (2006). *Semiología médica integral*. (L. G. Duque Ramírez & H. Rubio Vanegas, Eds.). Editorial Universidad de Antioquia.

- Escuela Técnica Superior de Ingenieros, I. (2009). Almacenamiento De Hidrógeno . Recuperado a partir de <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/30127/fichero/Capítulo+4+-+Almacenamiento+de+Hidrógeno.pdf>
- Flynn, R., Ball, M., & Wietschel, M. (2009). *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*. doi:10.1017/S0376892910000093
- Friedman, B., & Salvador, E. (2005). Cuando se acabe el petróleo. Recuperado 21 de septiembre de 2017, a partir de <http://www.jornada.unam.mx/2005/10/30/mas-andres.html>
- Guo, F., Ye, K., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2015). Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electro- oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 278, 562–568. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.125
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos. Journal of Chemical Information and Modeling* (2ª ed., Vol. 53). Mc Graw Hill. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Gutiérrez Beltrán, C. K., Osuna Alarcón, J. G., & Martínez Montemayor, S. (2012). Desarrollo de membranas híbridas dieléctricas de tipo Nafion con óxidos de zirconio, hafnio y lantano. *AFINIDAD LXIX*, 69(558), 126–130.
- Hanada, N., Hino, S., Ichikawa, T., Suzuki, H., Takai, K., & Kojima, Y. (2010). Supplementary information: Hydrogen generation by electrolysis of liquid ammonia. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 46(41), 7775–7. doi:10.1039/c0cc01982h
- Hoppe, E. (1898). *Acumuladores para la electricidad*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-91738-7
- Hortal, M. A., & Barrera, A. L. M. (2012). *El Hidrogeno: Fundamento de un futuro equilibrado* (2ª ed.). Ediciones Díaz de Santos.
- InternationalStainlessSteelForum. (s. f.). About Stainless -. Recuperado 30 de septiembre de 2017, a partir de http://www.worldstainless.org/About_stainless/
- Irwin, D. (2009). *Analysis of Urea Electrolysis for Generation of Hydrogen*. Universidad de Ohio.
- Ji, R. Y., Chan, D. S., Jow, J. J., & Wu, M. S. (2013). Formation of open-ended nickel hydroxide nanotubes on three-dimensional nickel framework for enhanced urea electrolysis. *Electrochemistry Communications*, 29, 21–24. doi:10.1016/j.elecom.2013.01.006
- Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., & Baba, Y. (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). *Bioresource Technology*, 98(15), 2787–2791. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.040

- Kim, J., Choi, W. J. K., Choi, J., Hoffmann, M. R., & Park, H. (2013). Electrolysis of urea and urine for solar hydrogen. *Catalysis Today*, 199(1), 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.009
- King, R. L., & Botte, G. G. (2011a). Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2773–2778. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.006
- King, R. L., & Botte, G. G. (2011b). Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9579–9584. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.079
- Kuntke, P., Sleutels, T. H. J. A., Saakes, M., & Buisman, C. J. N. (2014). Hydrogen production and ammonium recovery from urine by a Microbial Electrolysis Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 4771–4778. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.089
- Lan, R., & Tao, S. (2011). Preparation of nano-sized nickel as anode catalyst for direct urea and urine fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(11), 5021–5026. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.015
- Lan, R., Tao, S., & Irvine, J. T. S. (2010). A direct urea fuel cell – power from fertiliser and waste. *Energy & Environmental Science*, 3(4), 438. doi:10.1039/b924786f
- Ledezma, P., Kuntke, P., Buisman, C. J. N., Keller, J., & Freguia, S. (2015). Source-separated urine opens golden opportunities for microbial electrochemical technologies. *Trends in Biotechnology*, 33(4), 214–220. doi:10.1016/j.tibtech.2015.01.007
- Linares, I. H., Martínez, V. M., Barrera, C. D., Pavón, S. R., Bernal, L. M., & Lugo, V. L. (2011). Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(1), 21–36.
- Lozada-Castro, J. J. (2017). Documento base de Patente: Reactor que produce hidrógeno a partir de la reducción de los iones hidronio presentes en el equilibrio químico del agua y por oxidación de las moléculas orgánicas presentes en los excrementos (heces fecales y orina). Colombia.
- Lozada-Castro, J. J., Casanova-Vasco, C., & Arturo-Perdomo, D. (2017). Electronic Monitoring System for Hydrogen Produced from the Oxidation of Human. *Journal of Scientific and Engineering Research*, c(2), 52–57.
- Mariano. (2012). Polietileno (PE). Recuperado 1 de octubre de 2017, a partir de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2012/07/polietileno-pe.html?showComment=1506823186506#c8649617173577699918>
- Mauritz, K. A. A., & Moore, R. B. (2004). State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*,

104, 4535–4585. doi:10.1021/CR0207123

- Mesa, C. (2016). LA COMPOSICIÓN DE LA ORINA. Recuperado 27 de noviembre de 2017, a partir de https://prezi.com/v_xciwesrht4/la-composicion-de-la-orina/
- Mota Ávila, A. J. (s. f.). Química de las aguas naturales. Tratamiento de aguas residuales. Granada: Universidad de granada.
- Nordeste, U. N. del. (s. f.). HIDROGENO - H2. Recuperado 30 de septiembre de 2017, a partir de http://ing.unne.edu.ar/pub/celdas_hidrogeno.pdf
- Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073–1081. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.085
- Opazo, V. (2014). Lo que nadie le dice sobre los paneles solares | Hidrotec. Recuperado 15 de noviembre de 2017, a partir de <http://hidrotec.cl/paneles-solares/>
- Palacio Martínez, L. (1998). *Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*. Universidad de Valladolid.
- Park, H., Vecitis, C. D., & Hoffmann, M. R. (2008). Solar-powered electrochemical oxidation of organic compounds coupled with the cathodic production of molecular hydrogen. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(33), 7616–7626. doi:10.1021/jp802807e
- Pérez Ruiz, O., & Villegas Sáez, A. (2007). El calor de combustión. Recuperado 21 de septiembre de 2017, a partir de <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia20/HTML/articulo06.htm>
- Rifkin, J. (2014). *La economía del hidrógeno: Cuando se acabe el petróleo*. Grupo Planeta Spain.
- Rollinson, A. N., Jones, J., Dupont, V., & Twigg, M. V. (2011). Urea as a hydrogen carrier: a perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1216. doi:10.1039/c0ee00705f
- Rudnick, H. (s. f.). Generación de Energía a partir de Hidrógeno. Recuperado 21 de septiembre de 2017, a partir de <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno14/hidrog/tecnologias.htm>
- Sena. (2002). FUNCIONAMIENTO DEL MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA. Recuperado 6 de octubre de 2017, a partir de <http://www.banrepcultural.org/node/92121>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica*. (A. Vega Orozco, Ed.) (9ª ed.). Brooks/Cole.

- Tice, R. C., & Kim, Y. (2014). Energy efficient reconcentration of diluted human urine using ion exchange membranes in bioelectrochemical systems. *Water Research*, *64*, 61–72. doi:10.1016/j.watres.2014.06.037
- UltraPlasS.A. (s. f.). El Acrílico. Recuperado 30 de septiembre de 2017, a partir de <http://www.acrilico-y-policarbonato.com/acrilico.html>
- Vega, L. (2013). Química: Radio atómico, radio covalente, radio iónico. Recuperado 1 de octubre de 2017, a partir de <http://unidad1111111111.blogspot.com.co/2013/06/222-radio-atómico-radio-covalente-radio.html>
- Wang, D., Yan, W., & Botte, G. G. (2011). Exfoliated nickel hydroxide nanosheets for urea electrolysis. *Electrochemistry Communications*, *13*(10), 1135–1138. doi:10.1016/j.elecom.2011.07.016
- Wang, D., Yan, W., Vijapur, S. H., & Botte, G. G. (2012). Enhanced electrocatalytic oxidation of urea based on nickel hydroxide nanoribbons. *Journal of Power Sources*, *217*, 498–502. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.029
- Wang, D., Yan, W., Vijapur, S. H., & Botte, G. G. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide-nickel nanocomposites for urea electrolysis. *Electrochimica Acta*, *89*, 732–736. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.046
- Wu, M., Ji, R., & Zheng, Y. (2014). Nickel hydroxide electrode with a monolayer of nanocup arrays as an effective electrocatalyst for enhanced electrolysis of urea. *Electrochimica Acta*, *144*, 194–199. doi:10.1016/j.electacta.2014.08.098
- Yan, W., Wang, D., & Botte, G. G. (2012). Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, *61*, 25–30. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.044
- Ye, K., Zhang, D., Guo, F., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2015). Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, *283*, 408–415. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.149
- Ye, Q., & Zhao, T. S. (2005). Electrolytic Hydrogen Evolution in DMFCs Induced by Oxygen Interruptions and Its Effect on Cell Performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*. doi:10.1149/1.1869012
- Zamfirescu, C., & Dincer, I. (2011). Utilization of hydrogen produced from urea on board to improve performance of vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(17), 11425–11432. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.185
- Zöllig, H., Fritzsche, C., Morgenroth, E., & Udert, K. M. (2015). Direct electrochemical oxidation of ammonia on graphite as a treatment option for stored source-separated urine.

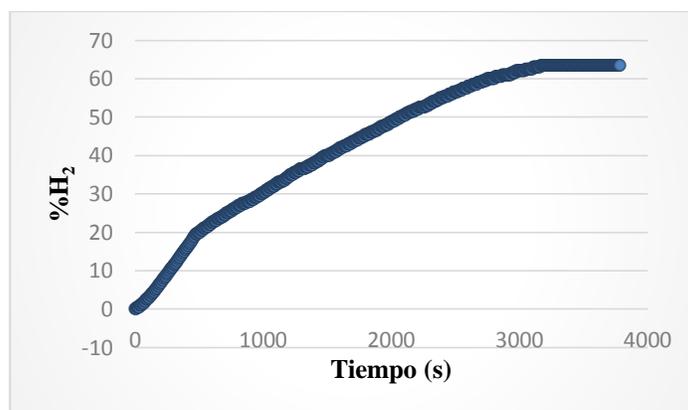
ANEXOS

ANEXO A. Representación gráfica del %H₂ respecto al tiempo.

Para un experimento realizado a 7 V y 0.73 A con las siguientes condiciones electrolíticas:

Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH

Cátodo: 0.0042 M H₃PO₄.

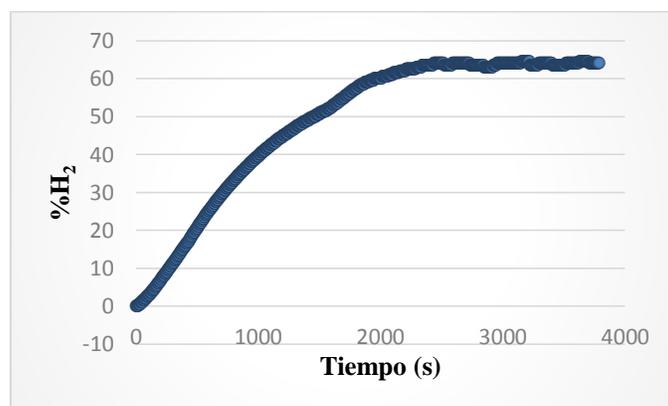


ANEXO B. Representación gráfica del %H₂ respecto al tiempo.

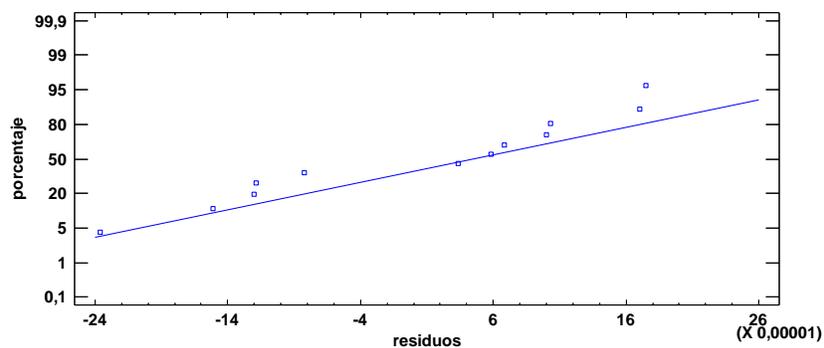
Para un experimento realizado a 9 V y 0.73 A con las siguientes condiciones electrolíticas:

Ánodo: 0.37 M de Urea, 0.06 M de NaHCO₃, 0.05 M de NH₄OH

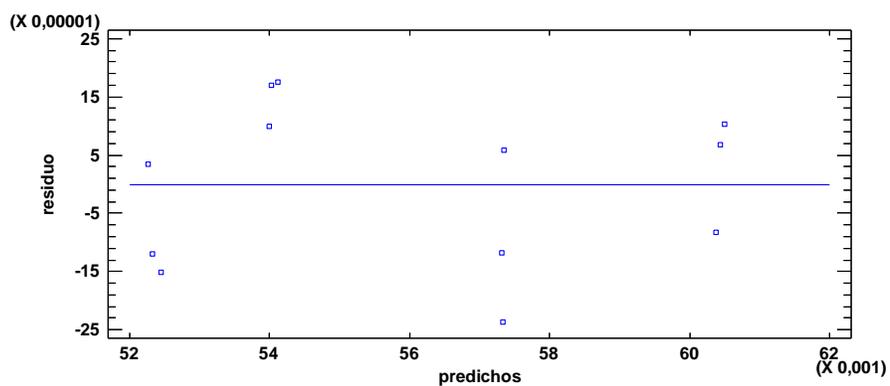
Cátodo: 0.0015 M H₃PO₄.



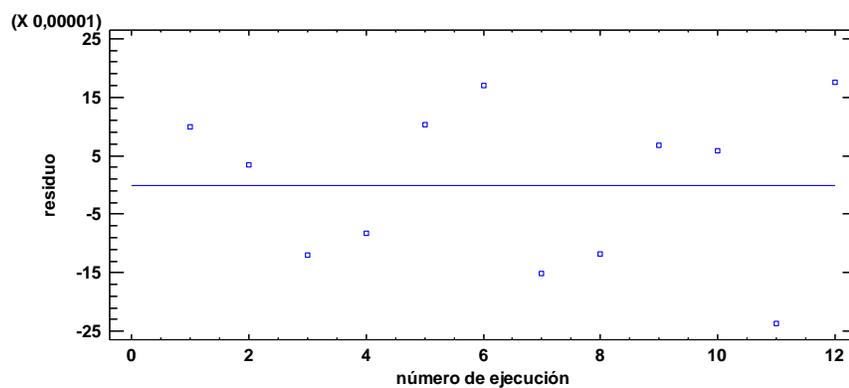
ANEXO C. Gráfica de probabilidad normal para residuos de la variable de respuesta II, flujo de hidrógeno.



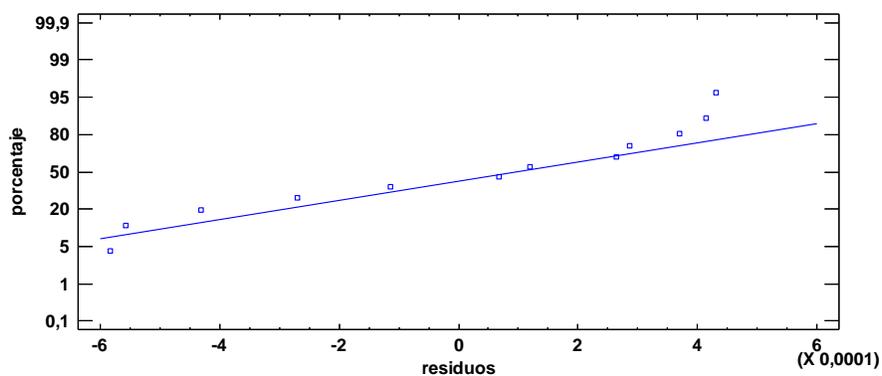
ANEXO D. Gráfica de residuos para la respuesta II, flujo de hidrógeno.



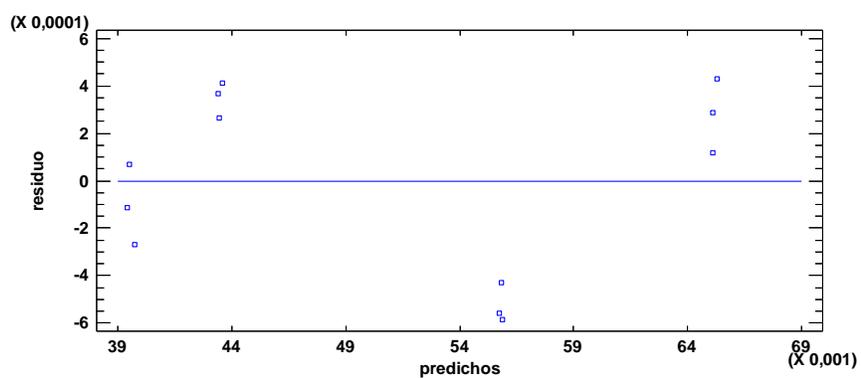
ANEXO E. Gráfica de residuos para el orden de ejecución de los tratamientos respecto a la variable de respuesta II, flujo de hidrógeno.



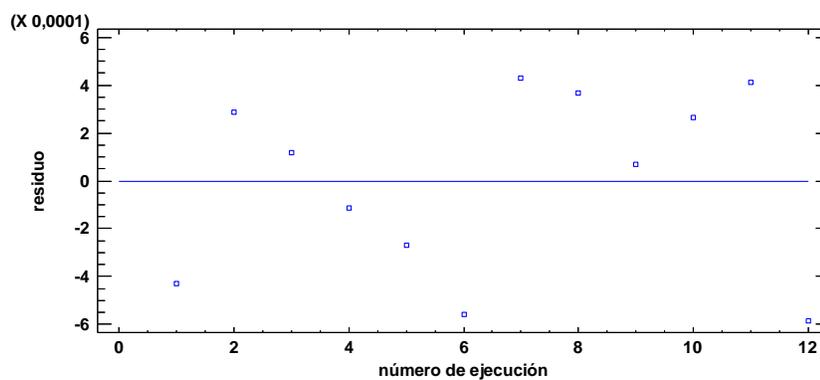
ANEXO F. Gráfica de probabilidad normal para residuos de la variable de respuesta III (Eficiencia).



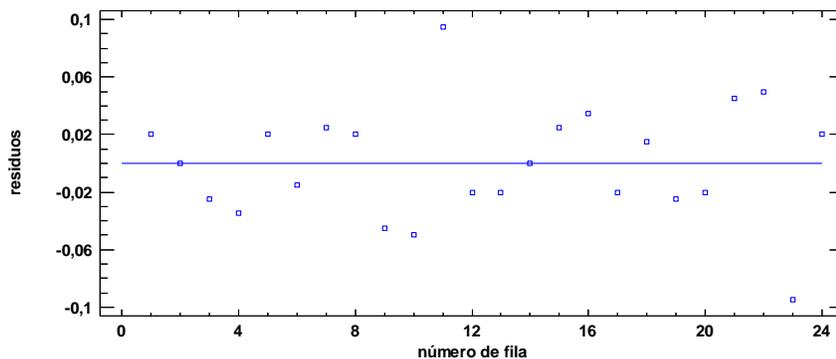
ANEXO G. Gráfica de residuos para variable de respuesta III (Eficiencia).



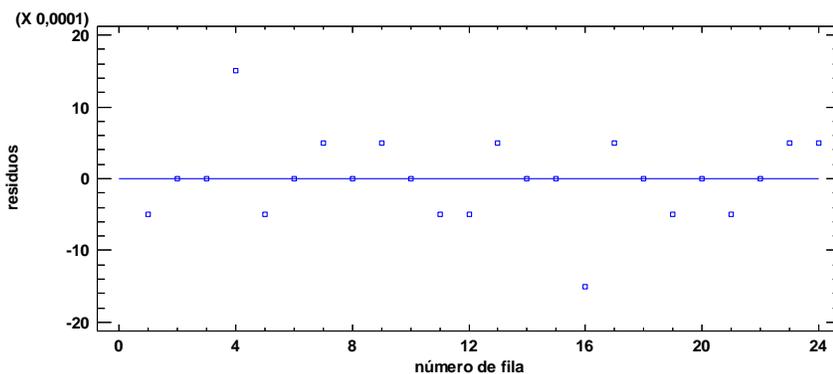
ANEXO H. Gráfica de residuos para el orden de ejecución de los tratamientos respecto a la variable de respuesta III.



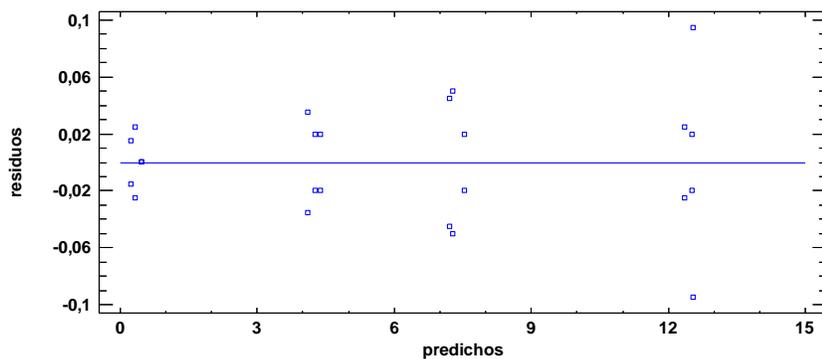
ANEXO I. Gráfica de residuos vs número de fila para Peso de sólidos (variable de respuesta I)



ANEXO J. Gráfica de residuos vs número de fila para Eficiencia energética (variable de respuesta II)



ANEXO K. Gráfica de residuos para Peso de sólidos (variable de respuesta I)



ANEXO L. Gráfica de residuos para Eficiencia energética (variable de respuesta II)

