

CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON Ni Y Co DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE
LA ORINA HUMANA PARA PRODUCIR HIDRÓGENO EN UNA CELDA
ELECTROLÍTICA DE ÁNODO Y CÁTODO SEPARADOS.

JHON DAVID CUELTAN SOLARTE

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

CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON Ni Y Co DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE
LA ORINA HUMANA PARA PRODUCIR HIDRÓGENO EN UNA CELDA
ELECTROLÍTICA DE ÁNODO Y CÁTODO SEPARADOS.

JHON DAVID CUELTAN SOLARTE

Trabajo de grado presentado al Comité Curricular y de Investigación del Departamento de
Química, como requisito parcial para optar el título de químico.

Director.
JUAN JOSE LOZADA CASTRO
Ph.D en ciencias químicas.

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

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1ro del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

Ph.D. JUAN JOSÉ LOZADA CASTRO

Director

M.Sc. JENNY ALEJANDRA MERA CÓRDOBA

Jurado

Ph.D. RICARDO ENRIQUE PALMA GOYES

Jurado

San Juan de Pasto, 31-agosto de 2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios por conducirme siempre de su mano, brindándome fortaleza, seguridad, sabiduría y entendimiento, en toda mi estancia universitaria.

A mi familia por su apoyo y confianza, por estar siempre conmigo sin importar la distancia, en especial a mi hermana Elidía por nunca dudar de mí y apoyarme en todos los aspectos especialmente en el económico, emocional y moral.

A mi amigo y maestro Juan José Lozada Castro por enseñarme con su ejemplo a ser una persona de bien, una persona correcta, por su apoyo incondicional, su confianza, sus consejos, orientaciones académicas y por permitirme hacer parte del grupo de investigación.

A Andrea Carolina Gómez Molina por ser mi apoyo y mi refugio en los momentos difíciles, por su amor, entrega, comprensión, compañía y principalmente gracias por demostrarme que el amor existe, pues lo he conocido a su lado.

A los integrantes del grupo de investigación Estudios de Sistemas Contaminantes, principalmente a David Arturo, Ángel Díaz, Jorge Martínez, Johnny pastrana y Cristian Delacruz, por su compañía, sus recomendaciones y colaboraciones prestadas.

A la universidad de Nariño, principalmente a profesores y laboratoristas por sus enseñanzas académicas.

Al laboratorio de suelos e insumos agrícolas, a María del Rosario y Marisol urbano por su atención, recomendaciones y su colaboración incondicional prestada.

A la tecno academia, sede SENA Tuquerres, en especial a Vanessa Restrepo por su apoyo y colaboración en análisis de perfilometría.

DEDICATORIA

Gracias por traerme al mundo un 25 de junio de 1993, por guiarme siempre por el camino correcto, gracias por los consejos y enseñanzas de vida, los regaños, los chancletazos, por eso y muchas cosas más gracias mamá, sé que desde algún lugar está feliz por este logro. En honor a Graciela Carmelina Solarte Nopan, una madre ejemplar que por decisión de Dios hoy no está presente.

RESUMEN

Los sistemas de energía a nivel mundial que suplen la mayor demanda energética, están basados en fuentes de energía no sostenibles, perjudiciales al medio ambiente y además están en declive, los hidrocarburos (petróleo y gas natural) representan un claro ejemplo de estos sistemas. La necesidad de buscar fuentes de energía limpia, sostenibles y amigables con el medio ambiente es evidente, una de las fuentes energéticas más prometedoras son los sistemas energéticos basados en gases como el hidrógeno, de ahí la importancia de trabajos de investigación relacionados con la producción de hidrógeno.

En éste trabajo de investigación se estudió la proporción adecuada Ni/Co que optimizan la producción de hidrógeno a partir de la oxidación de la urea de la orina humana y la reducción del agua implementando una célula de flujo iónico selectivo (CFIS) (celda electrolítica de ánodo y cátodo separados) desarrollada en el grupo de investigación estudio de sistemas contaminantes (GIESIC), para lo cual inicialmente se evaluó los efectos e interacciones de los factores más influyentes en la electrodeposición Ni-Co, seguido de su optimización y finalmente la evaluación de los catalizadores Ni-Co en la (CFIS), todo esto se realizó mediante la implementación de diseños experimentales, encontrándose que la mejor proporción que maximiza la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno utilizando la tecnología CFIS hasta 121.52 % es a un potencial de celda de 2 V y una relación de 51.68/48.32 (Ni/Co).

ABSTRACT

If we analyze the energy systems worldwide that meet the highest energy demand, these systems are found to be based on unsustainable energy sources, harmful to the environment and also in decline, hydrocarbons (oil and natural gas) represent a clear example of these systems. The need to seek clean, sustainable and environmentally friendly sources of energy is evident, one of the most promising energy sources is gas-based energy systems such as hydrogen, hence the importance of research work related to the production of hydrogen.

In this research work we studied the appropriate Ni/Co ratio that optimizes the production of hydrogen from the oxidation of human urine and the reduction of water through the implementation of a selective ionic flow cell (CFIS) (electrolytic cell of anode and cathode separated), developed in the research group study of polluting systems (GIESIC), for which the initial characteristics of the effects and interactions of the most influential factors in the Ni-Co electrodeposition were evaluated, followed by their optimization and finally the evaluation of the catalysts Ni-Co in the (CFIS), all this was done through the implementation of experimental designs, finding that the best ratio that maximizes the percentage of energy efficiency of hydrogen production using CFIS technology up to 121.52% is a cellular potential of 2 V and a proportion of 51.68/48.32 (Ni/Co).

CONTENIDO

	pág.
GLOSARIO	15
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	18
INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	21
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. ESTADO DEL ARTE.....	22
2.1. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1.1. Sistemas electrolíticos.....	22
2.1.2. Urea e hidrógeno como combustible vehicular.....	23
2.1.3. Eficiencia energética.....	24
2.2. ANTECEDENTES	25
2.2.1. Métodos de producción de hidrógeno.....	25
2.2.2. Métodos electroquímicos para electrólisis de urea.....	26
2.2.3. Producción de hidrógeno utilizando la tecnología CFIS.....	29
2.2.4. Electrodeposición de Ni-Co sobre acero.....	31
2.2.5. Caracterización de los electrodeósitos de Ni-Co.....	32
3. METODOLOGÍA.....	34
3.1. Materiales, equipos y reactivos.....	34
3.2. EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS E INTERACCIONES DE LOS FACTORES MÁS INFLUYENTES EN LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co	35
3.2.1. Sistema de electrodeposición Ni-Co.....	35
3.2.2. Proporción de Ni y Co en el electrolito.....	36
3.2.3. Determinación de la relación másica porcentual de Ni/Co en las películas.....	36
3.2.3.1. Curvas de calibración.....	37
3.2.3.1.1. Curvas de calibración para Ni y Co.....	37
3.2.3.1.2. Determinación de los LOD y LOQ para Ni y Co.....	37
3.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS ELECTRODEPOSICIONES Ni-Co SOBRE PLACAS DE ACERO INOXIDABLE 316 L.....	37
3.3.1. Proporción de Ni y Co en el electrolito.....	38
3.3.2. Homogeneidad y grosor de las películas.....	38

3.4.	EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ni-Co EN LA CÉLULA DE FLUJO IÓNICO SELECTIVO (CFIS).....	39
3.4.1.	Electrodeposición de películas con 42%, 53% y 64% de Co.....	40
3.4.2.	Condiciones de operación de las células de flujo iónico selectivo (CFIS). 40	
3.4.3.	Medición y cálculo de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno 40	
3.5.	ENSAYOS DE LAS CFIS CON CATALIZADORES Y SIN CATALIZADORES. 41	
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1.	RECTAS DE CALIBRACIÓN PARA Ni Y Co	42
4.1.1.	Linealidad.....	43
4.1.2.	Sensibilidad.....	43
4.1.3.	Límites de detección y cuantificación.....	43
4.2.	EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS E INTERACCIONES DE LOS FACTORES MÁS INFLUYENTES EN LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co	44
4.3.	OPTIMIZACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co SOBRE PLACAS DE ACERO INOXIDABLE 316 L.....	47
4.3.1.	Evaluación de la homogeneidad y el grosor de las películas.....	50
4.4.	EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ni-Co EN LA CFIS.	52
4.5.	ENSAYOS DE LAS CFIS CON CATALIZADORES Y SIN CATALIZADORES 55	
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
5.1.	CONCLUSIONES	57
5.2.	RECOMENDACIONES.....	57
	PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN	59
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
	ANEXOS	64

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Equipos materiales y reactivos utilizados en esta investigación.	34
Tabla 2: Factores y niveles del diseño factorial fraccionado 2^4	35
Tabla 3: Denominación de los factores con sus respectivos niveles del diseño factorial fraccionado 3^2	38
Tabla 4: Factores y niveles del diseño factorial fraccionado 3^2	39
Tabla 5: Condiciones experimentales para lograr las relaciones másicas porcentuales Ni/Co deseadas.	40
Tabla 6: Estadística de regresión para la verificación del método.....	42
Tabla 7: Datos para el cálculo de los LOD y LOQ para Ni y Co.	43
Tabla 8: Resultados del diseño 2^4 con sus respectivas condiciones.	44
Tabla 9: Resumen ANOVA para la relación Ni/Co en las placas.	45
Tabla 10: Resultados del diseño 3^2 con sus respectivas condiciones.	47
Tabla 11: Análisis de Varianza para la variable de respuesta relación másica porcentual de Co en las películas electrodepositadas.	48
Tabla 12: Condiciones óptimas para lograr las relaciones másicas porcentuales de Co deseadas.	49
Tabla 13: Estadísticos para análisis de homogeneidad respecto a Ni en películas Ni-Co....	50
Tabla 14: Estadísticos para análisis de homogeneidad respecto a Co en películas Ni-Co. ...	51
Tabla 15: Grosor de las películas medidas por perfilometría.	51
Tabla 16: Resultados del diseño 3^2 con sus respectivas condiciones.	52
Tabla 17: Análisis de Varianza para Eficiencia de hidrógeno.	52
Tabla 18: Condiciones óptimas para maximizar el porcentaje de producción de hidrógeno.	54
Tabla 19: Eficiencia energética calculada en los dos tipos de celdas a partir de relación entre la energía del hidrógeno producido y la energía aplicada al sistema.....	55
Tabla 20: Valores utilizados en el cálculo de las relaciones másicas porcentuales Ni/Co. ...	67
Tabla 21: Valores utilizados en el cálculo de la relación másica porcentual de Co en las películas del diseño 3^2	68
Tabla 22: Valores numéricos para la construcción de curvas de calibración Ni y Co.....	68
Tabla 23: Eficiencias energéticas a partir de relación entre la energía del hidrógeno producido y la energía aplicada al sistema del diseño 3^2	69

Tabla 24: Resultados del análisis elemental realizado a una película electrodepositada.70

INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Proceso de la electrólisis de la urea en medio alcalino (KOH).	26
Gráfica 2: partes básicas que conforman las CFIS.	30
Gráfica 3: Movimientos de las cargas negativas y positivas a través del sistema de membranas, de acuerdo con los campos eléctricos.	31
Gráfica 4: Caracterización por SEM de los catalizadores de hidróxidos de Ni-Co bimetálicos.	33
Gráfica 5: A) Sistema de embobinado. B) campos magnéticos y sistema de agitación magnética de cationes.....	36
Gráfica 6: a) Recta de calibración para Ni, B) recta de calibración para Co.....	42
Gráfica 7: Diagrama de Pareto para la relación másica porcentual Ni/Co en las películas. .46	
Gráfica 8: Efectos principales para la relación másica porcentual Ni/Co en las películas. ..46	
Gráfica 9: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta relación másica porcentual de Co en las películas electrodepositadas.	48
Gráfica 10: Superficie de respuesta estimada para tiempo de electrodeposición – potencial de celda vs Ag/AgCl.....	50
Gráfica 11: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia energética de la producción de hidrógeno.....	53
Gráfica 12: efectos principales para la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno.	53
Gráfica 13: Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta eficiencia energética de la producción de hidrógeno.	55
Gráfica 14: Sistema de pulimento de placas de acero inoxidable 316 L.	64
Gráfica 15: circuito básico de un Potenciostato.....	65
Gráfica 16: Sistema general de electrodeposición Ni-Co.	65
Gráfica 17: Sistema de extracción de películas Ni-Co en áreas determinadas.	66

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Sistema de pulimiento de placas de acero inoxidable 316 L.	64
ANEXO 2: Sistema de electrodeposición Ni-Co.	64
ANEXO 3: Sistema de extracción de películas Ni-Co en áreas determinadas.	65
ANEXO 4: Cálculo de la relación másica porcentual Ni/Co del diseño 2 ⁴	67
ANEXO 5: Cálculo de la relación másica porcentual de Co en las películas del diseño 3 ²	67
ANEXO 6: Valores numéricos utilizados para la construcción de las curvas de Ni y Co. ..	68
ANEXO 7: Valores para el cálculo de la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno.	69
ANEXO 8: Análisis elemental realizado a las películas electrodepositadas.	70

GLOSARIO

Ánodo: electrodo en el cual tiene lugar una reacción de oxidación. En una celda electroquímica el ánodo está a un potencial positivo respecto al cátodo, por lo que se dirigen hacia él los electrones y los iones negativos. En una pila es el polo negativo.

Cátodo: Electrodo en el cual tiene lugar una reacción de reducción. En una celda electroquímica el cátodo está a un potencial negativo respecto al ánodo por lo que se dirigen hacia él los iones positivos. En una pila es el polo positivo.

Célula de Flujo Iónico Selectivo: Sistema electrolítico que permite el flujo selecto de iones positivos y negativos a través de dos semiceldas utilizando campos eléctricos y membranas de intercambio aniónico y protónico.

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).

Contraelectrodo: sirve para permitir el paso de corriente a través del electrólito, pero cuyas características no influyen en la medida.

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.

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.

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

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).

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.

Electrodo de referencia: es aquel cuyo potencial permanece constante e invariable, independiente del electrólito. Es aquel del que se conoce su potencial respecto del electrodo patrón de hidrógeno y contra el cual se pueden medir los potenciales de electrodo no conocido. Un potencial de electrodo de referencia es totalmente independiente de la concentración de analito.

Electrodo de trabajo o electrodo indicador: es aquel en el cual se produce la reacción electroquímica que se está estudiando.

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

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

Intervalo lineal: es la capacidad de un método analítico para dar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado.

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

Límite de cuantificación: es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una precisión y veracidad aceptables bajo las condiciones experimentales establecidas.

Límite de detección: es la concentración más baja a la cual puede detectarse el analito, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas.

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.

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.

Potenciostato: mecanismo electrónico que modifica el potencial aplicado, de modo que el potencial entre un electrodo de trabajo y el de referencia se mantiene en un valor constante.

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.

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

Sensibilidad: es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor es esta, mayor es la sensibilidad del método.

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.

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

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

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

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K: Kilo
M: Mega
m: mili
J: Julio
L: Litro
M: Molaridad
g: Masa en gramos
Ni: Níquel
Co: Cobalto
atm: Atmosfera de presión
°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
EDX: Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía
r: Coeficiente de correlación
 R^2 : Coeficiente de determinación
ANOVA: Análisis de varianza
%DER: Desviación estándar relativa porcentual
Ho: Hipótesis nula
S: Desviación estándar
b: Pendiente de la curva calibración
a: Intercepto de la curva de calibración
Sa: Desviación o error aleatorio en el intercepto
Sb: Desviación o error aleatorio en la pendiente
Sy/x: Desviación o error aleatorio en la dirección Y de la curva
tc: t-student tabulado
tcal: t-student calculado
CM: Cuadrado medio
SC: Suma de cuadrados

INTRODUCCIÓN

Las necesidades energéticas a nivel mundial van creciendo exponencialmente y por ello se incrementa la utilización de los combustibles fósiles y sus derivados generando problemas ambientales, a la salud y bienestar humano (Saxena & Bhargava, 2017); no obstante las reservas de combustibles fósiles se van agotando rápidamente, por ello ha adquirido un mayor auge la producción y generación de nuevas formas de energía que reduzcan las fuentes de contaminación del ambiente y sean soluciones sustentables tanto ecológica como económicamente para así no depender únicamente de los combustibles fósiles. Últimamente la atención se ha centrado en el hidrógeno ya que es un combustible limpio, en el cual la combustión produce agua en lugar de gases que contribuyen al efecto invernadero (Han & Shin, 2004), además es un gas que proporciona más energía en su combustión que los combustibles fósiles, pues mientras los combustibles fósiles generan 45.1 MJ/kg, la combustión de hidrógeno genera 141.9 MJ/kg (Pérez Ruiz & Villegas Sáez, 2017).

Existen 90 métodos para obtener hidrógeno, entre los cuales se encuentran los métodos biológicos, químicos, térmicos y los electroquímicos. Actualmente la atención se ha centrado en los métodos electroquímicos, que comprenden técnicas como la fotoelectroquímica, electrolisis de haluros, electrolisis de sulfuro de hidrógeno, electrolisis del agua, electrolisis de amoníaco y electrolisis de urea (Lavorante, Munaro, Franco, & Sa, 2011). Unas de las principales dificultades de utilizar el H₂ como vector energético, se debe a que su producción implica consumo de energía, por ello las investigaciones se han centrado en la búsqueda de sistemas energéticos a base de hidrógeno rentables, económicos y eficientes.

Entre las técnicas que despiertan más interés energéticamente, se encuentra la electrolisis de la urea, cuya reacción neta genera hidrógeno, nitrógeno y dióxido de carbono. El potencial teórico para electrolizar un mol de urea es de -0.37 V en condiciones estándar, esto es 0.83 V menos que lo que se necesita para la electrolisis del agua generando hidrógeno 70 % más barato (Boggs, King, & Botte, 2009), desde este punto de vista es atractiva la idea de producir hidrógeno a partir de la urea y aún más atractiva si se considera la producción de hidrógeno utilizando orina humana, ya que como es sabido la urea es una de las sustancias que está en mayor proporción en la orina y además hay resultados que muestran que la orina con una concentración de 0.33M en urea puede ser oxidada electroquímicamente utilizando un metal de transición como el níquel (Boggs, King, & Botte, 2009).

La urea excretada en la orina humana hace parte de las aguas residuales las cuales en su gran mayoría son dejadas sin tratar y luego se descargan a los ríos, arroyos y lagos, la urea se hidroliza en forma natural generando contaminantes como amoníaco y nitratos (Hao & Yan, 2016). Las implementaciones de sistemas de producción de hidrógeno a partir de la orina humana remediarían la contaminación por nitratos, como también contaminantes atmosféricos por el hecho de utilizar el hidrógeno como combustible.

Estudios reportan que la urea de la orina humana puede ser oxidada utilizando un catalizador a base de Ni, como también utilizando catalizadores bimetálicos Ni-Co, en donde el uso mixto Ni-Co como catalizador proporciona propiedades de actividad de oxidación, estabilidad,

resistencia a envenenamiento mucho mejores que los catalizadores monometálicos a base de Ni (Yan, Wang, & Botte, 2012).

Teniendo en cuenta como primera medida que la electrolisis de la urea es una de las alternativas más prometedoras, que la urea es uno de los componentes que se encuentra en mayor proporción en la orina humana y que una de las maneras de mejorar la producción de hidrógeno en un reactor electroquímico es aplicando procesos de catálisis, es que se plantea este trabajo de investigación, en el cual se utilizara una Célula de Flujo Iónico Selectivo CFIS, que consiste en un sistema electroquímico desarrollado para producir hidrógeno a partir de la reducción de los iones hidronio y la oxidación de la materia orgánica en proceso de descomposición (Colombia Patente n° NC2017/0012602, 2017), como reactor electroquímico y se estudiaran las proporciones optimas de los catalizadores bimetálicos Ni-Co electrodepositados en los electrodos anódicos como materiales activos en la oxidación de la urea de la orina humana para la generación de hidrógeno.

La tecnología CFIS ha demostrado a través de un sensor de hidrógeno AMS HPS-100 producciones de hidrógeno con purezas hasta del 96 % (p/v) (Lozada, Casanova, & Arturo, Electronic Monitoring System for Hydrogen Produced from the Oxidation of Human, 2017), aunque el porcentaje de hidrógeno detectado se puede considerar bueno, se espera que modificando las superficies del ánodo con catalizadores de Ni y Co mejore aún más la eficiencia energética de la producción de hidrógeno.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar Ni y Co electrodepositados sobre acero como catalizadores de la reacción de oxidación de la orina humana para producir hidrógeno en una célula de flujo iónico selectivo (celda electrolítica de ánodo y cátodo separados).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Electrodepositar níquel y cobalto sobre placas de acero para usarlos como electrodos en la reacción de oxidación de orina humana mediante una celda electrolítica.
- Caracterizar físicamente los electrodepósitos obtenidos usando Difracción de Rayos-X, Microscopia electrónica de barrido y Microscopia de fuerza atómica para evaluar la calidad de las electrodeposiciones.
- Optimizar la celda electrolítica utilizando un electrodo con la película de Ni-Co como ánodo, tomando como una variable de respuesta la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Sistemas electrolíticos.

Los sistemas electrolíticos se caracterizan por impulsar una reacción redox no espontánea mediante la aplicación de energía eléctrica (Muthuraman & Moon, 2016). Comúnmente los sistemas electrolíticos se usan para descomponer compuestos químicos, en un proceso llamado electrólisis; donde se produce rompimiento de enlaces químicos a causa de la energía eléctrica aplicada. Estos sistemas se componen de dos electrodos, un electrodo catódico que se carga negativamente para que lleguen las especies cargadas positivamente a reducirse y un electrodo anódico cargado positivamente con el fin de provocar el proceso de oxidación de las sustancias ricas en electrones (Michałowski, 2010; Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015).

Cuando existe una corriente eléctrica en los sistemas electrolíticos el potencial eléctrico medido entre los electrodos ya no se rige por la ecuación de Nernst, si no que pasa a depender también de potenciales óhmicos y de los efectos de polarización. El potencial óhmico conocido como caída de voltaje IR , es la caída de potencial a través de una celda debido a la resistencia producida por el flujo de carga (ver ecuación 1), su estimación en una celda es el producto de la corriente (I) en amperios (A) y la resistencia (R) en ohms (Ω) (Tian, Li, Du, Chen, & Wu, 2015; Opitz, y otros, 2015).

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

La polarización en una celda electroquímica, se manifiesta mediante una reducción de la fuerza electromotriz, como consecuencia de las alteraciones provocadas en los electrodos y el electrolito, este fenómeno se caracteriza por la disminución en la corriente del sistema, estas limitaciones pueden darse por la baja velocidad en las reacciones del electrodo (polarización cinética) o por la disminución en la velocidad de transporte de los reactantes hacia la superficie del electrodo (polarización por concentración). Los factores que más influyen a la polarización son el tamaño, forma y composición del electrodo, la composición de la disolución del electrolito, la temperatura y velocidad de la agitación y el estado físico de las especies químicas que participan en la reacción (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015)

La polarización cinética ocurre cuando en una celda electroquímica existe una reducción en las velocidades de reacción bien sea en la superficie de uno o de ambos electrodos, es decir cuando se limita la transferencia de electrones entre los reactantes y los electrodos (Ang, y otros, 2016), en cambio la polarización por concentración sucede cuando hay un transporte lento de especies químicas desde y hacia la superficie del electrodo, lo que trae consigo una desviación en el potencial del electrodo de su equilibrio químico o valor Nernstiano (Phan, Shaegh, Yang, & Nguyen, 2016).

Bien sea en la polarización cinética o por concentración el factor limitante es el transporte de masa y carga, los reactantes son transportados hacia la superficie de un electrodo mediante tres mecanismos: difusión, migración y convección (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015), en la

difusión las especies iónicas se mueven bajo la influencia de un gradiente de concentración, en la migración se da bajo la influencia de una fuerza electrostática de atracción o repulsión y en la convención el transporte de iones o moléculas ocurre a través de una disolución como resultado de la agitación o vibración, todos estos mecanismos deben de tenerse en cuenta si se desea disminuir la polarización electroquímica.

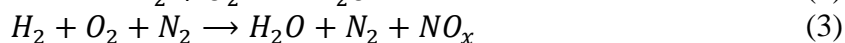
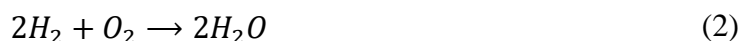
2.1.2. Urea e hidrógeno como combustible vehicular.

La urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ es una sustancia no inflamable, relativamente no tóxica, incolora, anisótropa, estable a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Estas propiedades favorecen la sustancia como portador de hidrógeno que ofrece el potencial para ser fácilmente transportada y almacenada. La urea es hidrófila e higroscópica, soluble en agua, alcohol, glicerol y amoníaco, es excretada en la orina en una cantidad de aproximadamente 33 a 35 g/día en un adulto sano (Rollinson, Jones, Dupont, & Twigg, 2011). Dependiendo de la dieta, la concentración aumenta con el mayor consumo de proteínas. Para un adulto estimado medio, la cantidad de excreción de orina es 1.5 litros/día (Macpherson, 2004).

El hidrógeno producido por la urea se puede aprovechar como fuente de energía para inyectarlo a motores de combustión, donde se puede hacer de tres maneras:

- ✓ **Por inducción diversa:** El hidrógeno frío es almacenado en un colector e inyectado por una válvula de admisión, junto al conducto de admisión y enviado a la cámara de combustión.
- ✓ **Por introducción directa de hidrógeno en el cilindro:** El hidrógeno es almacenado en la forma líquida, en un cilindro criogénico. Una bomba envía este líquido por un pequeño cambio de calor donde es convertido en el gas frío de hidrógeno, el cual ayuda a prevenir la pre-ignición y también reduce la formación NO_x .
- ✓ **Como suplemento de la gasolina:** El hidrógeno puede ser usado como un combustible complementario de la gasolina. En este sistema el hidrógeno es introducido con la gasolina y se inyecta directamente en la cámara de combustión.

Una de las razones por las que el hidrógeno es una fuente potencial de energía es porque los productos de emisión de la combustión no contienen dióxido de carbono ni hollín, solo vapor de agua. El vapor de agua tiene una capacidad calorífica específica igual a $1,84 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ lo que nos da una estimación de la cantidad de calor que hay que suministrar a una unidad de masa de agua para elevar su temperatura en una unidad (Domínguez, Avilés, Sánchez, & Sánchez, 2018), por tanto el vapor de agua que se genera en la combustión del hidrógeno ayudaría a disminuir la temperatura en el motor de combustión interna, pues el agua al convertirse en vapor absorbe calor lo que disminuye la temperatura interna del motor, las emisiones de los óxidos de nitrógeno al no alcanzarse altas temperaturas en el motor de combustión interna son muy poco probables, de ahí que la combustión de hidrógeno llega a ser crucial para minimizar estas emisiones de gases de efecto invernadero y lluvia ácida. Las siguientes ecuaciones muestran que los productos de combustión del hidrógeno son agua y NO_x .



La formación de los óxidos de nitrógeno generalmente ocurre cuando se alcanza altas temperaturas en la cámara de combustión. Estas altas temperaturas hacen que algunos átomos de oxígeno y nitrógeno presentes en el aire se combinen. La cantidad de NO_x depende de la relación aire-combustible, la proporción de compresión en el motor, la velocidad del motor y el tiempo de ignición (Fayaz, y otros, 2012). Cabe resaltar que en este caso disminuyen de manera significativa por que la temperatura de trabajo es menor y porque la combustión interna es completa debido a la explosividad del hidrógeno.

2.1.3. Eficiencia energética.

La eficiencia energética hace referencia al uso eficiente de la energía, altas eficiencias energéticas se traducen en consumos mínimos de energía. La eficiencia energética de la producción de hidrógeno η_e , se define como la relación entre el poder calorífico del hidrógeno obtenido y la energía consumida en su obtención, de acuerdo a la ecuación 4 (Hortal & Barrera, 2012).

$$\eta_e = \frac{H_{c,H_2}}{e_c} \quad (4)$$

Donde H_{c,H_2} es la entalpía de combustión del hidrógeno, la cual tiene un valor de 286 kJ/mol y e_c representa la energía eléctrica aplicada al sistema. Cuando se trabaja con celdas electrolíticas es muy común calcular la energía eléctrica en vatios, que resulta del producto entre el voltaje (E) y la corriente (I), en donde (E) está dado en volt (V) y (I) en ampers (A), ver ecuación 5.

$$W = EI \quad (5)$$

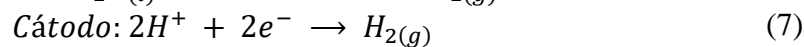
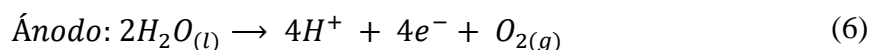
Esta es una de las formas más sencillas y más utilizadas para calcular la eficiencia energética de la producción de hidrógeno sin embargo cabe resaltar que también existen otras formas y que en este trabajo de investigación se optó por utilizar esta.

2.2. ANTECEDENTES

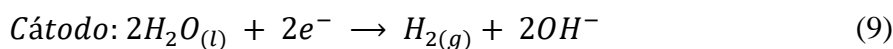
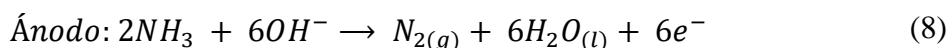
En esta sección se presenta la revisión bibliográfica sobre métodos electroquímicos más utilizados en la producción de hidrógeno, catálisis de la reacción de oxidación de la urea/orina y electrodeposición de níquel y cobalto sobre acero, similares a algunos procesos que se realizarán en este trabajo de investigación.

2.2.1. Métodos de producción de hidrógeno.

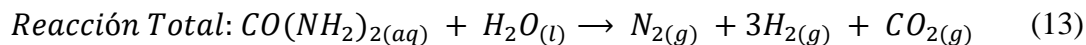
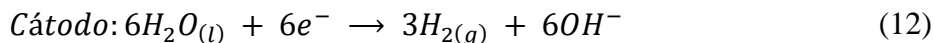
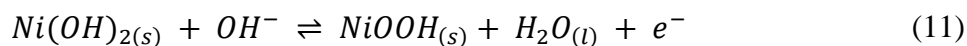
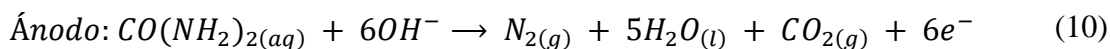
Actualmente se han reportado diversas formas de obtención de hidrógeno, entre las más estudiadas están; la electrolisis del agua, la electrolisis del amoníaco y la electrolisis de la urea. La electrolisis del agua se basa en la división de la molécula en hidrógeno y oxígeno (Rossmeisl, Qu, Zhu, Kroes, & Nørskov, 2007). La reacción de electrolisis en general es la siguiente:



Igualmente se ha venido estudiando otra forma, donde el hidrógeno es producido vía electrolisis de amoníaco y los productos generados son nitrógeno e hidrógeno (Singh D. , 2009), como se muestra en la siguiente ecuación:



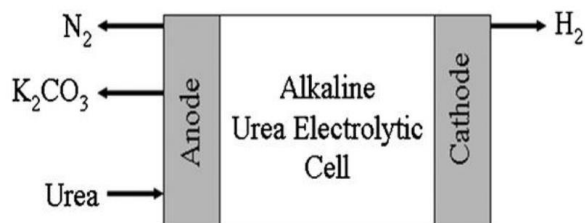
Otra alternativa para la producción de hidrógeno es la electrolisis de la urea $(NH_2)_2CO$, la cual es una de las sustancias que está en mayor proporción en la orina humana y uno de los desecho más abundante en la tierra (Boggs, King, & Botte, 2009), hay resultados que muestran que la orina con una concentración de 0.33M en urea puede ser oxidada electroquímicamente utilizando un metal de transición como el níquel que en un medio básico entra en un proceso controlado de difusión reversible, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



La ecuación total de electrolisis de la urea se produce con un potencial electrolítico de -0.37V, esto es 0.83V menos que lo que se necesita para la electrolisis del agua generando hidrógeno 70 % más barato (Boggs, King, & Botte, 2009). La ventaja de esta vía es que se puede trabajar directamente con la orina, las cuales poseen concentraciones de urea que varían.

2.2.2. Métodos electroquímicos para electrólisis de urea.

Se han publicado algunos trabajos referentes a estos temas. En uno de estos trabajos, se propone el desarrollado de un proceso electroquímico a partir de electrólisis de la urea en un medio alcalino (utilizando KOH) para producir H_2 a partir de la orina/urea como se muestra en la gráfica 1.



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

Fuente: Boggs, King, & Botte, (2009).

Los resultados muestran que la orina, con una concentración promedio de 0.33 M en urea, puede ser electroquímicamente oxidada con un metal de transición como el níquel, como se indicó en las ecuaciones (10 - 13), la urea se oxida en el ánodo con un potencial estándar de electrodo de $-0.46V$ versus el electrodo estándar de hidrógeno (SHE). 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 $0.49V$ versus (SHE). La reducción del agua alcalina se produce en el cátodo a $-0.83V$ versus (SHE), por tanto, la ecuación total, se da con un potencial de celda de sólo $-0.37V$ (Boggs, King, & Botte, 2009).

En el ánodo se genera nitrógeno lo que demuestra la remediación de nitratos de aguas negras mientras el agua es reducida en el cátodo produciendo hidrógeno. Los resultados muestran que el níquel es el catalizador más activo en términos de densidad corriente, el cual en medios básicos rápidamente es convertido a $Ni(OH)_2$ (Ni^{2+}) que luego por la corriente de electrolisis es oxidado a $NiOOH$ (Ni^{3+}), este es un proceso reversible controlado por difusión. Esta transición de Ni^{2+} a Ni^{3+} aumenta la electro-oxidación catalítica de pequeños compuestos orgánicos; se muestra que la electrólisis de urea comienza en el mismo potencial donde el $NiOOH$ es formado, lo cual sugiere que Ni^{3+} es la forma activa para la oxidación de urea. Después de electrólisis de la urea a $1.4V$ durante 30 minutos en KOH 5M y urea 0.33M se muestra que la cantidad de carbono atómico y oxígeno sobre el electrodo aumenta. Esto puede ser atribuido a la adsorción de productos en la superficie. Por consiguiente, la composición superficial atómica de Ni disminuye generando un decaimiento en la densidad corriente durante el estudio a voltaje constante (Boggs, King, & Botte, 2009).

En Yan, Wang, & Botte, (2012), muestran que los catalizadores de níquel mostraron densidad de corriente más alta y potenciales de oxidación inferiores para la electro-oxidación de urea que aquellos catalizadores de otros metales nobles, sin embargo, hay una diferencia entre el potencial de electro-oxidación teórico de urea y el potencial de oxidación observado utilizando catalizadores puros de Ni. La existencia de un sobrepotencial grande para la oxidación de urea disminuye la eficacia del proceso de electrólisis y causa en cierto grado la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medios alcalinos. La (OER) en medio alcalino conducirá a una pérdida de

energía suplementaria para la electrólisis de urea y producirá un impacto negativo sobre la estabilidad del electrodo de níquel.

El níquel en el seno de la solución de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puede ser sustituido parcialmente por cobalto para mejorar las propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas y la estabilidad estructural. El tamaño de las partículas de hidróxido de níquel está alrededor de unas decenas de micrómetros. La morfología sufre un cambio gradual cuando el cobalto es añadido al sistema. Las partículas de la película de deposición se hacen más pequeñas con el aumento del contenido de cobalto hasta el 43%. Las estructuras de la película drásticamente se cambian y se hacen más densas cuando el contenido de cobalto es mayor del 73%. Al dopar la superficie del electrodo con porcentajes de cobalto, hay una disminución en el sobrepotencial para la oxidación de urea lo que puede ser explicado porque el dopaje con Co en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ causa un aumento de los defectos estructurales de hidróxido de níquel, de este modo, los sitios más activos para la oxidación de urea son expuestos, además, el cobalto permite al níquel alcanzar un estado de oxidación más alto durante la oxidación y promueve la transferencia de electrones. La disminución en el tamaño de las partículas en la película de hidróxido de Ni-Co aumenta la superficie de electrodo y facilita la oxidación de urea. Sin embargo, el potencial de oxidación de la urea vuelve a incrementarse cuando la cantidad de cobalto supera el 73% (Yan, Wang, & Botte, 2012).

En Vidotti, Silva, Salvador, Torresi, & Dall'Antonia, (2008), indican que la inclusión de Co^{2+} aumenta la conductividad de hidróxido que cambia los picos redox de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a potenciales menos positivos. Recientemente, se mostró como la incorporación de átomos de cobalto afecta la estructura y el comportamiento electroquímico de nanopartículas de hidróxido de níquel. Algunos óxidos metálicos e hidróxidos han sido usados como electrodos para la oxidación electrocatalítica donde los centros de iones de metales de transición han apareado electrones (d) u orbitales (d) vacíos disponibles para la formación de enlaces con la especie adsorbida o intermedios redox; además, el metal puede sufrir cambios de su estado de oxidación en el curso sobre esta especie.

Aunque el desplazamiento de picos redox de hidróxido de níquel sea una característica atractiva, la presencia de alta cantidad de átomos de cobalto conduce a fenómenos indeseables tanto estructurales como electroquímicos. Estos fenómenos se generan debido a que el cobalto en altas cantidades y en soluciones alcalinas tiende a estabilizarse como CoOOH , en óxidos de cobalto CoO y Co_2O_3 , disminuyendo las cantidades deseable de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Vidotti, Silva, Salvador, Torresi, & Dall'Antonia, 2008). Por este camino, los sitios activos para la oxidación de urea son más expuestos, conduciendo a un aumento leve de la sensibilidad.

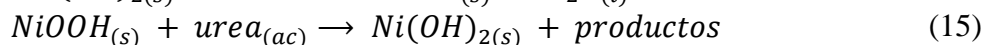
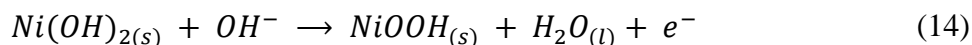
Los catalizadores multimetálicos a menudo proporcionan mejor actividad comparada con los metales individuales porque estos metales pueden tener propiedades diferentes una vez combinados. La mayoría de los catalizadores multimetálicos presentan características en la actividad, la estabilidad y la resistencia al envenenamiento más favorables que los monometálicos, por tanto, los catalizadores multimetálicos podrían presentar propiedades benéficas para la cinética y termodinámica de las reacciones electroquímicas (Boggs, King, & Botte, 2009).

En King & Botte, (2011), reportan que la formación de NiOOH comienza en 0.45V y 0.50V versus Hg/HgO para Rh-Ni y Pt-Ni o Pt-Ir-Ni, respectivamente, donde Rh-Ni es el catalizador más activo para la oxidación de urea en términos de densidad de corriente, quizás debido al hecho que más NiOOH está presente en la superficie del electrodo. El potencial de inicio inferior para la formación NiOOH causó un potencial inferior requerido para el inicio de oxidación de urea sobre la superficie de Rh-Ni, que es vista como un cambio hacia potenciales menos positivos comparado con otros catalizadores multimetálicos. La presencia de Rh o Pt-Ir disminuye el pico de obstrucción superficial cerca de 0.63V versus Hg/HgO, indicando que una reacción electroquímica más estable puede ser sostenida.

La actividad de rodio fue evidenciada por curvas de voltametría cíclica casi idénticas independientemente de la presencia de urea en la solución. Comparando con los electrodos Rh-Ti se revela que Rh solo no es activo para el electro-oxidación de urea. Esto sugiere una catálisis sinérgica entre Ni y Rh porque Rh-Ni provee corriente más alta y estable que Rh o que Ni solos (King & Botte, 2011), además revela que Rh-Ni es también el catalizador más favorable para la reducción del agua mientras que Ni solo no es un catalizador factible para lograr la electro-oxidación de la urea por su baja densidad de corriente.

En Lan & Tao, (2011), para la temperatura, se encontró que el potencial de circuito abierto (OCV) se incrementa al trabajar a temperaturas más altas, lo que se le atribuye a la mejor actividad catalítica de los electrocatalizadores. A 60 °C se alcanzó un potencial de circuito abierto de 0.83V, el cual está cercano al OCV teórico de 1.14V. Cuando la orina fue usada como combustible, el funcionamiento es comparable con urea 1M a (20 y 40) °C, pero presenta un funcionamiento más bajo a 60°C. El funcionamiento comparable entre urea 1M y la orina también fue observado cuando la celda fue trabajada a temperatura ambiente. La concentración de urea en la orina es aproximadamente 2.5% en peso, el cual es aproximadamente la mitad de esto en urea 1M (6 % en peso). El efecto de la concentración sobre las celdas de combustible de urea se hace significativo a temperaturas de funcionamiento mayores a los 60°C, cuando las densidades de corriente bajan y se requiere alcanzar gran densidad de corriente para que más combustible sea convertido con el voltaje.

En Vedharathinam & Botte, (2012), afirman que de acuerdo al mecanismo de la electro-oxidación de la urea, es visible que la reacción de evolución de oxígeno (OER) sucede a potenciales más altos cuando la urea está presente en la solución, los cuales pueden deberse a la afinidad más alta de adsorción de la urea sobre la especie Ni³⁺ que sobre los iones OH⁻ en la especie NiOOH porque la disminución del potencial de oxidación de la urea y de la (OER) solo se favorece por la adsorción de urea sobre los OH⁻. El principio del mecanismo implica la oxidación química de urea a sus productos con la reducción de Ni³⁺ a Ni²⁺, la especie que es acoplada con la regeneración electroquímica de Ni²⁺ a Ni³⁺, según las ecuaciones:



En la ecuación 15 se representa la oxidación de la urea en donde la especie NiOOH actúa como agente oxidante causando la oxidación de la urea y así reduciéndose, esto conlleva a que la especie pase de NiOOH a Ni(OH)₂ lo que regenera el catalizador y hace que los procesos de

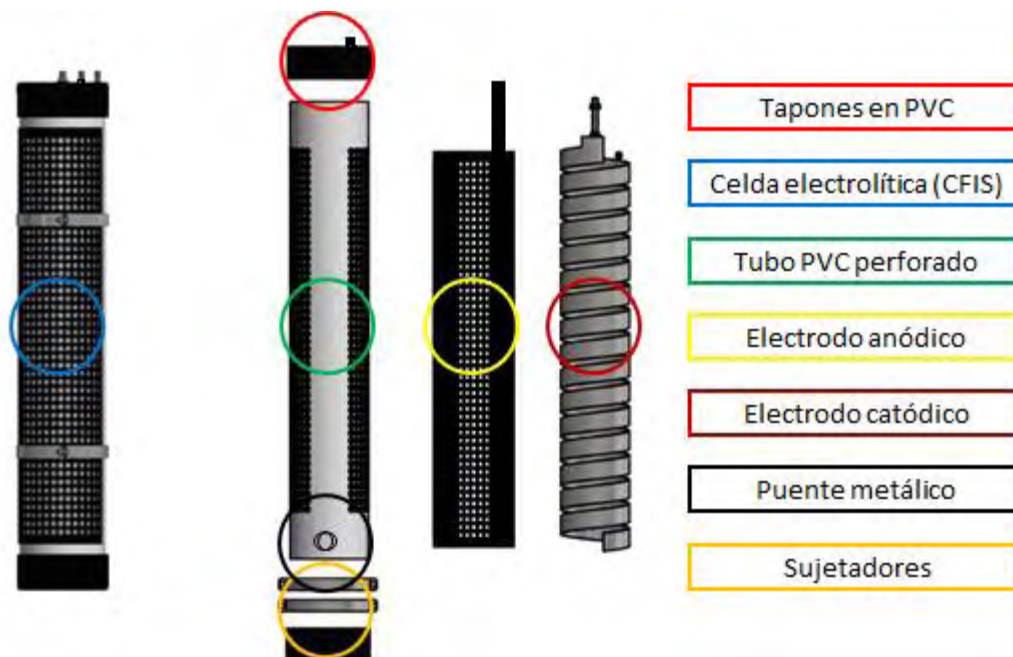
adsorción y oxidación de la urea sigan ocurriendo en la interface del electrodo. A concentraciones bajas de urea, la reacción de oxidación de la urea principalmente es controlada por la difusión mientras que en altas concentraciones el proceso principalmente es controlado por la cinética. Según los resultados obtenidos en esta investigación se propone un mecanismo de reacción concreto para la oxidación electroquímica de urea sobre electrodos de níquel. Los resultados concluyen que la reacción es controlada por la difusión hasta 500 revoluciones por minuto después de lo cual la reacción es controlada predominantemente por cinética (Vedharathinam & Botte, 2012).

2.2.3. Producción de hidrógeno utilizando la tecnología CFIS.

Las células de flujo iónico selectivo CFIS (Colombia Patente n° NC2017/0012602, 2017) son sistemas electroquímicos desarrollados para producir hidrógeno a partir de la reducción de los iones hidronio y la oxidación de la materia orgánica. Estas celdas están conformadas por dos semiceldas con electrodos de acero inoxidable: una semicelda anódica donde ocurre la reacción de oxidación de moléculas orgánicas presentes en el compartimento anódico aplicando el principio de electrolisis y una semicelda catódica donde ocurre la reacción de reducción de los iones hidronio (H_3O^+) presentes en el equilibrio químico del agua, estas dos semiceldas están separadas por un sistema de membranas, una membrana de intercambio protónico y otra de intercambio aniónico que permiten el transporte eléctrico y másico de una manera selectiva, como también de un puente eléctrico ubicado a unos pocos milímetros del espiral catódico, lo cual genera de manera más efectiva el funcionamiento del cátodo, cabe resaltar que la distancia entre el ánodo y puente es mucho mayor que la distancia entre el cátodo y el puente evitando que se presente oxidación dentro del cátodo (ver gráfica 2). La tecnología CFIS ha demostrado producciones de hidrógeno con purezas hasta del 96% (p/v) (Lozada, Casanova, & Arturo, Electronic Monitoring System for Hydrogen Produced from the Oxidation of Human, 2017).

La producción de hidrógeno gaseoso utilizando la tecnología CFIS presenta las siguientes ventajas: el hidrógeno es un vector energético limpio que produce en el proceso de combustión vapor de agua y cantidades altas de energía (Singh, y otros, 2015), puede degradar la materia orgánica a través de electrolisis y brindar de esta manera un tratamiento alternativo a matrices que contengan materia orgánica como las aguas residuales domésticas (Colombia Patente n° NC2017/0012602, 2017), además las CFIS permiten obtener la energía para las reacciones por medio de celdas fotovoltaicas (energía solar), el hidrógeno gaseoso puede sustituir varias fuentes de energía convencionales (gasolina, diésel, gas domiciliario e hidroelectricidad) (Dincer & Acar, 2015); por tanto la tecnología CFIS apunta directamente a la disminución de las emisiones atmosféricas y a la prevención del efecto invernadero y la lluvia acida.

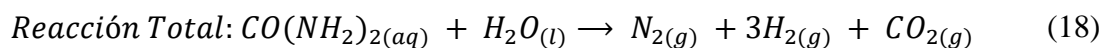
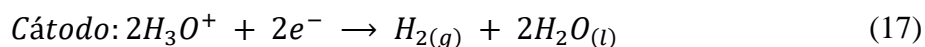
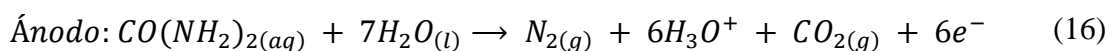
Las celdas de flujo iónico selectivo se componen de las partes que se indican en la gráfica 2: tapones en PVC, celda electrolítica CFIS, tubo PVC perforado, electrodo anódico, electrodo catódico, puente metálico y sujetadores. Los electrodos, el puente metálico y los sujetadores son de acero inoxidable 316 L.



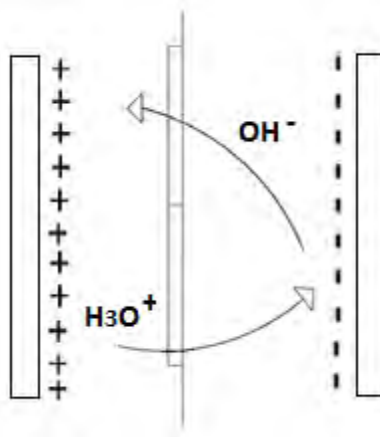
Gráfica 2: partes básicas que conforman las CFIS.

Fuente: Fuente: Lozada, Delacruz, & Cueltan, (2018).

Tomando como molécula modelo a la urea, en el ánodo ocurre oxidación de la urea en presencia de agua y se produce nitrógeno gaseoso, iones hidronio dióxido de carbono y electrones (ecuación 16), en el cátodo el hidronio que atraviesa una membrana de intercambio catiónico se reduce generando hidrógeno gaseoso (ecuación 17) (Lozada, Delacruz, & Cueltan, 2018). Las reacciones se indican a continuación.



Los sistemas de membranas se ubican en la superficie del tubo perforado, las membranas se disponen de tal manera que generan dos rutas de transporte iónico, por la parte superior a través de la membrana aniónica, atraviesan del cátodo hacia el ánodo iones hidroxilo, mientras que, por el espacio inferior a través de la membrana catiónica, atraviesan del ánodo al cátodo los iones hidronio, gráfica 3.



Gráfica 3: Movimientos de las cargas negativas y positivas a través del sistema de membranas, de acuerdo con los campos eléctricos.

Fuente: Lozada, Delacruz, & Cueltan, (2018).

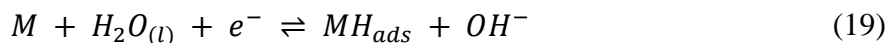
2.2.4. Electrodeposición de Ni-Co sobre acero.

En Sun & Xu, (2015), se encontró que el aumento de concentración Ni en la solución de precursor, el contenido de níquel en muestras aumenta. La proporción Ni en la solución de precursor y las muestras producidas no es la misma, debido a la diferencia de las tasas de deposición de $Co(OH)_2$ y $Ni(OH)_2$. Se puede observar que con el aumento de contenido de Ni, las morfologías cambian de nanohojas a nanobarras, y de una estructura suelta a una densa. Estos catalizadores utilizaban como soportes láminas de acero inoxidable. Los hidróxidos de Ni-Co mostraron la estructura de espinela con un contenido de Ni menor o igual a 46%, el aumento del contenido de Ni causó la fase adicional de NiO cúbico. A valores mayores del 46% de Ni en los hidróxidos de Ni-Co se encuentra que los óxidos NiO causan la adsorción de intermedios.

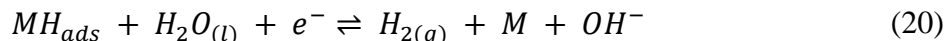
Estudios realizados sobre el acero inoxidable demostraron que el acero 316 muestra el mejor comportamiento electrocatalítico debido al contenido más alto de níquel; mientras que para aleaciones comerciales el contenido de Ni es pobre (sólo el 5 %). Un rasgo característico de electrodepositar aleaciones de Ni-Co es que la proporción Ni/Co es más alta en el baño electrolítico que en la superficie del soporte, lo que indica el carácter anómalo de proceso de electrodeposición. Para evaluar la calidad de las películas, se toman ciertos parámetros, donde el área activa es uno de los parámetros principales entre las características de electrodo. Esta depende de la superficie activa del depósito: entre más grande sea la superficie activa, más alto será el nivel de hidrógeno producido durante la reducción del agua en el cátodo (Lavorante, Munaro, Franco, & Sa, 2011).

En Lupi, Dell, & Pasquali, (2009), reportan que otro parámetro importante que caracteriza las aleaciones es el potencial de descarga de hidrógeno, este indica las propiedades electrocatalíticas del material usado en la electrólisis y así permite evaluar el consumo de energía en la producción de hidrógeno. El sobrepotencial tiende a disminuir su valor con el contenido de cobalto que se extiende entre 42% y 64% en peso. En estas concentraciones es posible obtener las mejores propiedades catalíticas de la aleación de Ni-Co. Luego si el contenido de cobalto se aumenta en

la aleación, el sobrepotencial comienza a elevarse otra vez, lo que puede ser debido a que las propiedades catalíticas del cobalto son inferiores a las propiedades catalíticas del níquel, debido a que los electrodos con 100% de cobalto muestran sobrepotenciales más altos. La reacción de control para la producción de hidrógeno es, respectivamente, la adsorción electroquímica en el primer caso:



Y la desorción química en el segundo caso:



El electrodo que contiene aproximadamente 64% de Co mostró tener la mejor característica entre el sobrepotencial y la generación de hidrógeno, donde se pudo verificar la estabilidad a largo plazo tanto de un punto de vista estructural y de superficie activa como en lo que concierne a la producción de hidrógeno (Lupi, Dell, & Pasquali, 2009).

2.2.5. Caracterización de los electrodepositos de Ni-Co.

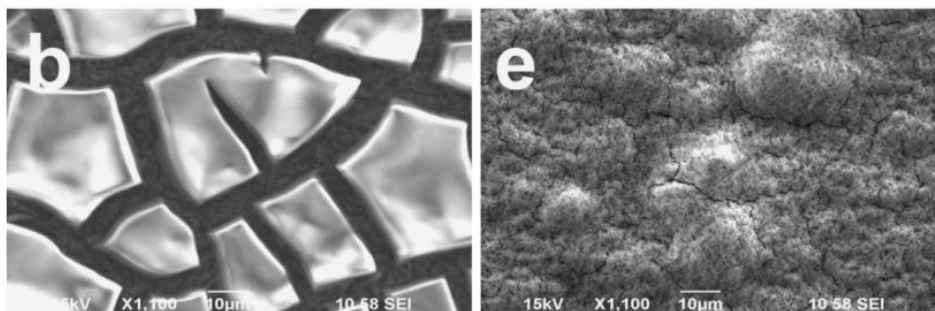
Entre los análisis más importantes para la caracterización de materiales están los estructurales y morfológicos, los estructurales se realizan principalmente mediante difracción de rayos X (DRX) con ayuda de un difractómetro, a longitudes de onda definidas y barridos angulares específicos y el análisis de difractogramas y parámetro de red brindan información sobre el grosor de las películas y las características estructurales de los electrodepositos (Stock, Almer, & Birkedal, 2016).

Otra forma de analizar la morfología y estimar el grosor de las películas delgadas es a través de perfilometría, el cual se realiza utilizando un perfilómetro, este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra, la punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante, de esta manera la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza varían en función de las características de la muestra, conectado a un sistema de monitoreo permite tener idea de la morfología y el grosor de las películas (Zuo, Huang, Zhang, Chen, & Asundi, 2016).

Para los estudios morfológicos se utiliza generalmente técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), en donde a través de micrografías de determinadas zonas seleccionadas en el monitor se pueden realizar estudios de textura, forma y distribución de las fases, cristalización, co-cristalización y segregación de fases, los estudios de composición atómica solo son posibles si se acopla a los equipos de (SEM) sistemas de análisis de energía dispersiva de rayos X (Prin, Hernández, & Gáscue, 2010).

En Yan, Wang, & Botte, (2012), las características morfológicas de las películas de los catalizadores de hidróxidos Ni-Co bimetálicos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un JEOL-JSM-639OLV operado a 15 kV con aumentos de 1100. Las composiciones atómicas de estas películas se determinaron por análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX) utilizando un Génesis 2000 HX1622 acoplado al equipo de (SEM). Los

análisis de las micrografías indican que los tamaños laterales de los fragmentos de hidróxidos de Ni-Co están alrededor de los miles de micrómetros. Los seguimientos a la morfología de los electrodepósitos a proporciones de Ni constantes y diferentes proporciones de Co indican que cuando se añade cobalto al sistema hay un cambio notorio y que las películas de deposición se convierten en fragmentos más pequeños cuando el contenido de cobalto aumenta hasta un 43% de Co atómico, como se muestra en la siguiente gráfica.



Gráfica 4: Caracterización por SEM de los catalizadores de hidróxidos de Ni-Co bimetálicos. Fuente: Yan, Wang, & Botte, (2012)

En (b) se observa fragmentos de hidróxidos de Ni-Co con cantidades pequeñas de Co y en (e) con cantidades cercanas al 43% de Co atómico. En cambio, cuando el contenido de cobalto es mayor al 73% la estructura cambia drásticamente volviéndose más densas (Yan, Wang, & Botte, 2012). Las implicaciones de estos cambios en la morfología ya se discutieron anteriormente.

3. METODOLOGÍA

Este trabajo de investigación, se dividió en tres fases, la primera consistió en evaluar los efectos e interacciones de los factores más influyentes en la electrodeposición Ni-Co, la segunda en la optimización de la electrodeposición Ni-Co y la tercera en la evaluación de los catalizadores Ni-Co en la célula de flujo iónico selectivo (CFIS), teniendo en cuenta que estos catalizadores bimetálicos presentan sus mayores eficiencias cuando el Co se encuentra en el intervalo (42% – 64%) (Lupi, Dell, & Pasquali, 2009; Yan, Wang, & Botte, 2012). Esto se realizó con el fin de optimizar la producción de hidrógeno en una célula de flujo iónico selectivo (CFIS), desarrollada en el grupo de investigación estudio de sistemas contaminantes (GIESIC).

3.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Antes de cada análisis se verificó la calibración de equipos y materiales empleados, con el fin de estimar las posibles variaciones de medición e incertidumbres. A continuación, se describen los equipos, materiales y reactivos empleados en este trabajo de investigación.

Tabla 1: Equipos materiales y reactivos utilizados en esta investigación.

Equipos			
Equipo	Marca	Modelo	Serial
Balanza analítica	RADWAG	AS 220/C/2	366202
Espectrofotómetro de absorción atómica	Perkim Elmer	2380	133902
Fuente de poder	Protek DC	3003B	
Multímetro	ER MASTECH	MS8233B	OE189TB0553TSLCO
Perfilómetro	KLA TENCOR	D100	2013-251666
pH-metro	EUTECH	OAKTON 2700	N2407412
Pulidora	Black & Decker	G720	BL036HL13AI62LCO
Sensor de concentración de hidrógeno	ams	HPS-100	
Materiales			
Instrumento	Material	Capacidad	Tipo de material
Balón aforado	Vidrio	100, 50 y 25 mL	Clase A
Beacker	Vidrio	250, 50 y 25 mL	Clase B
Embudos de filtración	Vidrio		
Membrana de Intercambio iónico	Cadpak P		Nafion
Membrana Film (Stretch Film)	Yilong		Polietileno
Pipeta aforada	Vidrio	10, 5 y 1 mL	Clase A
Pipetas volumétricas	Vidrio	5, y 1 mL	Clase B
Placas de Acero Inoxidable 316 L	Cima Inoxidable	30 x 100 x 2 mm	Acero inoxidable
Vidrios de reloj	Selecta		Vidrio
Reactivos			

Nombre	Pureza	Marca
Ácido bórico	98%	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	37%	Panreac AppliChem
Ácido Fosfórico	98%	Panreac AppliChem
Hidróxido de potasio	98.9%	Panreac AppliChem
Nitrato de cobalto hexahidratado	99%	Alfa Aesar
Nitrato de níquel hexahidratado	99%	Alfa Aesar
Urea	98%	Panreac AppliChem

Fuente: las tablas que se presentan a continuación son producto de esta investigación.

3.2. EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS E INTERACCIONES DE LOS FACTORES MÁS INFLUYENTES EN LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co

Se utilizó un diseño factorial fraccionado 2^4 , con dos niveles y cuatro factores o variables independientes (proporción de Ni y Co en el electrolito, tiempo de electrodeposición, potencial celda vs Ag/AgCl y potencial bobina), tomando como variable de respuesta la relación másica porcentual de Ni/Co en las películas (ver tabla 2).

Tabla 2: Factores y niveles del diseño factorial fraccionado 2^4 .

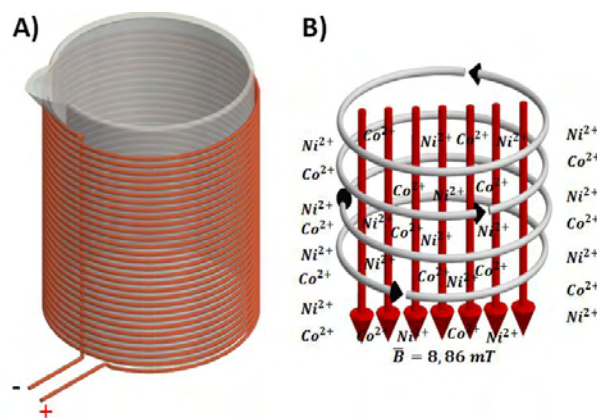
Factores o variables independientes	Nivel bajo	Nivel alto
Proporción Ni-Co en el electrolito	Ni ²⁺ 30%	Ni ²⁺ 70%
	Co ²⁺ 70%	Co ²⁺ 30%
Tiempo de electrodeposición	60 min	90 min
Potencial celda vs Ag/AgCl	0.7 V	1.0 V
Potencial bobina	6.0 V	12.0 V

Variando las condiciones de los factores aleatoriamente, se obtienen 16 experimentos; las condiciones a las cuales se realizó cada experimento se especifican en la tabla de resultados (ver tabla 8), cada electrodeposición se llevó a cabo sobre placas de acero inoxidable 316 L, con una dimensión de electrodeposición de 30 x 30 x 2 mm, previamente limpiadas mediante pulimiento con lija calibre 100, 200 400 y 1500, mediante el sistema especificado en el anexo 1. El lavado a cada placa se realizó en el siguiente orden: agua-jabón, agua destilada, acetona, agua destilada, HCl 10% y finalmente agua destilada y desionizada.

3.2.1. Sistema de electrodeposición Ni-Co.

Para la electrodeposición Ni-Co, se planteó un sistema innovador para la agitación homogénea de cationes, el cual consiste en la utilización de un campo magnético inducido por una bobina (ver gráfica 5), el sistema también proporciona calentamiento por efecto joule. A este sistema de agitación homogénea de cationes se le implemento un circuito básico de un

Potenciostato y sistema de tres electrodos; teniendo de electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo una lámina de acero inoxidable cilíndrica de 130 x 60 x 2 mm y de electrodo de trabajo las respectivas placas de acero de 30 x 30 x 2 mm (ver anexo 2).



Gráfica 5: A) Sistema de embobinado. B) campos magnéticos y sistema de agitación magnética de cationes.

Fuente: las gráficas que se presentan a continuación son producto de esta investigación.

3.2.2. Proporción de Ni y Co en el electrolito.

La solución electrolítica consistió en una solución de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), y ácido bórico (H_3BO_3) como electrolito soporte, a las concentraciones estipuladas en el diseño (ver tabla 8). Para determinar las proporciones de nivel bajo respecto al níquel (Ni^{2+} 30%, Co^{2+} 70%) y las proporciones de nivel alto respecto al níquel (Ni^{2+} 70%, Co^{2+} 30%), se utilizó un total de 8.0 g como base, y por regla de tres se determinó los gramos que representan los respectivos porcentajes de níquel y cobalto, de esta manera para el nivel bajo se utilizó 2.4 g de Ni^{2+} y 5.6 g de Co^{2+} , y para el nivel alto se utilizó 5.6 g Ni^{2+} y 2.4 g de Co^{2+} .

Para los respectivos pesajes experimentales se realizó a través de cálculos estequiométricos y teniendo en cuenta la pureza de cada reactivo. Tanto para el nivel bajo como para el alto, se utilizó un volumen de 100 mL y 5.0 g de H_3BO_3 al 98% para controlar el pH y como electrolito soporte; el pH se mantuvo en 4.0. Después de cada electrodeposición, los sustratos se limpiaron con agua y se secaron a temperatura ambiente para su posterior análisis.

3.2.3. Determinación de la relación másica porcentual de Ni/Co en las películas.

Normalmente para determinar Ni y Co metálicos en diferentes áreas se utiliza microscopía electrónica de barrido acoplado al análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX). En este trabajo de investigación se optó por utilizar un espectrofotómetro de absorción atómica debido al presupuesto y a la ausencia del equipo de microscopía en la universidad de Nariño. Para el análisis por espectrofotometría de absorción atómica primero se determinó las concentraciones Ni-Co en dos áreas iguales, extraídas en sitios específicos y representativos, utilizando el sistema indicado en el anexo 3. Las extracciones de las películas Ni-Co se realizaron con 2 mL de ácido

clorhídrico (HCl) al 15%, por un tiempo de 10 minutos, después de extraer las películas de las placas de acero, se leyeron directamente por un equipo de espectrofotometría de absorción atómica.

Para la cuantificación de Ni y Co, se realizó una curva de calibración y mediante interpolación se encontraron las respectivas concentraciones, encontradas las concentraciones y con ayuda de factores de conversión se encontró la relación másica porcentual de Ni/Co en cada película, los cálculos en específico se indican en el anexo 4. La forma como se realizaron las curvas de calibración se especifican en los siguientes apartados.

3.2.3.1. *Curvas de calibración.*

Para la construcción de las curvas de calibración se utilizó un blanco de HCl al 15% y patrones de Ni y Co. A partir de las curvas y utilizando regresión lineal se obtuvieron los criterios de confianza del método: linealidad, sensibilidad, límites de confianza, límites de cuantificación y detección, tanto para Ni como para Co, a continuación, se especifican las condiciones bajo las cuales se trabajó.

3.2.3.1.1. *Curvas de calibración para Ni y Co.*

Para la curva de calibración de níquel se tomaron patrones de 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ppm, para cobalto se tomaron patrones de 0.5, 1, 2, 2.5, 3 y 3.5 ppm, utilizando como blanco de procesos para Ni y Co una solución de HCl al 15%. Los patrones se leyeron en el equipo de espectrofotometría de absorción atómica, a las condiciones del equipo ya mencionadas. A partir de estos resultados y utilizando regresión lineal, se obtuvieron los criterios de linealidad, sensibilidad y límites de confianza.

3.2.3.1.2. *Determinación de los LOD y LOQ para Ni y Co.*

Para Ni se tomaron cinco medidas del blanco (HCl al 15%), utilizando una lámpara de cátodo hueco específica para níquel, se leyó a 231.1 nm con un slit de 0.2 nm. Con los promedios de las medidas (\bar{Y}_B), la desviación estándar (s_b) y haciendo uso de las ecuaciones 21 y 22 se calcularon los respectivos LOD y LOQ.

$$LOD = \bar{Y}_B + 3s_b \quad (21)$$

$$LOQ = \bar{Y}_B + 10s_b \quad (22)$$

Para cobalto también se tomaron cinco medidas del blanco (HCl al 15%), utilizando una lámpara de cátodo hueco específica para cobalto, se leyó a 240.7 nm con slit de 0.2 nm y se calcularon los respectivos LOD y LOQ.

3.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS ELECTRODEPOSICIONES Ni-Co SOBRE PLACAS DE ACERO INOXIDABLE 316 L

Teniendo en cuenta que los factores más influyentes en el proceso de electrodeposición Ni-Co, son el tiempo de electrodeposición y el potencial de la celda vs Ag/AgCl, se planteó un diseño factorial fraccionado 3^2 , el cual tiene tres niveles y dos factores o variables independientes (tiempo de electrodeposición y potencial aplicado vs Ag/AgCl), como variable de respuesta se utilizó la relación másica porcentual de Co en las películas. En base al análisis de efectos principales realizado en el apartado 4.2., se planteó para esta optimización, utilizar como factores fijos una solución con concentraciones de 50% Ni y 50% en Co, un potencial en la bobina igual a 12 V y variar los dos factores tiempo de electrodeposición entre 60 min y 120 min, y el potencial de celda vs el electrodo de referencia Ag/AgCl entre 0.8 V y 1.3 V, los niveles de los factores del diseño general utilizado se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 3: Denominación de los factores con sus respectivos niveles del diseño factorial fraccionado 3^2 .

Factores o variables independientes	Nivel bajo	Medio	Nivel alto
Tiempo de electrodeposición	60 min	90 min	120 min
Potencial celda vs Ag/AgCl	0.80 V	1.05 V	1.30 V

Para realizar esta optimización también se utilizaron placas de acero inoxidable 316 L con dimensiones de electrodeposición de 30x30x2 mm, el sistema de pulimiento, lavado de placas, el sistema de electrodeposición y los procedimientos utilizados para calcular la relación másica porcentual de Co en las películas, son similares a los utilizados para el diseño 2^4 , por lo cual no se van a volver a mencionar, los cálculos se especifican en el anexo 5. Las condiciones bajo las cuales se realizó cada ejecución junto con la variable de respuesta relación másica porcentual de Co en las películas, se indican en la tabla 10 (sección 4.3).

3.3.1. Proporción de Ni y Co en el electrolito.

La solución electrolítica se compone de una solución de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y ácido bórico (H_3BO_3) como electrolito soporte. La proporción de níquel y cobalto fue 1:1, utilizando un total de 8.0 g como base, los gramos que representan los respectivos porcentajes másicos de níquel y cobalto, son 4.0 g de Ni^{2+} y 4.0 g de Co^{2+} , para cada ejecución requerida por el diseño.

Para los respectivos pesajes experimentales se realizó a través de cálculos estequiométricos y teniendo en cuenta la pureza de cada reactivo. Tanto para el nivel bajo como para el alto, se utilizó un volumen de 100 mL y 5.0 g de H_3BO_3 al 98% para controlar el pH y como electrolito soporte; el pH se mantuvo en 4.0. Después de cada electrodeposición, los sustratos se limpiaron con agua y se secaron a temperatura ambiente para su posterior análisis.

3.3.2. Homogeneidad y grosor de las películas.

Para este análisis también se optó por utilizar espectrofotometría de absorción atómica en vez de microscopía electrónica de barrido acoplado a EDX por el presupuesto y la indisponibilidad del equipo. De esta manera la homogeneidad se determinó mediante análisis cuantitativo, a

través del análisis de la composición másica porcentual de Ni y Co en dos puntos representativos de cada película, utilizando como ya se mencionó espectrofotometría de absorción atómica. Determinadas las composiciones másicas porcentuales de Ni y Co en los dos puntos de cada película, se comparó los resultados analizando la desviación estándar relativa (DER) y se definió si existen diferencias significativas entre los puntos de cada una de las películas.

El grosor de cada película se determinó, mediante perfilometría en vez de microscopía de fuerza atómica por la indisponibilidad del equipo. La determinación del grosor se realizó conectando la punta del perfilómetro a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. El grosor de las películas se midió directamente en dos partes de cada película, en los bordes de cada película en áreas que contengan un área sin electrodepositar y otra electrodepositada, con el fin de contrastar las dos superficies con el perfilómetro y calcular el grosor neto de las películas.

Inicialmente se había propuesto utilizar difracción de Rayos-X con el fin de calcular a través del análisis de difractogramas y parámetros de red el grosor de las películas y las características estructurales de los electrodepositos, sin embargo, debido al presupuesto con el que conto esta investigación se decidió remplazar estos análisis por los realizados con el perfilómetro.

3.4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ni-Co EN LA CÉLULA DE FLUJO IÓNICO SELECTIVO (CFIS)

Para obtener la mayor producción de hidrógeno en unidad de tiempo, se debe buscar las mejores condiciones de los catalizadores bimetálicos Ni-Co, teniendo en cuenta que el electrodo con la película Ni-Co presenta las mejores propiedades catalíticas cuando el cobalto se encuentra en el rango de 42% a 64% (Lupi, Dell, & Pasquali, 2009; Yan, Wang, & Botte, 2012).

La evaluación de los catalizadores bimetálico Ni-Co, se realizó utilizando una CFIS, a unas condiciones definidas, como se especifican posteriormente. Para la evaluación de los catalizadores bimetálicos se planteó un diseño factorial fraccionado 3^2 , teniendo dos factores o variables independientes, las relaciones másicas porcentual de Co en las películas y al potencial aplicado al sistema electrolítico, como variable de respuesta se tomó la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno, los niveles de los factores del diseño general se indica en la siguiente tabla.

Tabla 4: Factores y niveles del diseño factorial fraccionado 3^2 .

Factores o variables independientes	Nivel bajo	Medio	Nivel alto
Porcentaje de Co en las placas (%)	42	53	64
Potencial celda (V)	2.0	7.0	12.0

Este diseño implica ejecutar 9 experimentos, los niveles de los factores o variables independientes y los resultados de cada variable de respuesta se indican en la tabla 16, dada en la sección de resultados y discusiones. Cada experimento se realizó con un tiempo fijo de 15 minutos. A continuación, se indica cómo se preparó las placas con películas de 42%, 53% y 64%

en relación al Co, las condiciones de operación de las CFIS, la medición y el cálculo de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno.

3.4.1. Electrodeposición de películas con 42%, 53% y 64% de Co

Para estas electrodeposiciones se utilizaron también placas de acero inoxidable 316 L con dimensiones de electrodeposición de 30 x 30 x 2 mm, el sistema de pulimiento, lavado de placas, el sistema de electrodeposición y los procedimientos utilizados para calcular la relación másica porcentual de Co en las películas, son similares a los utilizados en los anteriores diseños, por lo cual no se van a volver a mencionar, cabe resaltar que para lograr electrodepositar películas con las relaciones porcentuales 36/64, 47/53 y 58/42 (Ni/Co), se utilizó los valores óptimos teóricos obtenidos en el diseño de optimización de la electrodeposición Ni-Co, sección 4.3., las condiciones óptimas de electrodeposición se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5: Condiciones experimentales para lograr las relaciones másicas porcentuales Ni/Co deseadas.

Relación Ni/Co	Tiempo óptimo de electrodeposición (min)	Potencial óptimo de celda vs Ag/AgCl (V)	Proporción Ni-Co en el electrolito	Potencial bobina	Número de experimentos
58/42	64.68	0.93	50% Ni y 50% en Co	12 V	3
47/53	86.91	1.06	50% Ni y 50% en Co	12 V	3
36/64	119.91	1.10	50% Ni y 50% en Co	12 V	3

El diseño factorial fraccionado 3^2 utilizado requirió para su ejecución un total de nueve placas con las respectivas relaciones Ni/Co en las películas, exigiendo de esta manera realizar tres electrodeposiciones para cada relación Ni/Co deseada.

3.4.2. Condiciones de operación de las células de flujo iónico selectivo (CFIS).

Las células de flujo iónico selectivo como ya se mencionó en la sección de antecedentes son una tecnología desarrollada por el Dr Juan José Lozada Castro (Patente Registro No NC2017/0012602), en donde los catalizadores Ni-Co en estudio hacen parte del electrodo anódico.

Las CFIS tienen unas condiciones óptimas definidas, bajo las cuales se evaluaron los catalizadores. Las Condiciones de las CFIS son: en la semicelda anódica, orina, carbonato de sodio hasta alcanzar pH 9 (medio básico) y agitación a 250 rpm, en la semicelda catódica una solución de ácido fosfórico al 10% (p/p).

3.4.3. Medición y cálculo de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno

El H₂ producido por la CFIS se cuantifico de manera continua por el sistema Mhydros, el cual está compuesto por un sensor de concentración HPS-AMS-100 que mide el porcentaje de hidrógeno (Lozada, Casanova, & Arturo, Electronic Monitoring System for Hydrogen Produced from the Oxidation of Human, 2017), un flujometro calibrado para H₂ que mide el flujo

volumétrico total y un sensor que mide la corriente y el voltaje aplicado al sistema. La cantidad molar de hidrógeno producido se obtuvo al aplicar la ecuación de gases ideales a los valores de flujo de hidrógeno neto ecuación 23.

$$PV = nRT \quad (23)$$

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

La eficiencia energética de la producción de hidrógeno se calculó a partir de la relación entre el poder calorífico del hidrógeno obtenido y la energía consumida en su obtención, como se explicó en el apartado 2.1.3.

3.5. ENSAYOS DE LAS CFIS CON CATALIZADORES Y SIN CATALIZADORES.

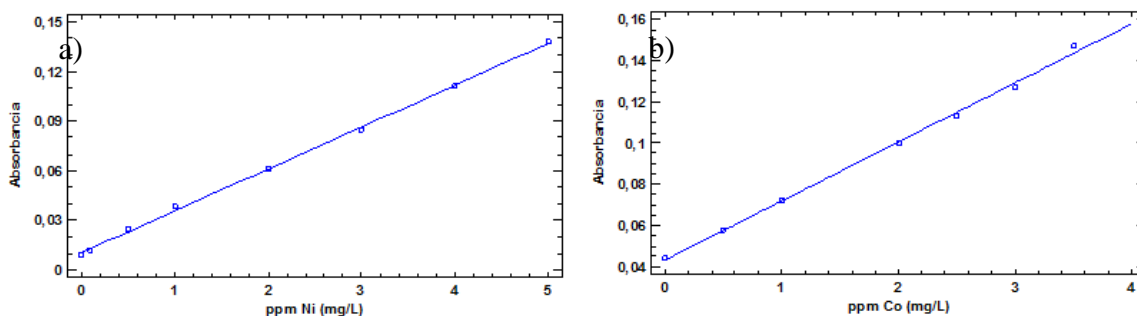
Utilizando la tecnología CFIS se realizó dos experimentos; uno empleando en el electrodo anódico la proporción óptima de los catalizadores 51.68/48.32 (Ni/Co) que maximizan la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno y otro sin utilizar los catalizadores, a las condiciones de funcionamiento de las CFIS, las cuales son: en la semicelda anódica orina, carbonato de sodio hasta alcanzar pH 9 y agitación a 250 rpm, en la semicelda catódica una solución de ácido fosfórico al 10% (p/p). Estos experimentos se realizaron utilizando un potencial de celda de 2 V por un tiempo de 15 minutos, como respuesta determinante se empleó la eficiencia eléctrica de la producción de hidrógeno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RECTAS DE CALIBRACIÓN PARA Ni Y Co

El método utilizado para la determinación de Ni y Co, se analizó a partir de las construcciones de curvas de calibración, para esto se utilizó un blanco de HCl al 15% (solución con la cual se extraen las películas Ni-Co) y patrones de Ni y Co. A partir de las curvas y utilizando regresión lineal se obtuvo los criterios de confianza del método: linealidad, sensibilidad, límites de confianza, límites de cuantificación y detección, tanto para Ni como para Co.

Las rectas de calibración se indican en la gráfica 6, en estas se observa que las absorbancias mantienen una relación lineal entre la concentración de los metales en estudio y el valor de la absorbancia, esto se puede corroborar al estimar el grado de correlación con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta (Miller & Jane, 2002).



Gráfica 6: a) Recta de calibración para Ni, B) recta de calibración para Co.

A partir de las curvas de calibración se obtienen los estadísticos presentados en la tabla 6, los valores numéricos utilizados para la construcción de las curvas se presentan en el anexo 6.

Tabla 6: Estadística de regresión para la verificación del método

Criterio	Níquel	Cobalto
r	0.9996	0.9987
R²	0.9992	0.9975
T_{cal}	86.57	44.66
T_c 95%	2.4500	2.57
b	0.0254	0.0286
a	0.0103	0.0433
S_{y/x}	0.0014	0.0021
S_b	0.00028571	0.00064187
S_a	0.00075091	0.00138837
Ecuación de la recta de regresión	$y = 0.0254x + 0.0103$	$y = 0.0286x + 0.0433$
Intervalos de confianza	b: $0.0254 \pm (2.45 * 0.00028571)$ a: $0.0103 \pm (2.45 * 0.00075091)$	b: $0.0286 \pm (2.57 * 0.00064187)$ a: $0.0433 \pm (2.57 * 0.00138837)$

4.1.1. Linealidad.

A partir de los coeficiente de correlación (r) 0.9996 y 0.9987 respectivamente para Ni y Co, se puede observar una correlación lineal muy alta entre los datos analizados, ya que los puntos experimentales proporcionaron valores numéricos mayores al criterio de aceptación, en donde estos deben ser mayores o iguales a 0.997 ($r \geq 0.997$) (Calvachi, 2015; Duffau, y otros, 2010; Pasquel, 2015; Rodríguez, 2012), cumpliéndose así el criterio de verificación de linealidad.

Con el fin de demostrar cuantitativamente una correlación significativa, se empleó el contraste estadístico t-student a partir de las ecuaciones 24 y 25 (Miller & Jane, 2002), con lo cual se comprobó que en cada una de las curvas de calibración de Ni y Co, existe una correlación linealmente significativa entre la concentración de los metales y las respectivas absorbancias, ya que se obtuvieron valores de t_{cal} mayores a los t_c al 95% de confianza (ver tabla 6). Asegurando así, que los datos se distribuyen normalmente con una probabilidad máxima del 5% de cometer un error aleatorio (Duffau, y otros, 2010; Pasquel, 2015).

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad (24)$$

$$t_c = t_{n-2} \quad (25)$$

Finalmente se puede concluir que el intervalo de concentración satisface las condiciones de linealidad del método analítico, y que por tanto se puede estimar las concentraciones de Ni y Co de las muestras de ensayo por interpolación, a partir del rango de trabajo lineal evaluado.

4.1.2. Sensibilidad.

La sensibilidad para Ni y Co, corresponde a las pendientes de las respectivas curvas de calibración, presentadas en la tabla 6 simbolizadas con la letra (b). Las pendientes para Ni y Co presentan una mínima dispersión de los datos alrededor de la recta de regresión estimada, ya que los errores típicos estimados (Sy/x) son muy bajos.

4.1.3. Límites de detección y cuantificación.

Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para níquel y cobalto, se obtuvieron leyendo varias veces blancos de HCl al 15%, a las mismas condiciones en el equipo de absorción atómica que se analizaron las muestras de interés, los resultados se indican en la siguiente tabla.

Tabla 7: Datos para el cálculo de los LOD y LOQ para Ni y Co.

	Absorbancias para Ni	Absorbancias para Co
	8×10^3	4.4×10^2
	9×10^3	4.5×10^2
	9×10^3	4.4×10^2

	9×10^3	4.4×10^2
	9×10^3	4.5×10^2
Promedio	9×10^3	4.4×10^2
Desviación estándar	4.47×10^4	4.90×10^4
LOD	1.0×10^2	4.6×10^2
LOQ	1.3×10^2	4.9×10^2

De esta manera se tiene que medidas de absorbancia mayores o iguales a los respectivos límites de cuantificación (LOQ) son medidas cuantitativamente precisas y reportables.

4.2. EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS E INTERACCIONES DE LOS FACTORES MÁS INFLUYENTES EN LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co

Para evaluar los efectos e interacciones de los factores más influyentes, como ya se mencionó en la metodología, se utilizó el diseño factorial fraccionado 2^4 , el cual presenta 16 ejecuciones, los resultados junto con las condiciones de cada ejecución se indican en la tabla 8. En esta tabla se muestra la variable de respuesta en números decimales, los valores en decimales salen de dividir los respectivos promedios máxicos porcentuales de Ni y Co de las respectivas películas, el cálculo en general se presenta en el anexo 4.

Tabla 8: Resultados del diseño 2^4 con sus respectivas condiciones.

Número de placa	Proporción Ni-Co en el electrolito	Tiempo de electrodeposición (min)	Potencial celda vs Ag/AgCl (V)	Potencial bobina (V)	Relación másica porcentual
1	30/70	90	1.0	6.0	2.67
2	30/70	60	1.0	12.0	2.49
3	70/30	90	1.0	6.0	2.03
4	70/30	90	1.0	12.0	2.24
5	30/70	60	0.7	6.0	7.44
6	70/30	60	1.0	6.0	4.71
7	70/30	60	0.7	6.0	5.65
8	30/70	60	0.7	12.0	6.72
9	30/70	90	1.0	12.0	1.05
10	70/30	90	0.7	12.0	4.47
11	70/30	90	0.7	6.0	3.75
12	30/70	90	0.7	6.0	5.91
13	30/70	60	1.0	6.0	2.65
14	70/30	60	0.7	12.0	9.71
15	70/30	60	1.0	12.0	2.93
16	30/70	90	0.7	12.0	4.02

El análisis ANOVA que se indica en la tabla 9 y el diagrama de Pareto presentado en la gráfica 7, muestran que los factores B: tiempo de electrodeposición y C: potencial de la celda vs Ag/AgCl, son los que más influyen significativamente en la variabilidad de la relación másica porcentual Ni/Co en las películas electrodepositadas, con un nivel de confianza del 95.0%, dado

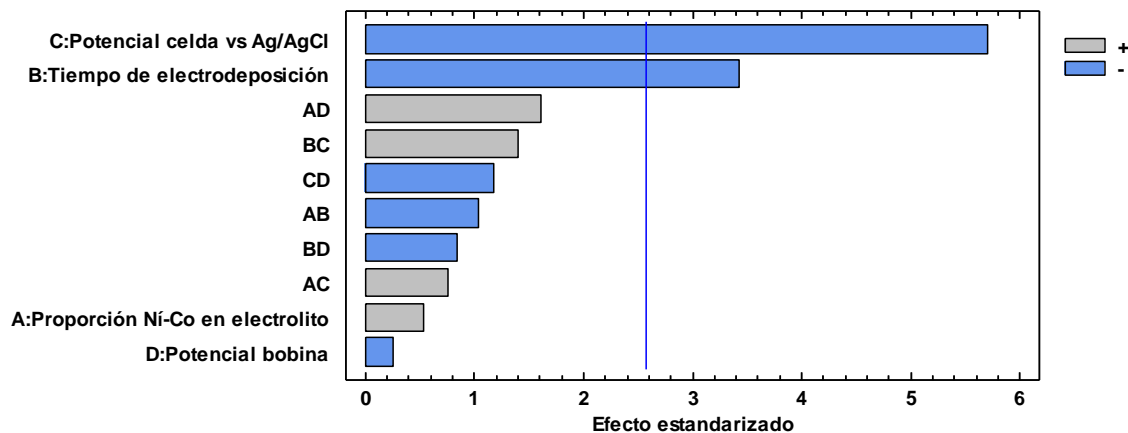
que su p-valor es menor que 0.05. De igual manera, se puede inferir que los otros factores y las interacciones no son significativamente influyentes.

Tabla 9: Resumen ANOVA para la relación Ni/Co en las placas.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A:Proporción Ni-Co en el electrolito	0.403225	1	0.403225	0.29	0.6131
B:Tiempo de electrodeposición	16.3216	1	16.3216	11.75	0.0187
C:Potencial celda vs Ag/AgCl	45.2256	1	45.2256	32.57	0.0023
D:Potencial bobina	0.087025	1	0.087025	0.06	0.8123
AB	1.47622	1	1.47622	1.06	0.3498
AC	0.7921	1	0.7921	0.57	0.4841
AD	3.61	1	3.61	2.60	0.1678
BC	2.70603	1	2.70603	1.95	0.2216
BD	0.990025	1	0.990025	0.71	0.4370
CD	1.9044	1	1.9044	1.37	0.2944
Error total	6.94365	5	1.38873		
Total (corr.)	80.4599	15			

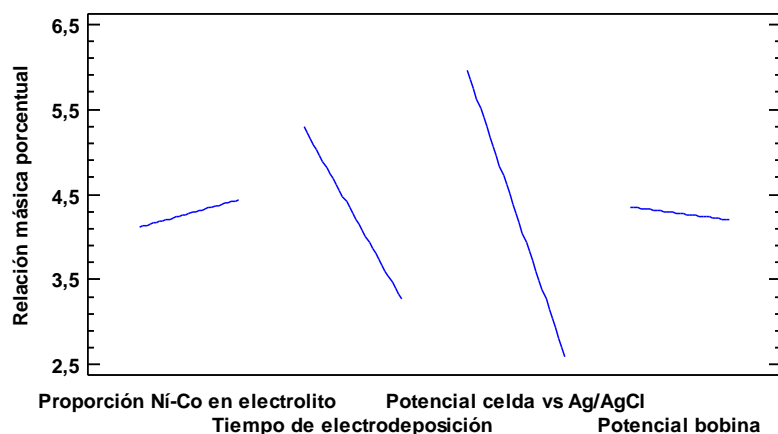
Para el diseño factorial corrido, el R^2 es igual a 91.37 % y R^2 ajustado es 74.11%. El estadístico presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores o variables independientes en estudio, explican en un alto porcentaje la variabilidad de las proporciones Ni/Co en las películas electrodepositadas. De esta manera, el efecto atribuible a factores no estudiados, ya sea que se hayan mantenido en un nivel fijo o que hayan tenido pequeñas variaciones, más el efecto de errores experimentales, son pequeños en comparación con el efecto de los factores estudiados.

En el diagrama de Pareto (ver gráfica 7), se observa consecutivamente los factores de mayor a menor significancia, aquellos que sobrepasan la línea vertical, representan variaciones significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.



Gráfica 7: Diagrama de Pareto para la relación másica porcentual Ni/Co en las películas.

El diagrama de Pareto confirma que los factores que más influye en la relación másica porcentual Ni/Co en las películas, son el tiempo de electrodeposición y el potencial de la celda vs Ag/AgCl, como ya se mencionó anteriormente. Para analizar mejor la influencia de estos factores principales y de los otros factores, se procede a analizar el gráfico de efectos principales.



Gráfica 8: Efectos principales para la relación másica porcentual Ni/Co en las películas.

Para analizar este gráfico hay que aclarar que lo que se pretende, es obtener relaciones másicas porcentuales Ni/Co entre 0.56 y 1.38 que representan las relaciones 58/42 y 36/64 respectivamente de Ni/Co, ya que como se ha mencionado, el electrodo con la película de níquel y cobalto presenta las mejores propiedades catalíticas de producción de hidrógeno en el rango de 42% a 64% de cobalto.

De manera general, se puede observar en el gráfico de efectos principales que las mayores pendientes (factores más influyentes), las presentan los factores tiempo de electrodeposición y potencial de celda, lo cual concuerda con el análisis ANOVA y el diagrama de Pareto anteriormente analizados. Analizando el factor proporción Ni-Co en el electrolito, se encuentra que a mayor proporción de níquel en la solución aumenta la proporción de níquel electrodepositada, esto tiene sentido pues el níquel y cobalto son átomos con propiedades químicas muy similares por ello es válido decir que a mayor cantidad de átomos de Ni en el seno

de la solución, mayor será la posibilidad de que se electrodeposite un átomo de Ni que uno de Co, similar a lo obtenido en Sun & Xu, (2015).

Con el factor tiempo de electrodeposición se observa que a mayor tiempo de electrodeposición la relación Ni/Co en la placa se vuelve más cercana a uno, lo que significa que las tasas de electrodeposición Ni-Co son comparables, esto puede deberse a que a mayor tiempo de electrodeposición los átomos de Co electrodepositados son más representativos en las películas Ni-Co, ya que las placas de acero inoxidable 316 L en su composición industrial vienen con pequeñas cantidades de níquel y a tiempos de electrodeposición altos las películas Ni-Co son lo suficientemente gruesas para que al realizar las extracciones con HCl 15% solo se extraiga el níquel de las películas más no de las placas de acero.

En el potencial de celda vs el electrodo de Ag/AgCl, se observa que a mayor potencial de celda, más equivalente es la electrodeposición de Ni y Co en las placas, lo que indica que al aplicarle una energía de 1 V vs el electrodo de referencia al sistema de electrodeposición, la reducción se mejora tanto para Ni como para Co. Por último analizando el factor potencial de la bobina; se puede decir que, a mayores potenciales aplicados a la bobina, la cantidad de átomos de Ni y Co electrodepositada es más equivalente, indicando que a potenciales altos en la bobina la agitación es más controlada y homogénea.

Según la tabla 7, se tiene que el experimento número 9, es el que mejores resultados ofrece, pues presenta una relación másica porcentual Ni/Co igual a 1.05 que está en el intervalo buscado (0.56 – 1.38), las condiciones a las cuales se obtiene este resultado son acordes al respectivo análisis de efectos principales.

4.3. OPTIMIZACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN Ni-Co SOBRE PLACAS DE ACERO INOXIDABLE 316 L

El diseño 2^4 arrojó los factores más influyentes de las electrodeposiciones Ni-Co, teniendo en cuenta estos factores se implementó un diseño factorial fraccionado 3^2 para optimizar las electrodeposiciones Ni-Co. El diseño de optimización tiene un total de 9 ejecuciones, los resultados o variable de respuesta junto con las condiciones de cada ejecución se indican en la siguiente tabla.

Tabla 10: Resultados del diseño 3^2 con sus respectivas condiciones.

Placas	Tiempo de electrodeposición (min).	Potencial celda vs Ag/AgCl (V).	Variable de respuesta %Co
1	60	1.05	40.41
2	120	1.05	66.87
3	90	0.80	47.91
4	60	1.30	54.55
5	60	0.80	38.67
6	120	1.30	66.25
7	120	0.80	58.05
8	90	1.05	55.48

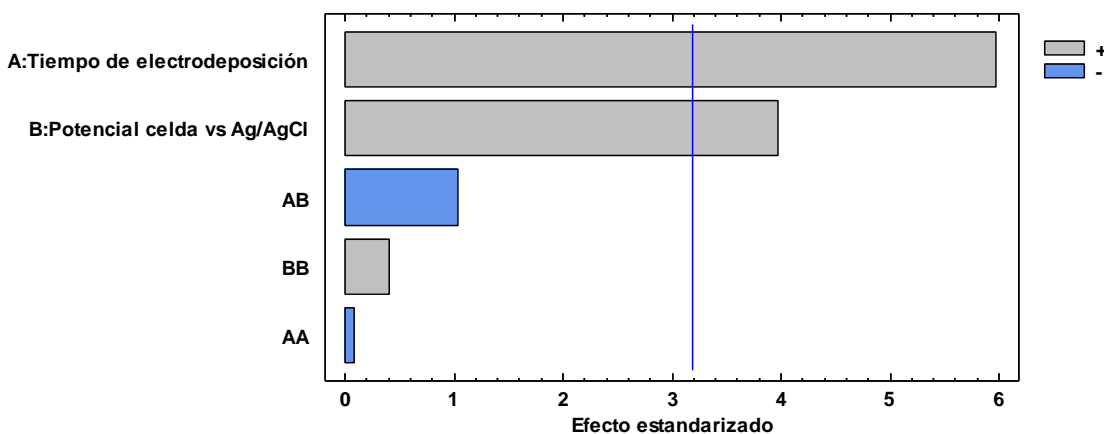
9	90	1.30	62.43
---	----	------	-------

Este diseño tiene como variable de respuesta el promedio másico porcentual de Co en las películas electrodepositadas, debido a que este promedio másico porcentual está directamente relacionado con el de Ni, ya que en las películas electrodepositadas solo estos dos elementos se encuentran en cantidades apreciables, como lo demuestra un análisis elemental realizado a las películas electrodepositadas ver anexo 7 y también por qué el electrodo con la película de níquel y cobalto presenta las mejores propiedades catalíticas de producción de hidrógeno en el rango de 42% a 64% en relación al cobalto.

Según el ANOVA presentado en la tabla 11 y el diagrama de Pareto de la gráfica 9, se encuentra que los factores A: tiempo de electrodeposición y B: potencial de celda vs Ag/AgCl, son los que influyen significativamente en la variabilidad de la relación másica porcentual de Co en las películas electrodepositadas, dado que su p-valor es menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. De igual manera, se puede inferir que las interacciones no influyen en el proceso y por lo tanto no son importantes para posteriores análisis.

Tabla 11: Análisis de Varianza para la variable de respuesta relación másica porcentual de Co en las películas electrodepositadas.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A:Tiempo de electrodeposición	537.139	1	537.139	35.63	0.0094
B:Potencial celda vs Ag/AgCl	238.518	1	238.518	15.82	0.0284
AA	0.0982722	1	0.0982722	0.01	0.9407
AB	16.0	1	16.0	1.06	0.3787
BB	2.54627	1	2.54627	0.17	0.7087
Error total	45.2265	3	15.0755		
Total (corr.)	839.528	8			



Gráfica 9: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta relación másica porcentual de Co en las películas electrodepositadas.

Para el diseño factorial corrido, el R^2 es igual a 94.61 % y el R^2 ajustado es 85.63 %. El estadístico R^2 ajustado presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores evaluados influyen en gran medida en la variable de respuesta y por tanto el efecto atribuible a factores no estudiados, ya sea que se hayan mantenido en un nivel fijo o que hayan tenido pequeñas variaciones, más el efecto de errores experimentales, son pequeños en comparación con el efecto de los factores estudiados.

Es válido aplicar un modelo de regresión a los datos experimentales con la finalidad de predecir el porcentaje másico de Co electrodepositado en las placas a diferentes valores de los factores estudiados. Para el diseño factorial fraccionado 3^2 , el modelo de regresión ajustado que describe el comportamiento de la electrodeposición de Co sobre cualquier punto está dado por:

$$\text{Relación másica de Co en películas} = -8.36609 + 0.639722 * A + 11.308 * B - 0.000246296 * A^2 - 0.266667 * AB + 18.0533 * B^2 \quad (26)$$

El modelo representado por la ecuación 26, ofrece la posibilidad de estimar las condiciones óptimas para lograr las relaciones másicas porcentuales de Co en las películas. De esta manera para electrodepositar películas con porcentajes de 42%, 53% y 64% en relación al Co, se requieren las siguientes condiciones experimentales.

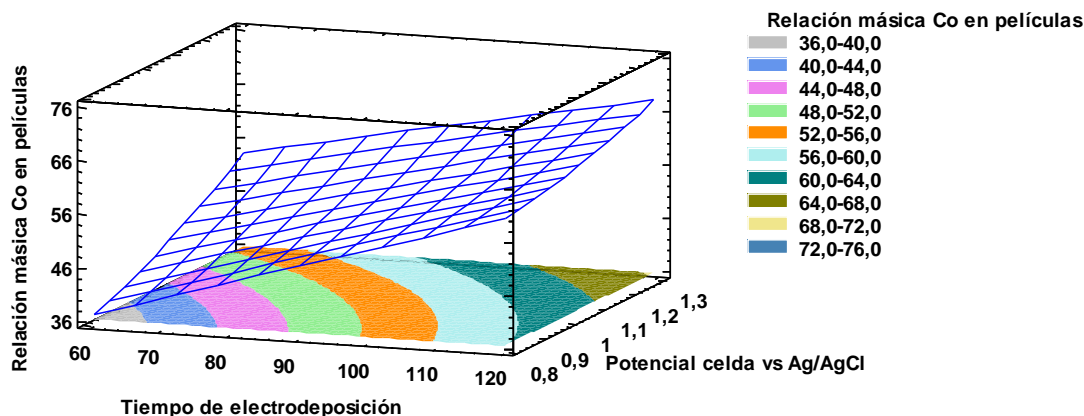
Tabla 12: Condiciones óptimas para lograr las relaciones másicas porcentuales de Co deseadas.

% Co	Tiempo óptimo de electrodeposición (min)	Potencial óptimo de celda vs Ag/AgCl (V)
42	64.68	0.93
53	86.91	1.06
64	119.91	1.10

Como ya se mencionó anteriormente el porcentaje de cobalto en las películas está directamente relacionado con el de Ni, debido a que solo estos dos elementos se encuentran de manera apreciable en las películas electrodepositadas, por ejemplo, las condiciones óptimas teóricas que predicen una electrodeposición de 42% en cobalto permiten lograr 58% en Ni, para de esta manera lograr la relación Ni/Co deseada de 58/42. También cabe mencionar que para electrodepositar los porcentajes deseados, hay que tener en cuenta los factores fijos con los que se trabajó, los cuales se deben seguir dejando fijos y utilizar los valores óptimos de los factores de la tabla 12, así para cada porcentaje de Co deseado, se debe trabajar con una solución 50% Ni y 50% en Co (1:1) y un potencial en la bobina de 12 V.

La gráfica 10, representa una visualización del modelo ajustado dado en la ecuación 26, esta representación es una superficie de respuesta sobre la región experimental que modela el

comportamiento de la variable de respuesta (relación másica porcentual de Co en las películas), el cual describe el comportamiento de los factores tiempo de electrodeposición – potencial de celda vs Ag/AgCl, sobre la variable de respuesta en la región experimental.



Gráfica 10: Superficie de respuesta estimada para tiempo de electrodeposición – potencial de celda vs Ag/AgCl.

Cada curva de nivel representa puntos y combinaciones de los dos factores en estudio, tiempo de electrodeposición – potencial de celda vs Ag/AgCl, donde el porcentaje de Co en las placas varía de acuerdo al nivel de cada factor.

4.3.1. Evaluación de la homogeneidad y el grosor de las películas.

Para analizar la homogeneidad de cada película Ni-Co, se estudió la composición másica de Ni y Co por separado, en los dos puntos de cada película, extraídos con el sistema especificado en el anexo 3, los resultados se indican a continuación:

Tabla 13: Estadísticos para análisis de homogeneidad respecto a Ni en películas Ni-Co.

Películas	mg de Ni en las películas				
	Punto 1	Punto 2	Promedio	Desviación estándar	DER (%)
1	0.00376	0.00391	0.00383	0.00011	2.9
2	0.00289	0.00305	0.00297	0.00011	3.8
3	0.00407	0.00391	0.00399	0.00011	2.8
4	0.00297	0.00273	0.00285	0.00017	5.9
5	0.00313	0.00297	0.00305	0.00011	3.7
6	0.00305	0.00320	0.00313	0.00011	3.6
7	0.00328	0.00352	0.00340	0.00017	4.9
8	0.00360	0.00344	0.00352	0.00011	3.2
9	0.00320	0.00336	0.00328	0.00011	3.4

Tabla 14: Estadísticos para análisis de homogeneidad respecto a Co en películas Ni-Co.

Películas	mg de Co en las películas				
	Punto 1	Punto 2	Promedio	Desviación estándar	DER (%)
1	0.00249	0.00271	0.00260	0.00015	5.8
2	0.00592	0.00606	0.00599	0.00010	1.7
3	0.00378	0.00356	0.00367	0.00015	4.1
4	0.00328	0.00356	0.00342	0.00020	5.9
5	0.00199	0.00185	0.00192	0.00010	5.3
6	0.00621	0.00606	0.00614	0.00010	1.6
7	0.00464	0.00478	0.00471	0.00010	2.1
8	0.00449	0.00428	0.00439	0.00015	3.5
9	0.00556	0.00535	0.00546	0.00015	2.8

De acuerdo a las tablas 13 y 14, se encuentra que en cada una de las películas el níquel y el cobalto se encuentran distribuidos de una manera uniforme ya que la desviación estándar relativa en cada caso es menor al 10%, lo cual indica que la variabilidad es mínima y por tanto se puede considerar a las medidas másicas de Ni y Co en los dos puntos de cada una de las películas como iguales, como también que la distribución de los electrodepósitos Ni-Co es homogénea en cada película.

El grosor de cada película se midió a través de perfilometría, los resultados se indican en la tabla 15, en cada una de las películas electrodepositadas se midió el grosor en dos áreas seleccionadas de tal forma que permitieron contrastar un área sin electrodepositar de otra electrodepositada y así calcular el grosor de las películas.

Tabla 15: Grosor de las películas medidas por perfilometría.

Películas	Grosos (µm)		Promedio	DER en películas (%)
	Área 1	Área 2		
1	5.55	5.43	5.49	1.5
2	5.56	5.89	5.73	4.1
3	5.96	5.36	5.66	7.5
4	5.89	5.45	5.67	5.5
5	5.21	5.53	5.37	4.2
6	5.82	5.67	5.75	1.8
7	5.56	5.76	5.66	2.5
8	5.55	5.45	5.50	1.3
9	5.44	5.54	5.49	1.3
DER entre películas (%)			2.3	

El grosor promedio de las películas oscila en el rango de (5-6) µm, como se puede notar en la anterior tabla. La DER calculada a partir de los grosores de cada película tiene valores menores al 10%, por lo cual se puede decir que la variabilidad en el grosor de cada película es muy similar y por tanto no es relevante. Analizando los grosores promedios de las películas se tiene

que la DER entre películas tiene un valor de 2.3%, indicando de esta manera que no hay variabilidad entre los grosores de las películas.

4.4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES Ni-Co EN LA CFIS.

Para encontrar la relación óptima Ni/Co que optimiza la producción de hidrógeno, se utilizó un diseño factorial fraccionado 3^2 , con tres niveles y dos factores, el potencial de celda y el porcentaje de cobalto en las películas Ni-Co, tomando como variable de respuesta la eficiencia energética de la producción de hidrógeno. Este diseño tiene un total de 9 ejecuciones, los resultados o variables de respuesta junto con los niveles y los factores utilizados en cada ejecución, se indican en la tabla 16; la obtención de la eficiencia energética porcentual se especifica en el anexo 7. En este diseño se tomó como factor o variable independiente, solo al porcentaje de cobalto debido a que este está directamente relacionado con el de Ni, ya que las películas electrodepositadas solo contienen cantidades apreciables de estos dos elementos, como lo demuestra un análisis elemental realizado en esta investigación ver anexo 8.

Tabla 16: Resultados del diseño 3^2 con sus respectivas condiciones.

Películas	Potencial celda	%Co en las películas Ni-Co	Eficiencia energética hidrógeno
1	12.00	64	20.09
2	7.00	53	42.47
3	2.00	53	121.64
4	12.00	42	21.86
5	2.00	64	113.62
6	7.00	42	40.19
7	2.00	42	120.36
8	7.00	64	38.18
9	12.00	53	23.59

Las eficiencias energéticas de la producción de hidrógeno a 2 V, son mayores a 100%, debido a que en estas condiciones hay ganancia energética, es decir, la energía en forma de calor que se obtendría al quemar el hidrógeno producido en esas condiciones es mayor a la energía que se está utilizando para generarlo.

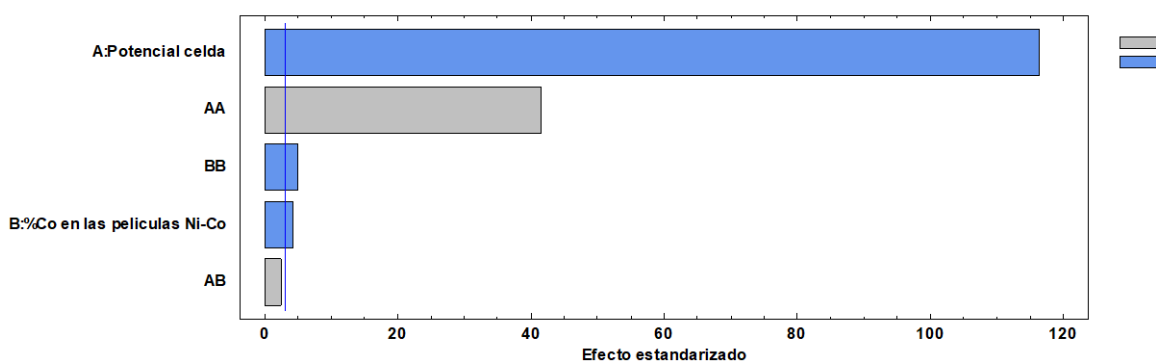
Según el ANOVA presentado en la tabla 17, se encuentra que los factores A: tiempo de electrodeposición, B: potencial de celda y las interacciones AA Y BB, son significativamente influyentes en la variabilidad de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno, dado que su p-valor es menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. De igual manera, se puede inferir la interacción AB no influye en el proceso.

Tabla 17: Análisis de Varianza para Eficiencia de hidrógeno.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Potencial celda	14024.4	1	14024.4	13510.61	0.0000

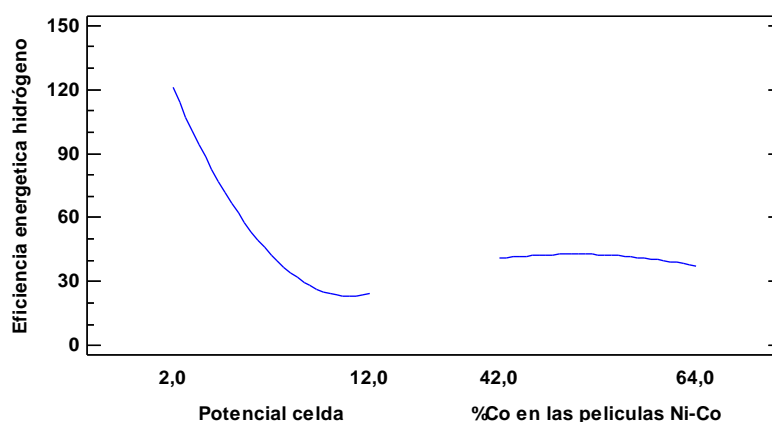
B:%Co en las películas Ni-Co	18.4451	1	18.4451	17.77	0.0244
AA	1789.62	1	1789.62	1724.0	0.0000
AB	6.17522	1	6.17522	5.95	0.0926
BB	24.7339	1	24.7339	23.83	0.0164
Error total	3.11409	3	1.03803		
Total (corr.)	15866.5	8			

En el diagrama de Pareto presentado en la gráfica 11, se puede observar los factores e interacciones más influyentes son aquellos que sobrepasan la línea vertical, los efectos de los factores e interacciones se ordenan de mayor a menor importancia, por tanto se tiene que el factor A: potencial de celda es el factor de mayor importancia en la variabilidad de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno.



Gráfica 11: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia energética de la producción de hidrógeno.

Para analizar la influencia de los factores principales (potencial de celda y porcentaje de Co en películas Ni-Co) en la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno, se procede a analizar el gráfico de efectos principales.



Gráfica 12: efectos principales para la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno.

Analizando el gráfico de efectos principales, se tiene que a menor potencial se obtiene una mayor eficiencia energética, debido a que a potenciales bajos en el cátodo se están reduciendo en su gran mayoría iones hidronio provenientes de la oxidación de la urea y no de otras moléculas, lo que significa que es más rentable oxidar a la urea para producir hidrógeno que a todas las moléculas como ocurre a potenciales altos.

Cuando en un gráfico de efectos principales se encuentran curvas, significa que los factores en estudio presentan valores óptimos definidos, de esta manera la curva del factor porcentaje de Co en películas Ni-Co en la gráfica de efectos principales indica valores óptimos definidos que optimizan la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno, para conocer los valores óptimos de los dos factores que maximizan la eficiencia energética se recurre a los modelos de regresión lineal.

Teniendo en cuenta que el diseño factorial corrido, el R^2 cuadrado es igual a 99.98 % y el R^2 ajustado es 99.95 %. El estadístico R^2 ajustado presenta un valor mayor a 70% indicando que los factores evaluados influyen en gran medida en la eficiencia energética de la producción de hidrógeno y por tanto el efecto atribuible a factores no estudiados, ya sea que se hayan mantenido en un nivel fijo o que hayan tenido pequeñas variaciones, más el efecto de errores experimentales, son pequeños en comparación con el efecto de los factores estudiados.

Es válido aplicar un modelo de regresión a los datos experimentales, con la finalidad de predecir la eficiencia energética de la producción de hidrógeno que se puede lograr a diferentes valores de los factores estudiados. Para el diseño factorial fraccionado 3^2 , el modelo de regresión ajustado que describe el comportamiento de la eficiencia energética de la producción de hidrógeno sobre cualquier punto está dado por:

$$\% \text{ eficiencia de la producción de hidrógeno} = 104.13 - 27.6181 * A + 2.76319 * B + 1.19653 * A^2 + 0.0225909 * AB - 0.0290634 * B^2 \quad (27)$$

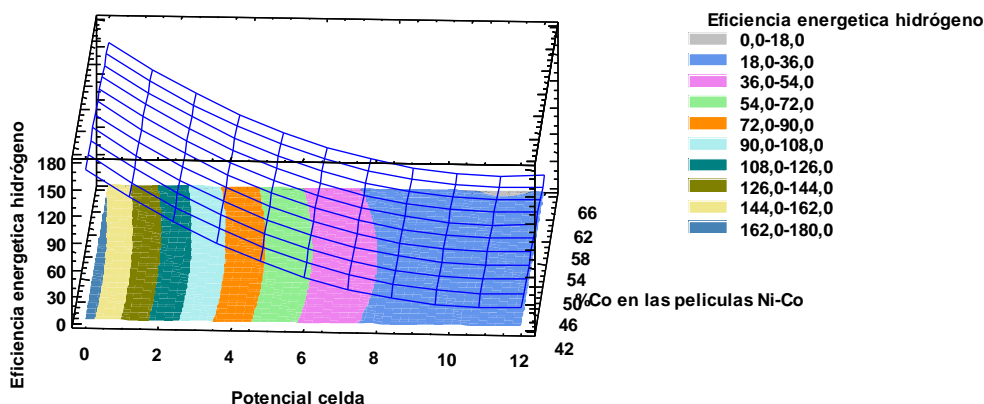
El modelo representado por la ecuación 27, ofrece la posibilidad de estimar las condiciones óptimas que maximizan la eficiencia energética de la producción de hidrógeno, de esta manera se requieren las siguientes condiciones experimentales.

Tabla 18: Condiciones óptimas para maximizar el porcentaje de producción de hidrógeno.

Factor	Óptimo
Potencial de celda	2.0
%Co en las películas Ni-Co	48.32

Utilizando estas condiciones óptimas se puede lograr una eficiencia energética porcentual de 121.52 %, este porcentaje indica que bajo estas condiciones se puede lograr ganancia energética; es decir, la energía en forma de calor que se obtendría al quemar el hidrógeno producido en esas condiciones es mayor a la energía que se necesitaría para generarlo.

La gráfica 13, representa una visualización del modelo ajustado dado en la ecuación 27. Ésta representación es una superficie de respuesta estimada sobre la región experimental que modela el comportamiento de la variable de respuesta (eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno), el cual describe el comportamiento de los factores potencial de celda y porcentaje de Co en las películas Ni-Co, sobre la variable de respuesta en la región experimental.



Gráfica 13: Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta eficiencia energética de la producción de hidrógeno.

Cada curva de nivel representa puntos y combinaciones de los dos factores en estudio, potencial de celda y porcentajes de cobalto en las películas Ni-Co, donde la eficiencia energética de la producción de hidrógeno varía de acuerdo al nivel de cada factor. Esta grafica de superficie de respuesta estimada representa de manera gráfica las condiciones óptimas que maximizan la eficiencia energética de la producción de hidrógeno, de esta forma potenciales bajos menores a 2 V y una relación de 51.68/48.32 (Ni/Co) son las que maximizan la eficiencia energética de la producción de hidrógeno utilizando la tecnología CFIS.

4.5. ENSAYOS DE LAS CFIS CON CATALIZADORES Y SIN CATALIZADORES

Obtenidas las condiciones óptimas que maximizan la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno utilizando la tecnología CFIS y catalizadores (2 V y relación 51.68/48.32 (Ni/Co)), se evaluó las CFIS con catalizadores y sin catalizadores los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 19: Eficiencia energética calculada en los dos tipos de celdas a partir de relación entre la energía del hidrógeno producido y la energía aplicada al sistema.

Experimento	Porcentaje de H ₂ (%)	Flujo de hidrógeno (L/s)	Presión (atm)	Temperatura ambiente (K)	Voltaje aplicado (V)	Corriente generada (A)	Energía producida por segundo (J/s)	Energía aplicada por segundo (J/s)	Eficiencia energética porcentual (%)
Con catalizador	95.5	5x10 ⁵	0.74	294.7	2	0.172	0.4149	0.344	120.60
Sin catalizador	92.0	4x10 ⁵	0.74	294.7	2	0.148	0.3096	0.296	104.58

En esta tabla se observa que las mayores eficiencias energéticas se logran implementando a la tecnología CFIS las relaciones óptimas de los catalizadores Ni-Co, pues como es bien sabido estos catalizadores aumentan la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación, trayendo consigo un aumento de la densidad de corriente y una disminución del sobrepotencial (Yan, Wang, & Botte, 2012; Boggs, King, & Botte, 2009), haciendo que la energía aplicada al sistema se consuma de una manera más eficiente.

En ambos experimentos se encuentra que la eficiencia porcentual es de mayor al 100%, indicando que hay ganancia energética y que las CFIS son naturalmente innovadoras, eficaces y económicas para la producción de hidrógeno utilizando orina humana, se debe que aclarar que la concentración y el flujo de hidrógeno reportados, corresponde a la lectura que marca a los 15 min de iniciado el proceso. La implementación de catalizadores Ni-Co a la tecnología CFIS trae consigo un aumento de 16.02% más de eficiencia energética en comparación a la tecnología CFIS sin catalizadores.

Las CFIS presentan la ventaja de poder utilizar la energía solar a través de paneles solares, siendo de esta manera una tecnología amigable con el medio ambiente, hay que considerar que cuando se implementa paneles solares como fuente generadora de energía es muy importante utilizar varias celdas y configurarlas de tal forma que los potenciales de celda no sean muy altos debido a que a potenciales altos el tiempo de vida del catalizador disminuye drásticamente y como ya se estudió las eficiencias energéticas no son tan buenas.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

Se obtuvo del análisis del diseño 2⁴ que los factores tiempo de electrodeposición y potencial de la celda vs Ag/AgCl, son los que más influyen significativamente en la variabilidad de la relación másica porcentual Ni/Co del procesos de electrodeposición, y por tanto deben tenerse en cuenta para optimizar las relaciones 58/42, 47/53 y 36/64 respectivamente de Ni/Co.

Para electrodepositar las relaciones Ni/Co deseadas 58/42, 47/53 y 36/64, hay que tener en cuenta los factores fijos; una solución 50% Ni y 50% en Co (1:1) y un potencial en la bobina de 12 V y utilizar los valores óptimos de los factores influyentes en el proceso de electrodeposición como lo son el tiempo de electrodeposición y potencial de la celda vs Ag/AgCl que son productos del diseño 3².

Se encontró que las películas electrodepositadas son homogéneas, pues en cada una de las películas el níquel y el cobalto se encuentran distribuidos de una manera uniforme ya que la desviación estándar relativa en cada caso es menor al 10%, de igual forma, los estudios realizados por perfilometría demostraron grosores de las películas entre (5-6) μm y DER menores al 10% indicando que los grosores en las películas son similares.

Como resultado de los análisis de los diseños experimentales se encontró que la proporción 51.68/48.32 (Ni/Co) con potenciales de celda del 2 V utilizando la tecnología CFIS son las condiciones óptimas que maximizan la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno, pues con estas condiciones se podría lograr una eficiencia 121.52%.

Las células de flujo iónico selectivo (CFIS) son innovadoras, eficaces y económicas en la producción de hidrógeno a partir de la orina humana. La implementación de catalizadores Ni-Co a la tecnología CFIS trae consigo un aumento de 16.02% más de eficiencia energética en comparación a la tecnología CFIS sin catalizadores, generando hidrógeno básicamente de manera gratuita ya que en el balance general de la producción de hidrógeno se obtiene eficiencias energéticas mayores al 100%, indicando ganancia energética.

La CFIS con catalizadores Ni-Co son un sistema fácilmente adaptable a células fotovoltaicas y por tanto se puede decir que es un sistema amigable con el medio ambiente y viable en términos económicos sin embargo se deben de configurar celdas de tal forma que los potenciales de celdas no perjudiquen el tiempo de vida de los catalizadores Ni-Co, pues a potenciales altos se limita el tiempo de vida del catalizador y se obtienen malas eficiencias energéticas.

5.2. RECOMENDACIONES

Estudiar más a fondo el sistema innovador para la agitación homogénea de cationes, teniendo en cuenta los campos eléctricos y magnéticos que participan en el proceso de agitación.

Uno de los inconvenientes de implementar los catalizadores Ni-Co a la tecnología CFIS es el tiempo de vida del catalizador, por tanto, se recomienda realizar estudios enfocados en aumentar

el tiempo de vida del catalizador, aumentando la resistencia al envenenamiento sin perjudicar su actividad catalítica.

Estudiar la estabilidad del electrodo anódico utilizando catalizadores Ni-Co, teniendo en cuenta los potenciales de celda y la densidad de corriente.

Estudiar la efectividad de las células de flujo iónico selectivo en la degradación de la materia orgánica presentes en las aguas residuales domésticas.

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 “CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON Ni Y Co DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE LA ORINA HUMANA PARA PRODUCIR HIDRÓGENO EN UNA CÉLULA DE FLUJO IÓNICO SELECTIVO”.
- Se ha redactado un artículo científico titulado “Hydrogen production from the oxidation of human excretion products” el cuál ha sido PUBLICADO por la revista científica Journal of Scientific and Engineering Research, ISSN: 2394-2630, CODEN (USA): JSERBR.
- Se ha redactado un artículo científico titulado “Degradation of organic matter in waters applying Selective Ionic Flow Cells (SIFC) to produce gaseous hydrogen” el cuál está siendo revisado por la revista científica Journal of the Brazilian Chemical Society, ISSN: 1678-4790.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ang, H., Wang, H., Li, B., Zong, Y., Wang, X., & Yan, Q. (2016). 3D hierarchical porous Mo₂C for efficient hydrogen evolution. *Small*, 2859-2865.
- Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, 32.
- Calvachi, J. (2015). *Implementación de la Norma NTC-ISO/IEC 17025 y Validación Parcial de Tres Parámetros de Análisis en Aguas en la Empresa "Laboratorios del Valle"*. Pasto: Universidad de Nariño.
- Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 34(40), 11094-11111.
- Domínguez, M. O., Avilés, A. C., Sánchez, Y. M., & Sánchez, F. L. (2018). Capacidad calorífica. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior de Cd Sahagún*, 5-9.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., & Soto, M. (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. *Santiago de Chile: Departamento de salud ambiental*, 34-66.
- Fayaz, H., Saidur, R., Razali, N., Anuar, F., Saleman, A. R., & Islam, M. R. (2012). An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(16), 5511-5528.
- Han, S., & Shin, H. (2004). Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. *Advances in Biohydrogen*, 29. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.001>.
- Hao, J. N., & Yan, B. (2016). Simultaneous determination of indoor ammonia pollution and its biological metabolite in the human body with a recyclable nanocrystalline lanthanide-functionalized MOF. *Nanoscale*, 2881-2886.
- Hortal, M. A., & Barrera, A. L. (2012). *El Hidrogeno: Fundamento de un futuro equilibrado* (2 ed., Vol. 2). Santos chile: Ediciones Díaz de Santos.
- King, R. L., & Botte, G. (2011). Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *Journal of Power Sources*, 22(196), 9579-9584.
- Lan, R., & Tao, S. (2011). Preparation of nano-sized nickel as anode catalyst for direct urea and urine fuel cells. *Journal of Power Sources*, 11(196), 5021-5026.

- Lavorante, M. J., Munaro, R., Franco, J. L., & Sa, A. (2011). Estudio de la influencia de la microestructura superficial del acero inoxidable 316L para ser utilizado como material de electrodo para electrolizadores bipolares alcalinos en la producción de hidrógeno. *Hyfusen*, 10.
- Lozada, C. J. (2017). *Colombia Patente n° NC2017/0012602*.
- Lozada, C. J., Casanova, V. C., & Arturo, P. D. (2017). Electronic Monitoring System for Hydrogen Produced from the Oxidation of Human. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 2, 52–57.
- Lozada, C. J., Delacruz, R. C., & Cueltan, s. J. (2018). Hydrogen Production from the Oxidation of Human Excretion Products. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 1(5), 79-86.
- Lupi, C., Dell, A., & Pasquali, M. (2009). Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International journal of hydrogen energy*, 5(34), 2101-2106.
- Macpherson, G. (2004). *Black's student medical dictionary*. Texas: A & C Black (Publishers) Limited.
- Michałowski, T. (2010). The generalized approach to electrolytic systems. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1(40), 2-16.
- Miller, J., & Jane, C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*, (Vol. 2). Paris: Pearson Educación.
- Muthuraman, G., & Moon, I. (2016). Sustainable generation of a homogeneous Ni (I) catalyst in the cathodic compartment of a divided flow electrolytic cell for the degradation of gaseous carbon tetrachloride by electroscrubbing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(4), 1364-1372.
- Opitz, A. K., Nanning, A., Rameshan, C., Rameshan, R., Blume, R., Hävecker, M., & Klötzer, B. (2015). Enhancing Electrochemical Water-Splitting Kinetics by Polarization-Driven Formation of Near-Surface Iron: An In Situ XPS Study on Perovskite-Type Electrodes. *Angewandte Chemie International*, 9(54), 2628-2632.
- Pasquel, J. (2015). *Validación del Método de Análisis Para la Cuantificación de Carbono Organico Disuelto en Aguas Marinas por Combustión Catalítica con Detección Mediante Infrarojo no Dispersivo (IRND)*. Pasto: Universidad de Nariño.

- Pérez Ruiz, O., & Villegas Sáez, A. (21 de septiembre de 2017). El calor de combustión. *Energia y calor*, pág. 12. Obtenido de <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia20/HTML/articulo06.htm>
- Phan, D. T., Shaegh, S. M., Yang, C., & Nguyen, N. T. (2016). Sample concentration in a microfluidic paper-based analytical device using ion concentration polarization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 735-740.
- Prin, J. L., Hernández, G., & Gáscue, B. R. (2010). Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales: El microscopio electrónico de barrido (MEB). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1(11), 26-42.
- Rodríguez, S. (2012). Validación de un método analítico para la determinación de boro en muestras foliares de *Citrus reticulata*. *Revista Tumbaga*, 1-7.
- 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*, 1216-1224.
- Rossmeisl, J., Qu, Z. W., Zhu, H., Kroes, G. J., & Nørskov, J. K. (2007). Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1-2(607), 83-89.
- Saxena, N., & Bhargava, R. (2017). A Review on Air Pollution, Polluting Agents and its Possible Effects in 21 st Century. *Advances in BioResearch*, 8.
- Singh, D. (2009). *Analysis of urea electrolysis for generation of hydrogen*. Ohio University: Doctoral dissertation.
- Singh, S., Jain, S., Venkateswaran, P. S., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K., & Goel, S. (2015). Hydrogen: a sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*(51), 623-633.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica*. Brooks Cole: LIMUSA.
- Stock, S., Almer, J., & Birkedal, H. (2016). Tomografía por difracción de rayos X de materiales policristalinos: presente y futuro. *En Developments in X-Ray Tomography X*, 9967, 99670.
- Sun, S., & Xu, Z. J. (2015). Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel–cobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes. *Electrochimica Acta*(165), 56-66.

- Tian, W., Li, S., Du, N., Chen, S., & Wu, Q. (2015). Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel. *Corrosion Science*(93), 242-255.
- Vedharathinam, V., & Botte, G. (2012). Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*(81), 292-300.
- Vidotti, M., Silva, M. R., Salvador, R. P., Torresi, S. C., & Dall'Antonia, L. H. (2008). Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 11(53), 4030-4034.
- Yan, W., Wang, D., & Botte, G. (2012). Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta*(61), 25-30.
- Zuo, C., Huang, L., Zhang, M., Chen, Q., & Asundi, A. (2016). Temporal phase unwrapping algorithms for fringe projection profilometry: A comparative review. *Optics and Lasers in Engineering*(85), 84-103.

ANEXOS

ANEXO 1: Sistema de pulimiento de placas de acero inoxidable 316 L.

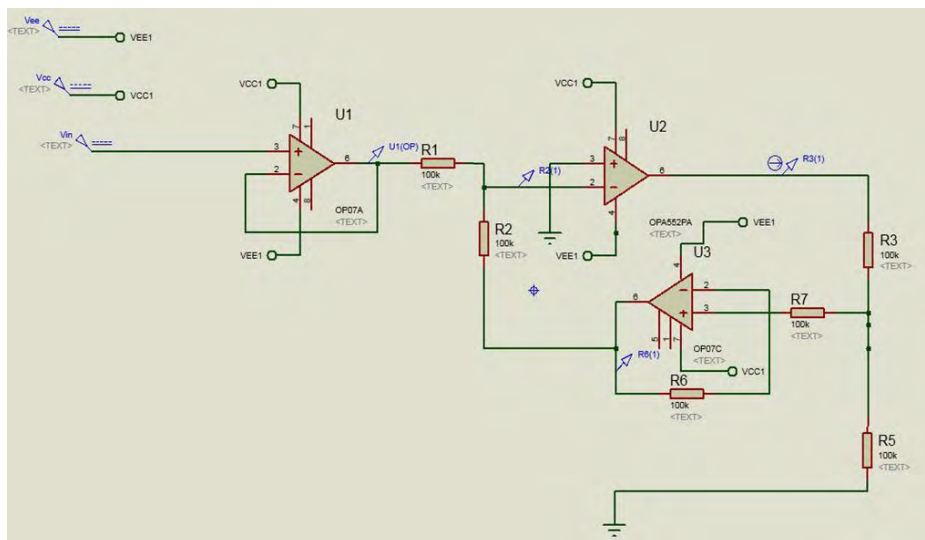
El sistema de pulimiento consiste en una base que sujeta las placas de acero y una pulidora leco VP 160 modelo 801-702-900, en la cual se colocan las lijas calibres 100, 200 400 y 1500.



Gráfica 14: Sistema de pulimiento de placas de acero inoxidable 316 L.

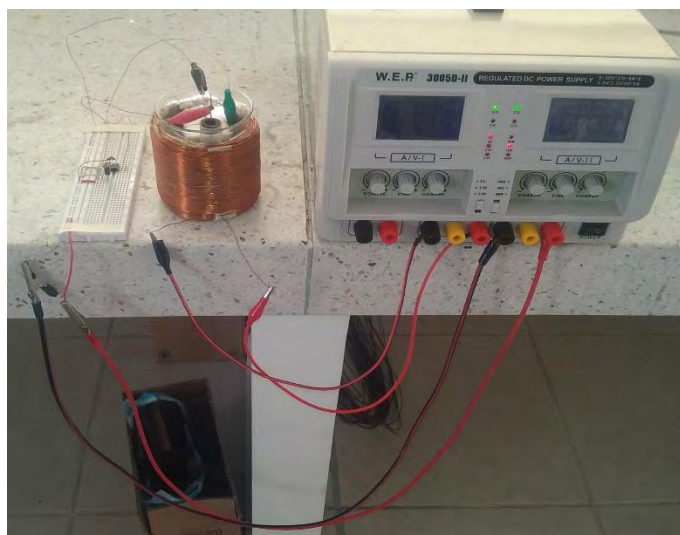
ANEXO 2: Sistema de electrodeposición Ni-Co.

El sistema de electrodeposición consiste de un sistema de agitación de cationes que lo compone una bobina y una fuente de poder y un sistema de tres electrodos. Para el montaje del sistema de tres electrodos hubo la necesidad de construir un circuito básico de un Potenciostato, este circuito consta principalmente de amplificadores operacionales que optimizan la generación de voltaje y limita la corriente referencia OP07CPE4, y otro tipo de amplificadores operacionales que optimiza la corriente y limita el voltaje referencia OPA552PA, el circuito implementado se indica en la siguiente gráfica.



Gráfica 15: circuito básico de un Potenciostato.

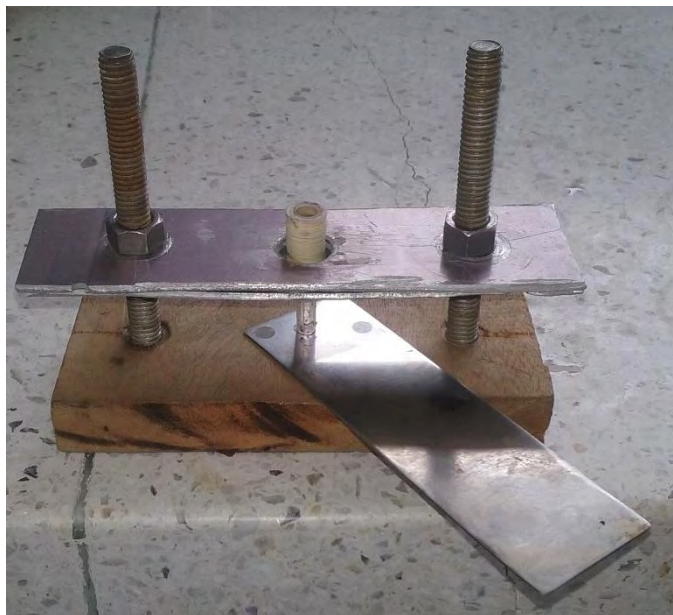
El sistema general utilizado para las electrodeposiciones Ni-Co se indica en la siguiente gráfica:



Gráfica 16: Sistema general de electrodeposición Ni-Co.

ANEXO 3: Sistema de extracción de películas Ni-Co en áreas determinadas.

El sistema consta de una prensa y un tubo extractor en donde se agrega la solución de HCl al 15%, es un sistema muy sencillo pero que permite extraer áreas circularmente precisas, el montaje se indica en la siguiente gráfica.



Gráfica 17: Sistema de extracción de películas Ni-Co en áreas determinadas.

ANEXO 4: Cálculo de la relación másica porcentual Ni/Co del diseño 2⁴.

El espectrofotómetro de absorción atómica arrojó los respectivos valores de absorbancias Ni y Co medidos en dos puntos representativos de cada película electrodepositada, utilizando el valor promedio de estas absorbancias y con ayuda de las ecuaciones de las rectas de regresión, por interpolación se calculó la concentración (ppm) de Ni y Co. Determinadas las diferentes concentraciones y teniendo en cuenta el volumen que se utilizó en cada caso (2 mL) se encontró las relaciones másicas porcentuales de estos dos metales, los valores se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 20: Valores utilizados en el cálculo de las relaciones másicas porcentuales Ni/Co.

Peli- culas	Absorbancias Ni			Ni (ppm)	Ni (mg)	Absorbancias Co			Co (ppm)	Co (mg)	Porcentaje Ni	Porcentaje Co	Relación (Ni/Co)
	Punto 1	Punto 2	Promedio			Punto 1	Punto 2	Promedio					
1	0.041	0.042	0.042	1.228	0.00246	0.057	0.059	0.058	0.461	0.00092	72.72	27.28	2.67
2	0.035	0.037	0.036	1.012	0.00202	0.055	0.058	0.057	0.407	0.00081	71.31	28.69	2.49
3	0.036	0.034	0.035	0.972	0.00194	0.057	0.060	0.059	0.479	0.00096	67.02	32.98	2.03
4	0.036	0.035	0.036	0.992	0.00198	0.058	0.057	0.058	0.443	0.00089	69.14	30.86	2.24
5	0.068	0.066	0.067	2.232	0.00446	0.054	0.053	0.054	0.300	0.00060	88.15	11.85	7.44
6	0.049	0.052	0.051	1.583	0.00317	0.053	0.056	0.055	0.336	0.00067	82.50	17.50	4.71
7	0.059	0.063	0.061	1.996	0.00399	0.054	0.056	0.055	0.354	0.00071	84.95	15.05	5.65
8	0.061	0.062	0.062	2.016	0.00403	0.055	0.052	0.054	0.300	0.00060	87.05	12.95	6.72
9	0.033	0.033	0.033	0.894	0.00179	0.068	0.070	0.069	0.854	0.00171	51.15	48.85	1.05
10	0.052	0.053	0.053	1.661	0.00332	0.055	0.056	0.056	0.371	0.00074	81.73	18.27	4.47
11	0.043	0.045	0.044	1.327	0.00265	0.055	0.055	0.055	0.354	0.00071	78.96	21.04	3.75
12	0.050	0.050	0.050	1.563	0.00313	0.054	0.051	0.053	0.264	0.00053	85.54	14.46	5.91
13	0.047	0.050	0.049	1.504	0.00301	0.060	0.062	0.061	0.568	0.00114	72.59	27.41	2.65
14	0.075	0.076	0.076	2.567	0.00513	0.054	0.051	0.053	0.264	0.00053	90.67	9.33	9.71
15	0.052	0.053	0.053	1.661	0.00332	0.060	0.062	0.061	0.568	0.00114	74.53	25.47	2.93
16	0.057	0.054	0.056	1.780	0.00356	0.057	0.058	0.058	0.443	0.00089	80.07	19.93	4.02

ANEXO 5: Cálculo de la relación másica porcentual de Co en las películas del diseño 3².

Los cálculos son muy similares a los realizados en el anexo 4, a partir de los promedios de las absorbancias Ni-Co y ecuaciones de las rectas de regresión se determinó la concentración (ppm), teniendo en cuenta el volumen utilizado (2 mL) se calcula el porcentaje másico porcentual de Co en las películas, en la siguiente tabla se presentan los respectivos valores.

Tabla 21: Valores utilizados en el cálculo de la relación másica porcentual de Co en las películas del diseño 3².

Peli- culas	Absorbancias Ni			Ni (ppm)	Ni (mg)	Absorbancias Co			Co ppm	Co mg	Porcentaje Ni	porcentaje Co
	Punto 1	Punto 2	Promedio			Punto 1	Punto 2	Promedio				
1	0.058	0.060	0.059	1.917	0.00383	0.080	0.083	0.082	1.300	0.00260	59.59	40.41
2	0.047	0.049	0.048	1.484	0.00297	0.128	0.130	0.129	2.996	0.00599	33.13	66.87
3	0.062	0.060	0.061	1.996	0.00399	0.098	0.095	0.097	1.836	0.00367	52.09	47.91
4	0.048	0.045	0.047	1.425	0.00285	0.091	0.095	0.093	1.711	0.00342	45.45	54.55
5	0.050	0.048	0.049	1.524	0.00305	0.073	0.071	0.072	0.961	0.00192	61.33	38.67
6	0.049	0.051	0.050	1.563	0.00313	0.132	0.130	0.131	3.068	0.00614	33.75	66.25
7	0.052	0.055	0.054	1.701	0.00340	0.110	0.112	0.111	2.354	0.00471	41.95	58.05
8	0.056	0.054	0.055	1.760	0.00352	0.108	0.105	0.107	2.193	0.00439	44.52	55.48
9	0.051	0.053	0.052	1.642	0.00328	0.123	0.120	0.122	2.729	0.00546	37.57	62.43

ANEXO 6: Valores numéricos utilizados para la construcción de las curvas de Ni y Co.

Tabla 22: Valores numéricos para la construcción de curvas de calibración Ni y Co.

ppm Ni	Absorbancia Ni	ppm Co	Absorbancia Co
0	0.009	0	0.044
0.1	0.012	0.5	0.058
0.5	0.024	1	0.072
1	0.038	2	0.100
2	0.061	2.5	0.113
3	0.085	3	0.127
4	0.111	3.5	0.147
5	0.138		

ANEXO 7: Valores para el cálculo de la eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno.

La eficiencia energética porcentual de la producción de hidrógeno se calculó a partir de la relación entre el poder calorífico del hidrógeno obtenido y la energía consumida en su obtención, los experimentos se realizaron a una temperatura de 294.7 K y 0.74 atm de presión.

Tabla 23: Eficiencias energéticas a partir de relación entre la energía del hidrógeno producido y la energía aplicada al sistema del diseño 3².

Experi- mentos	%Co en las películas	Porcentaje de H ₂ (%)	Flujo de hidrógeno (L/s)	Energía producida por segundo (J/s)	Voltaje aplicado (V)	Corriente necesaria (A)	Energía aplicada por segundo (J/s)	Eficiencia energética porcentual (%)
1	64	94	0.00013	1.1282	12	0.468	5.62	20.09
2	53	91.5	0.00007	0.6303	7	0.212	1.48	42.47
3	53	88.5	0.00004	0.3747	2	0.154	0.31	121.64
4	42	92	0.00014	1.2171	12	0.464	5.57	21.86
5	64	88	0.00004	0.3545	2	0.156	0.31	113.62
6	42	90.5	0.00007	0.6021	7	0.214	1.50	40.19
7	42	88	0.00004	0.3659	2	0.152	0.30	120.36
8	64	90	0.00007	0.5853	7	0.219	1.53	38.18
9	53	95.5	0.00015	1.3080	12	0.462	5.54	23.59

ANEXO 8: Análisis elemental realizado a las películas electrodepositadas.

Este análisis elemental se realizó a una película electrodepositada en un espectrofotómetro de absorción atómica, los elementos analizados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 24: Resultados del análisis elemental realizado a una película electrodepositada.

Elementos analizados	Absorbancias
Ni	0.058
Co	0.080
Fe	0.007
Zn	0.002
Mn	0.002
Pb	0.005
Sn	0.007
Si	0.008
P	0.004
S	0.008
Mo	0.001

Como se puede observar en la anterior tabla los únicos elementos significativos en los electrodeósitos son el Ni y el Co.