



**CONACYT**  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN  
ELECTROQUÍMICA**



**“INTEGRACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO  
DE PLACAS PARALELAS PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIPOCLORITO DE SODIO”**

TESIS PRESENTADA POR:  
**I.BQ. MATEO PÉREZ RUIZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**JULIO, 2017**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.BQ. Mateo Pérez Ruiz**

DIRIGIDA POR:

**Dr. Germán Orozco Gamboa**

## SINODALES

Presidente

---

Firma

Secretario

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma

Vocal

---

Firma



*c i d e t e q*

**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:**

**Dr. Germán Orozco Gamboa**

## ABSTRACT

---

---

The chlor-alkali industry is one of the largest electrochemical operations in the world and the main process occurs by the electrolysis of solutions of sodium chloride. The main products are simultaneously generated chlorine gas and sodium hydroxide, these being essential intermediate in the chemical industry for several products that are used in water treatment. In the particular case of this thesis is a study of the electrolysis cell for the in-site generation of hypochlorite of sodium and hydrogen. This electrochemical reactor cell called parallel plates (REPP), this led to the spatial arrangement of the anode and cathode electrodes that are flat and that are separated by an electrolyte with high electrical conductivity, allowing the present work will focus on improving the cathode to increase the efficiency of the REPP. The evaluation of nafion and phosphomolybdic acid, and study the diffusion of ferrous and ferric cations, describing how these coefficients were determined for the diffusion of anionic species of iron. On the other hand, it assessed the performance of platinum as electrocatalyst when phosphomolybdic acid to the formulation of the electrode but in this case was used to methanol as a molecule of study. However, something important that could not be left to one side was to conduct a study of the hydrodynamic behavior, as well as the study of the efficiency for the production of sodium hypochlorite with the cathode improved through the agglomerates of nafion/phosphomolybdic acid/Carbon Vulcan-Platinum.

## RESUMEN

---

La industria de cloro-álcali es una de las mayores operaciones electroquímicas en el mundo y el proceso principal ocurre por la electrólisis de disoluciones de cloruro de sodio. Los principales productos generados de forma simultánea son el cloro gaseoso y el hidróxido de sodio, siendo estos intermedios indispensables en la industria química para varios productos que se usan en tratamientos de aguas. En el caso particular de esta tesis se estudió una celda de electrólisis para la generación *in situ* de hipoclorito de sodio e hidrógeno. Dicha celda denominada reactor electroquímico de placas paralelas (REPP), esto derivado a la disposición espacial de los electrodos ánodo y cátodo que además son planos y que están separados por un electrólito con alta conductividad eléctrica, permitiendo que el presente trabajo se enfocara a mejorar el cátodo para aumentar la eficiencia del REPP. Por tal motivo se trabajó en el desarrollo de materiales y en la evaluación del aglomerado de nafion y ácido fosfomolibdico, y se estudio la difusión de los cationes ferroso y férrico, describiéndose también como se determinaron dichos coeficientes de difusión de las especies anionicas de hierro. Por otro lado se evaluó el rendimiento del platino como electrocatalizador cuando se introduce ácido fosfomolibdico a la formulación del electrodo pero en este caso se utilizó al metanol como molécula de estudio. Sin embargo, algo importante que no se podía dejar a un lado fue realizar un estudio del comportamiento hidrodinámico, así como el estudio de la eficiencia para la producción de hipoclorito de sodio con el cátodo mejorado a través de los aglomerados de nafion/ácido fosfomolibdico/Carbon Vulcan-Platino.

## *Dedicatorias*

*A Dios porque es la parte espiritual que te da la serenidad y confianza para conseguir lo que te propones.*

*A mi esposa Maggy por ser parte fundamental en mi vida y apoyarme en todo momento para alcanzar este objetivo.*

*A mis hijas Darcy, Xareni y Eymi porque dejé de pasar tiempo con ellas, pero cada vez que las veía con sus emociones me alentaron para seguir adelante.*

*A Rosy y Maritxel porque también les toco apoyarme con mucho cariño durante toda esta etapa.*

*A toda mi familia por siempre estar ahí, con un consejo y animándome a seguir adelante.*

## *Agradecimientos:*

*Al Dr. Germán por apoyarme incondicionalmente para lograr este objetivo compartiéndome un poco de su gran conocimiento.*

*Al CIDETEQ por brindarme la oportunidad de formar parte de una gran institucion que cuenta con grandes investigadores que aportan lo mejor de si para formar a las personas en el área electroquímica.*

*Al CONACYT porque parte fundamental para alcanzar esta meta es apoyo brindado por el consejo a través de sus programas de becas.*

*A José Guadalupe y a Jesús Alberto por ser mis compañeros de equipo y porque siempre me apoyaron cuando fue necesario.*

## ÍNDICE

CAPITULO I. Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema a resolver.....	1
1.2 Motivación.....	3
1.3 Hipótesis.....	4
1.4 Objetivo general.....	4
1.5 Metas específicas del proyecto.....	5
1.6 Referencias.....	6
CAPÍTULO II. Determinación de los coeficientes de difusión de las especies de hierro en electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion- ácido fosfomolibdico.....	7
2.1 Fundamento.....	8
2.1.1 Polioxometalatos .....	8
2.1.2 Nafion .....	9
2.2 Motivación.....	9
2.2. Experimentación .....	10
2.2.1. Materiales y reactivos .....	10
2.2.2. Preparación de electrodos.....	10
2.3 Discusión y Resultados.....	11
2.3.1 Estudio de la difusión de los iones Fe (III)/ Fe (II) en electrodos recubiertos.....	11
2.4. Conclusiones preliminares .....	18
2.5. Referencias.....	19
CAPÍTULO III. Determinación de los coeficientes de difusión de los aniones ferricianuro y ferrocianuro en electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion- ácido fosfomolibdico.....	22
3.1 Fundamento.....	23
3.1.1 Par redox Ferrocianuro/Ferricianuro.....	23
3.2 Motivación.....	24
3.3. Experimentación .....	24
3.3.1. Materiales y reactivos .....	24
3.3.2 Caracterización electroquímica.....	25
3.3.3. Caracterización física y química .....	25
3.4 Discusión y Resultados.....	25
3.4.1 Estudio de la difusión de ferricianuro-ferrocianuro en electrodos recubiertos	25
3.4.2 Estudio electroquímico del ácido fosfomolibdico lixiviado. ....	34



3.5 Conclusiones preliminares .....	36
3.6 Referencias.....	36
CAPITULO IV. Evaluación de películas de nafion y ácido fosfomolibdico por electrooxidación de metanol.....	40
4.1 Fundamento.....	41
4.1.1 Electrooxidación del metanol.....	41
4.2 Motivación.....	42
4.3 Experimentación .....	42
4.3.1 Materiales y Reactivos.....	42
4.3.2. Preparación de películas .....	43
4.3.4 Mediciones.....	43
4.4 Discusión y Resultados.....	44
4.4.1 Propiedades electroquímicas de la capa de electrocatalítica de nafion/platino/ácido-fosfomolibdico/carbon-vulcan. ....	46
4.5. Conclusiones preliminares .....	48
4.5 Referencias.....	49
CAPÍTULO V. Integración del reactor electroquímico de placas paralelas para la producción de hipoclorito de sodio.....	51
5.1 Fundamento.....	51
5.1.1 Fenómenos de transporte involucrados en los reactores electroquímicos. ...	52
5.2. Experimentación .....	53
5.2.1 Materiales y equipo.....	53
5.2.2 Determinación de los tiempos de residencia .....	56
5.2.3 Medición automática del flujo por procesamiento de imágenes.....	57
5.2.4 Evaluación del ajuste del modelo matemático de pulso instantáneo .....	59
5.2.5 Producción de hipoclorito de sodio.....	60
5.3. Resultados .....	61
5.3.1 Determinación de los tiempos de residencia (RTD) utilizando sulfato de cobre como trazador.....	61
5.3.2. Determinación de los tiempos de residencia (RTD) utilizando colorante como trazador. ....	64
5.3.3 Comparación entre métodos para determinar las curvas de tiempos de residencia (RTD).....	68
5.3.4 Producción de hipoclorito de sodio.....	69
5.4 Conclusiones preliminares .....	75

5.5 Referencias.....	76
Capítulo VI. Conclusiones Generales.....	77
Apéndice 1. Par quinona-hidroquinona .....	80
Apendice 2. Zonas de predominio de las especies de hierro. ....	82
Apendice 3. Determinación de hipoclorito (NMX-AA-124-SCFI). ....	83

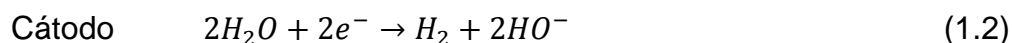
## CAPITULO I. Introducción.

### 1.1 Planteamiento del problema a resolver.

La industria de cloro-álcali es una de las mayores operaciones electroquímicas en el mundo y el proceso principal ocurre por la electrólisis de disoluciones de cloruro de sodio. Los principales productos generados de forma simultánea son el cloro gaseoso y el hidróxido de sodio, siendo estos intermedios indispensables en la industria química para varios productos que se usan en tratamientos de aguas [1]. Sin embargo, el transporte de cloro gaseoso es altamente peligroso, produciéndose por esta razón una preocupación de seguridad. El cloro gaseoso puede ser generado en una celda de electrólisis en lugar de uso y evitando su traslado, es decir, se produce en condiciones seguras. Cabe mencionar que la razón principal para purificar el agua es para mantener la salud de la población y uno de los métodos más eficientes para desinfectar el agua es el uso de hipoclorito de sodio, el cual puede ser generado a partir de reacciones químicas del cloro gaseoso. En el mismo proceso, también se genera hidrógeno que podría ser utilizado potencialmente en una pila de combustible [2].

El hidrógeno gaseoso puede ser producido en un electrolizador, es decir, se puede utilizar una celda electroquímica que contiene una membrana y de esta manera separar el gas de otros productos de la electrólisis. Con frecuencia los electrodializadores están dispuestos por el apilamiento de celdas que se componen de electrodos en formas de placas planas y membranas también planas. Estos elementos se separan con marcos que se componen de un sello de apriete y redes de plástico, donde fluye el electrólito. Las redes se denominan comúnmente espaciadores e intentan distribuir el flujo homogéneamente en el campo de flujo. Houghton et al., [3] revisó la literatura de celdas de placas paralelas publicada hasta 1974 y comentó que una práctica común era colocar obstrucciones hidrodinámicas en la corriente de líquido que fluye, para aumentar las tasas de transferencia de masa de los reactivos. Estas observaciones son aún válidas, pero en las nuevas celdas se busca la distancia entre electrodos tienda a cero. Es importante mencionar que los espaciadores de tipo red tienen dos funciones esenciales: 1) en primer lugar, mantienen separadas las hojas de los electrodos adyacentes de manera que se forma un canal de alimentación; 2) en segundo lugar, favorecer la mezcla entre el seno del fluido y la interfase del fluido con la superficie del electrodo [4].

Durante la electrólisis de la salmuera de NaCl ocurren las reacciones (1.1) y (1.2), es decir, el cloro gaseoso se genera en el ánodo y el hidrógeno se produce en el cátodo [1].



El cloro liberado en el ánodo sigue una reacción química rápida, generando ácido hipocloroso, cloruro y protones según la reacción (1.3).



El ácido hipocloroso de la reacción (1.3) alcanza el equilibrio y entonces ocurren las reacciones (1.4) y (1.5), cuyo producto es hipoclorito de sodio.



En el caso particular de esta tesis se estudió una celda de electrólisis para la generación *in situ* de hipoclorito de sodio e hidrógeno. Debido a que a la celda se le aplica energía eléctrica para producir sustancias, la podemos llamar simplemente reactor. Además dado que los electrodos son planos podemos denominarlo reactor electroquímico de placas paralelas (REPP). Este reactor está compuesto de tres elementos principales: 1) electrodo que opera como ánodo, 2) electrodo que opera como cátodo y entre ellos 3) un electrólito con alta conductividad eléctrica.

El electrólito usado fue una salmuera de cloruro de sodio caracterizado anteriormente en el equipo de trabajo [2]. El reactor utilizó un ánodo desarrollado en el CIDETEQ, cuya formulación está bajo secreto industrial. El electrodo industrial preparado en el CIDETEQ se espera tenga un rendimiento como el reportado por O'Brien [1], es decir, que la corriente de intercambio de la reacción de producción de cloro gaseoso (1.1) este en el rango de  $1.25 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$  a  $1.65 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ . De esta manera el presente trabajo se puede enfocar a mejorar el cátodo para aumentar la eficiencia del REPP.

El desarrollo de materiales para el cátodo se presenta en el capítulo II. Además se realiza la evaluación del aglomerado de nafion y ácido fosfomolibdico, mediante un estudio de la difusión de los cationes ferroso y férrico. En el capítulo III se describe como se determinaron los coeficientes de difusión de las especies anónicas de hierro. El estudio la difusión de un anión en una membrana selectiva a cationes es altamente novedoso, debido a que no se esperaba observar alta migración de estos aniones, es decir, nafion es una membrana donde se esperaría inicialmente la migración de cationes y no de especies anónicas de hierro. En el capítulo III se propone que realmente estos aniones pueden migrar como grandes moléculas solvatadas para evitar la repulsión

electrostática. Esto implica que la porosidad es tan grande que la repulsión de los grupos sulfónicos y los aniones de hierro no afectan la difusión de éstos últimos. En el capítulo IV, la reacción de una molécula de mecanismo conocido se utilizó para evaluar el rendimiento del platino como electrocatalizador. Esta evaluación se realizó cuando se introduce ácido fosfomolibdico a la formulación del electrodo. Es importante señalar que no se cuantifica el aumento del rendimiento del electrocatalizador en la zona electrocatalítica de hidrógeno, ya que los picos de ácido fosfomolibdico y los de formación de hidrógeno se convolucionan. Por lo anterior, se tuvo que utilizar el metanol como molécula de estudio en la evaluación del rendimiento del electrodo sin y con ácido fosfomolibdico. Una vez caracterizados los materiales en electrodos de área de  $1 \text{ cm}^2$ , se procedió, en el capítulo V, a realizar un estudio del comportamiento hidrodinámico del reactor con electrodos de área  $172 \text{ cm}^2$ , además se estudió su eficiencia para la producción de hipoclorito de sodio con el cátodo usando materiales caracterizados en capítulos anteriores.

## **1.2 Motivación.**

El cloro se utiliza en los procesos de tratamiento de agua y aguas residuales tanto como un desinfectante y un agente oxidante. El cloro se puede aplicar como cloro gaseoso que se disuelve en agua, hipoclorito de sodio líquido o hipoclorito de calcio sólido. Las tres formas de aplicación de cloro son equivalentes químicamente debido al rápido equilibrio entre cada una de las formas cuando se inyectan en el agua, sin embargo, la administración de cloro gaseoso resulta complicado por cuestiones de seguridad, por lo que, el uso de hipoclorito de sodio como agente desinfectante toma importancia. En el grupo de trabajo se ha desarrollado, [2,4] un reactor electroquímico de placas paralelas para la producción de hipoclorito de sodio, el cual usa un electrodo de acero inoxidable como cátodo y como ánodo un electrodo tipo DSA, cuya formulación pertenece al CIDETQ. Considerando, que la reacción catódica es la formación de hidrógeno gaseoso, el rendimiento del reactor estará limitado por este electrodo debido a que la corriente de intercambio de esta reacción sobre acero inoxidable es de  $1.9 \times 10^{-7} \text{ Acm}^2$  [5]. Por lo anterior, se ha planteado mejorar la eficiencia del reactor a través de la modificación del electrodo usado como cátodo. Es importante también determinar la hidrodinámica del reactor para poder realizar el estudio de este en condiciones de operación, donde el electrodo no se vea afectado por la hidrodinámica.

### **1.3 Hipótesis.**

Suponemos que los electrodos de un reactor electroquímico de placas paralelas, usados para la producción de hidrógeno, mejoraran su rendimiento cuando el electrocatalizador (platino) es preparado como parte de un aglomerado que contiene ácido fosfomolibdico. Esta suposición se basa en resultados preliminares donde se observa que este ácido permite un mayor rendimiento de los electrodos en un área de  $1 \text{ cm}^2$  [6]. Sin embargo, es necesario obtener más evidencia para poder explicar este aumento de rendimiento. Una consecuencia de que se cumpla nuestra hipótesis central, es que se aumentará la producción de hipoclorito de sodio a partir de una disolución de cloruro de sodio. Lo anterior, se debe a una suposición dependiente, la cual es que el electrodo que limita el rendimiento del reactor es el cátodo de acero inoxidable, que es donde ocurre el desprendimiento de hidrógeno. Por lo tanto, al introducir un mejor electrocatalizador con un área optimizada (una mayor área electroactiva), se obtendrá un mayor rendimiento. Esta suposición tiene implícita a su vez el postulado de que el proceso está determinado por la eficiencia de los electrocatalizadores y no por transporte de masa.

### **1.4 Objetivo general.**

El objetivo del grupo de trabajo que se desarrolla a través de varias investigaciones y tesis es el siguiente:

- Desarrollar la tecnología de reactores electroquímicos eficientes para la producción de sustancias químicas de alto valor agregado.

El desarrollo de la tecnología de reactores electroquímicos consta de tres fases que son: 1) el desarrollo de materiales; 2) la ingeniería de las celdas con membranas y sin ellas y 3) la integración de la celda con sus elementos periféricos para la producción de sustancias químicas.

La presente tesis contiene tres conjuntos de esfuerzos descritos en los siguientes capítulos de estas tres fases de desarrollo. En capítulos II a IV se centran en el desarrollo de materiales para el reactor y capítulo V contiene esfuerzos para verificar la ingeniería de la celda e integrarla con otros componentes, lo que permite evaluarla en condiciones de operación.

## 1.5 Metas específicas del proyecto

Una primera etapa del desarrollo de la tecnología de reactores electroquímicos de membrana fue evaluar reactores configurados con placas paralelas y materiales derivados de nafion y ácido fosfomolibdico. Por lo anterior este trabajo de tesis tuvo las siguientes metas específicas que se esperaban alcanzar en los dos años de trabajo:

- Se estudiaron los aglomerados nafion-ácido fosfomolibdico en electrodos de 1 cm<sup>2</sup>, a través del comportamiento difusional de moléculas sondas (iones ferroso/férrico y el par redox ferrocianuro/ ferricianuro).
- Se evaluó el rendimiento de electrocatalizador carbon vulcan-platino en electrodos de 1 cm<sup>2</sup>, cuando se introduce ácido fosfomolibdico, utilizando al metanol como molécula de mecanismo conocido.
- Se verificó del comportamiento hidrodinámico tipo flujo pistón o función pulso instantáneo del reactor electroquímico de placas paralelas con el uso de espaciadores.
- Se comparó la producción de hipoclorito de sodio en un reactor que utiliza un electrodo tipo DSA como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo, con otro reactor, el cual utiliza un electrodo tipo DSA como ánodo y en el cátodo acero inoxidable recubierto con los aglomerados (material compuesto) desarrollados en etapas anteriores.

## 1.6 Referencias.

- [1] Thomas F. O'Brien, Tilak V. Bommaraju, Fumio Hine; *Handbook of Chlor-Alkali Technology*, Volume I: Fundamentals, Chapter 4, , Editor Springer Science & Business Media, 2007, Páginas 111-120
- [2] Rodriguez, J. L.; Beltran, E. D.; Meas, Y.; Ortega, R., *Development of a Photovoltaic Hydrogen and Hypochlorite Generator*. Queretaro, México: Journal of New Materials for Electrochemical Systems 13, 245-251 (2010)
- [3] Houghton RW, Kuhn AT. Mass-transport problems and some design concepts of electrochemical reactors. J Appl Electrochem 4 (1974) 173–90.
- [4] Ulises Miguel López-García, Pablo Esau Hidalgo, Juan Carlos Olvera, Federico Castañeda, Hugo Ruiz, German Orozco, The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor. Queretaro, México: Fuel 110 (2013) 162–170.
- [5] Alexei Davydov, Konstantin V. Rybalka, Louiza A. Beketaeva, George R. Engelhardt, Palitha Jayaweera, Digby D. Macdonald; The kinetics of hydrogen evolution and oxygen reduction on Alloy 22; Corrosion Science 47 (2005) 195–215
- [6] Fuentes Quezada, Eduardo. Tesis: Desarrollo de Materiales para Pilas de Combustible de Metanol. Cideteq, México,; 2013. Maestria en Electroquímica.



## CAPÍTULO II. Determinación de los coeficientes de difusión de las especies de hierro en electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion- ácido fosfomolibdico.

### Resumen.

El objetivo de este estudio fue determinar el coeficiente de difusión de especies de hierro en electrodos de carbon vítreo desnudo (Glassy Carbon Electrode, GCE, por sus siglas en inglés), en electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion (nafion-GCE) y electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion- ácido fosfomolibdico (nafion-PMo<sub>12</sub>-GCE). Los valores del coeficiente de difusión se determinaron mediante voltametría cíclica a varias velocidades de barrido y utilizando la ecuación de Randles-Sevcik. Se observaron picos del par redox  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  en electrodos de carbon vítreo recubiertos y no recubiertos. En el nafion-GCE, el coeficiente de difusión de  $FeSO_4^+$  ( $9.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) fue similar al coeficiente de difusión de  $FeHSO_4^+$  ( $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), pero ambos son un orden de magnitud inferior al coeficiente de difusión encontrado para GCE. Sin embargo, en nafion-PMo<sub>12</sub>-GCE los coeficientes de difusión fueron del mismo orden de magnitud que en el GCE. Para ser exactos, los coeficientes fueron  $4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para  $FeSO_4^+$  y  $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para  $FeHSO_4^+$ .

## 2.1 Fundamento.

### 2.1.1 Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POM's) son compuestos orgánicos que se dividen en dos grandes grupos, homopolioxometalatos y los heteropolíácidos, los primeros contienen en su estructura únicamente un metal de transición unido a varios oxígenos (metal-oxígeno), mientras que los segundos, como su nombre lo indica, contienen uno o más elementos del bloque *p* o *d* como “heteroátomos” localizados en sitios estructuralmente bien definidos. Por dar un ejemplo de estos compuestos tenemos el  $[\text{TaO}_{19}]^{8-}$  o  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  y el  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  o  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ , respectivamente. Como lo indica el sufijo del polioxometalato, estos compuestos casi siempre están cargados negativamente, aunque su densidad de carga puede variar dependiendo su composición elemental y su estructura molecular [1].

Los POM's además de poseer una estructura primaria bien definida son únicos por su versatilidad topológica y electrónica, ya que manifiestan reacciones de transferencia multi-electrónicas paso a paso (por los orbitales *4d* que estos poseen), una alta conductividad protónica y una buena estabilidad en la mayoría de sus estados redox, además de mostrar una cinética de transferencia electrónica rápida [1].

Los polioxometalatos están constituidos principalmente por octaedros  $\text{MO}_6$ , donde M simboliza a diferentes metales de transición, sin embargo, en algunos casos se observan pentaedros  $\text{MO}_5$  y tetraedros  $\text{MO}_4$ . En particular, la estructura tipo anión- Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  es semi-esférica con un diámetro de aproximadamente 12 Å y ésta se encuentra formando conjuntos como los mostrados en la Figura 2.1 [1].

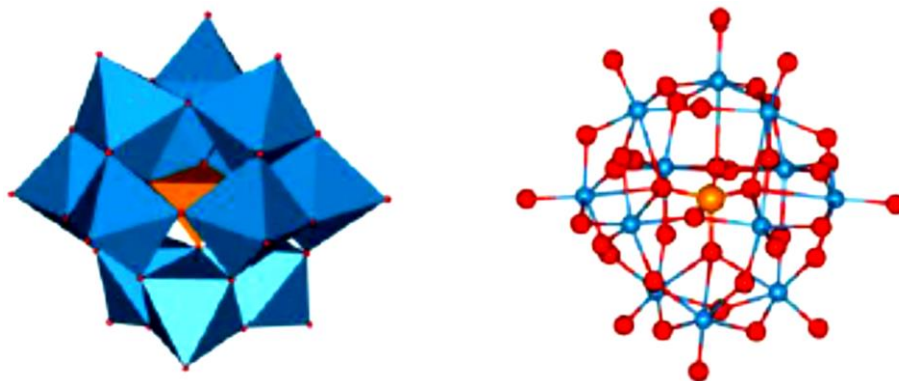


Figura 2.1. Estructura tipo  $\alpha$ -Keggin, en su presentación poliédrica (izquierda) y atómica (derecha) [2].

### 2.1.2 Nafion

La membrana de nafion es un polímero perflurosulfonado desarrollada por DuPont, es muy estable en medios básicos y ácidos, puede soportar temperaturas de hasta 235°C, tiene una buena resistencia mecánica y bajo ciertas condiciones de hidratación presenta una alta conductividad protónica [3]. La estructura del Nafion se muestra esquemáticamente en la Figura 2.2.

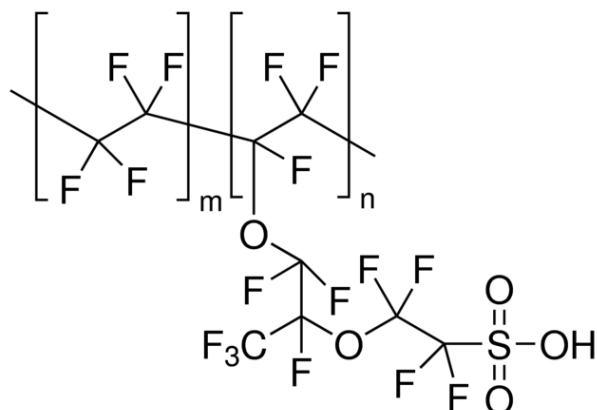


Figura 2.2. Composición de la membrana Nafion (Sigma-Aldrich)

El Nafion está compuesto por el polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) que le proporciona resistencia mecánica; y a lo largo de esta estructura se desprenden cadenas de doble éter terminadas en grupos sulfónicos (SO<sub>3</sub>H) [3].

El Nafion es una membrana que requiere un proceso de activación mediante el cual se fija un ion H<sup>+</sup> al final de las cadenas de doble éter, la introducción de este defecto protónico permite la conducción de carga positiva a través de la membrana. Existen algunas diferencias entre los procesos de activación reportados, principalmente en el tiempo y la concentración de las disoluciones usadas, pero en general todos los métodos involucran el tratamiento de la membrana en medio ácido para la incorporación de iones H<sup>+</sup>. Además del Nafion se han desarrollado otras membranas conductoras de protones como la Flemion producida por Ashai Glass y Aciplex-S desarrollada por Ashai Chemical, pero hoy en día el Nafion de DuPont está considerada la mejor por su mayor conductividad protónica, buena estabilidad química y resistencia mecánica [3].

### 2.2 Motivación

Los polioxometalatos han recibido interés en el campo de los electrodos recubiertos químicamente debido a las propiedades electrocatalíticas especiales [4]. El ácido fosfomolibdico es uno de los polioxometalatos más abundantes y, en consecuencia, esta sustancia es buen candidato para los electrodos recubiertos. Sin embargo, las aplicaciones prácticas dependen de la inmovilización exitosa de estos polioxometalatos

[5]. Las zeolitas podrían proporcionar una matriz adecuada para los polioxometalatos de carga elevada. Por lo tanto, se puede esperar que el electrodo recubierto con aglomerado de nafion-zeolita-ácido fosfomolibdico puede ser utilizado como sensor electroquímico, sin embargo, en este trabajo de tesis se espera que sea utilizado como capa del electrocatalizador que se pueda depositar sobre un electrodo plano, el cual formará parte de un reactor. Este capítulo es un paso en esa dirección y la determinación de coeficientes de difusión de especies de hierro, puede ser útil para la caracterización de estas películas.

La porosidad de las películas de nafion- ácido fosfomolibdico puede determinarse estudiando la difusión de las moléculas sondas (especies de hierro) a través de estas películas. En consecuencia, los coeficientes de difusión de cationes de hierro en las películas nafion- ácido fosfomolibdico fueron medidas en este capítulo.

## **2.2. Experimentación**

### **2.2.1. Materiales y reactivos**

Todos los reactivos fueron de grado analítico adquiridos de fuentes comerciales y se usaron sin purificación adicional, el ácido sulfúrico (98.08%) de J.T. Baker, Nafion® 5% etanol por ElectroChem, gas de N<sub>2</sub> de alta pureza fue adquirido por Infra Praxiar México, ácido fosfomolibdico líquido (PMo<sub>12</sub>) Sigma-Aldrich 100%. El platino disperso sobre carbon vulcan Pt 20%w (Pt/C) fue proveído por E-Tek (USA).

### **2.2.2. Preparación de electrodos**

El electrodo de trabajo fue recubierto homogéneamente sobre su superficie con una tinta. Esta tinta se preparó como sigue: 10 µL de disolución de PMo<sub>12</sub> usando como disolvente alcohol etílico de concentración de 2.2 mM, se mezclaron con 10 µL de nafion. Posteriormente se depositaron 5 µL de la mezcla (tinta) sobre la superficie del electrodo. El disolvente (alcohol etílico) se evaporó permitiendo que la tinta se secase, formándose una película sobre la superficie del electrodo de trabajo.

La caracterización electroquímica del electrodo de carbon vítreo con y sin recubrimiento se realizó en el electrolito de soporte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M), se burbujeó gas N<sub>2</sub> durante 20 minutos antes del experimento. La caracterización electroquímica de los electrodos se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos con un volumen de 25 mL. El potenciostato fue un modelo BioLogic VSP controlado por el software de EC-Lab®.

## 2.3 Discusión y Resultados

### 2.3.1 Estudio de la difusión de los iones Fe (III)/ Fe (II) en electrodos recubiertos.

Los electrodos de carbon vítreo desnudo (GCE), carbon vítreo recubiertos con nafion (nafion-GCE) y carbon vítreo recubiertos con nafion-ácido fosfomolibdico (nafion-PMo<sub>12</sub>-GCE) fueron estudiados en medio sulfato ferroso-ácido sulfúrico a través de voltamperometría cíclica.

La figura 2.3 muestra los voltamogramas experimentales del GCE en medio sulfato férrico-ácido sulfúrico. El potencial de medio pico del par redox de quinona-hidroquinona (ver Anexo 1) aparece a 0,60 V vs HNE, que está cerca del potencial de 0,69 V vs HNE, que se calcula mediante la ecuación de Nernst para las especies solubles quinona e hidroquinona [6]. Estos picos se caracterizan extensamente en la literatura [7-10]. Además, se observó un par de picos relacionados con el redox de Fe (III) / Fe (II). Los diagramas de zonas de predominio y los diagramas de Pourbaix [11-12] indican que la especie química predominante para Fe (III) en este medio es  $FeSO_4^+$ . Además, los diagramas predijeron la reacción electroquímica (2.1) a pH 0 para el par redox  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  (ver Anexo 2). En consecuencia, los picos anódicos y catódicos en los voltamogramas se relacionaron con esta reacción (2.1).

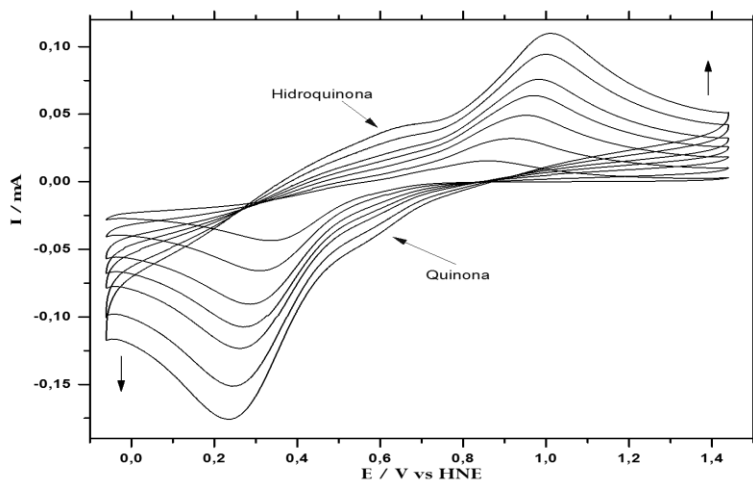


Figura 2.3. Voltamograma de GCE obtenido en  $Fe_2(SO_4)_3$  10 mM y  $H_2SO_4$  1M a diferentes velocidades de barrido 10, 25, 50, 75, 100, 150 y a 200  $mVs^{-1}$ . La intensidad de los picos anódico y catódico incrementa con la velocidad de barrido.

Los picos del par redox  $FeSO_4^+/FeHSO_4^+$  se observaron en cada tipo de electrodo y los potenciales máximos experimentales se enumeran en la Tabla 2.1. Estos potenciales cambian gradualmente con la velocidad de barrido. El pico anódico y el pico catódico se ven afectados por la naturaleza del material de la película delgada. Precisando, el voltamograma de los complejos de hierro en las películas de nafion-GCE son diferentes de las señales voltamétricas en las películas GCE y nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE. Langmaier [13] propuso que el nafi3n introduce un factor estérico, que disminuye la tasa de transferencia de electrones en estos electrodos en comparación con los no recubiertos. Por otro lado, Eloul [14] comenta que la solubilidad de una especie electroactiva dentro de una película afecta su respuesta electroquímica, en comparación con la disolución electrolítica. Además, la película de nafi3n permitió la preconcentración de complejos catiónicos de Fe (II) y Fe (III) en la interfase nafi3n/electrodo y consecuentemente la presencia de esta película mejora la reversibilidad de las señales voltamétricas de oxidación  $FeHSO_4^+$  y reducción  $FeSO_4^+$  [15]. Es importante mencionar que las reacciones de los complejos de hierro proceden de un mecanismo de esfera interna, que implica una fuerte interacción entre los complejos y la superficie del electrodo [16]. El electrodo era el mismo para todos los voltamogramas; en consecuencia, podría asumir que la reacción de hierro procede sobre la misma superficie y que las diferencias observadas pueden ser asignadas a la preconcentración de complejos catiónicos y su proceso de difusión a través de la película con y sin ácido fosfomolibdico.

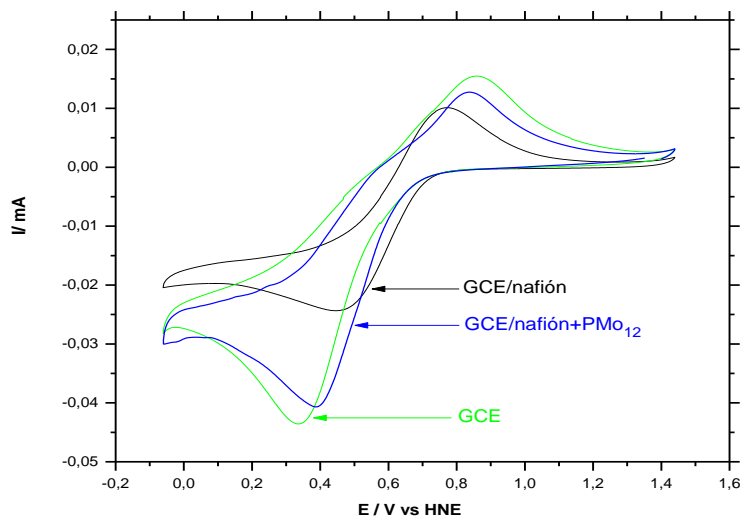


Figura 2.4. Voltamograma de GCE, nafi3n-GCE y nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE en Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 mM y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1M a 10 mVs<sup>-1</sup> de velocidad de barrido.

Tabla 2.1. Potenciales de pico del par redox  $FeSO_4^+/FeHSO_4^+$  determinada por voltametría cíclica. La disolución fue  $Fe_2(SO_4)_3$  10 mM en  $H_2SO_4$  1M.  $E_f$  es el potencial formal de potencial de medio pico.

Velocidad de barrido (mVs <sup>-1</sup> )	$E_p$ , anódico <b>V</b>	$E_p$ , catódico	$E_f$
Electrodo de carbon vítreo desnudo			
10	0.86	0.34	0.60
25	0.92	0.32	0.62
50	0.95	0.29	0.62
75	0.97	0.27	0.62
100	0.98	0.26	0.62
150	0.99	0.25	0.62
200	1.01	0.24	0.63
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion.			
10	0.77	0.47	0.62
25	0.82	0.46	0.63
50	0.82	0.46	0.64
75	0.84	0.46	0.65
100	0.86	0.46	0.66
150	0.86	0.46	0.66
200	0.87	0.44	0.66
Electrodo de carbon vítreo recubierto de nafion- ácido fosfomolibdico			
10	0.83	0.39	0.61
50	0.95	0.29	0.62
100	0.94	0.31	0.63
150	0.96	0.30	0.63
200	0.98	0.29	0.64

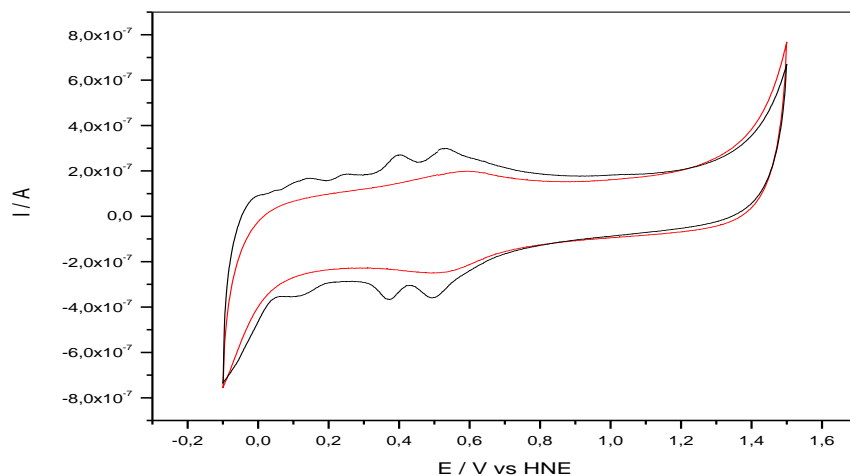


Figura 2.5. Voltamograma de GCE (—) y nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE (—) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, velocidad de barrido 10 mVs<sup>-1</sup>.

En la Figura. 2.4 la corriente de pico nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE incluye la contribuci3n tanto del 3cido fosfomol3bdico como del electrodo de carbon. Para esclarecer la corriente debido al polioxometalato se presentan en la Figura 2.5, donde se comparan los voltamogramas de GCE y nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE en disoluci3n 3cida. Los picos correspondientes al par redox quinona-hidroquinona aparecen en 0.65 V vs HNE y 0.55 V vs HNE en el GCE. La contribuci3n de estas especies superficiales a la corriente es constante y peque1a. La Figura 2.5 muestra varios picos para nafi3n-PMo<sub>12</sub>-GCE, que generalmente se atribuyen a los pares redox del 3cido fosfomol3bdico de acuerdo con la siguiente reacci3n.



Donde  $n$  puede ser igual a 2, 4 o 6. Las tres parejas con valores de potencial formal ( $E_f$ ) en 0.510 V, 0.394 y 0.132 V corresponden a los tres procesos de dos electrones en el esquema de reacciones (2.2). Las reacciones (2.1) y (2.2) tienen diferentes potenciales formales y por consiguiente, los pares redox de los complejos de hierro son f3cilmente distinguibles. Adem3s, la intensidad de la corriente de los picos de la Figura 2.5 es peque1a comparada con la intensidad observada en la Figura 2.4. Entonces, es posible graficar la intensidad de pico ( $i_p$ ) frente a la ra3z cuadrada de la velocidad de barrido ( $\nu^{1/2}$ ) de la Figura 2.4 con baja incertidumbre. Ejemplos de estos gr3ficos  $i_p$  versus  $\nu^{1/2}$  se muestran en la Figura 2.6. Se observ3 una menor variaci3n en los picos an3dicos del par redox  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  sobre los electrodos con el recubrimiento de la pel3cula



Nafión-PMo<sub>12</sub>-GCE. La presencia de aniones Keggin del anión ácido fosfomolibdico disminuyó los picos de corriente en aproximadamente 1.1 veces.

Una posible explicación de lo observado es que las interacciones coulombicas entre cationes ( $FeHSO_4^+$ ,  $FeSO_4^+$ ) y aniones (Keggin, grupos sulfónicos) retardan la difusión de cationes a través de las películas. Huynh [18] informa que los cationes de hierro ( $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ ) tienen una gran interacción con los aniones Keggin y por lo tanto forman enlaces Fe-O-Mo. La presencia de complejos de sulfato de hierro dentro del aglomerado impide esta interacción, pero la atracción coulombica entre cationes y aniones es mayor y produce una difusión ligeramente más lenta de los cationes.

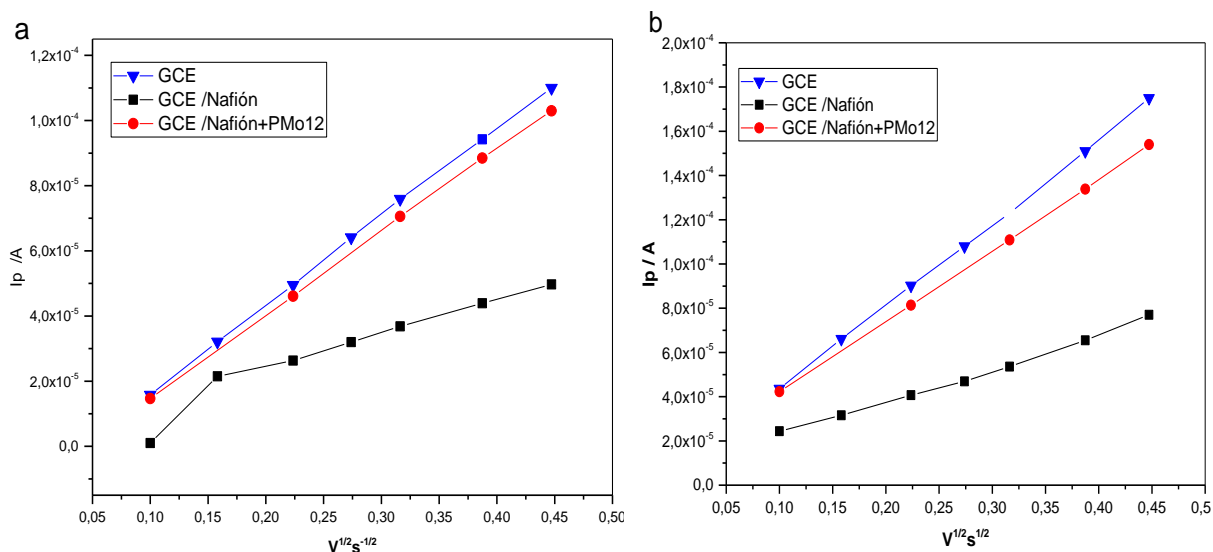


Figure 2.6. La relación entre la corriente de a) pico anódico y b) pico catódico, del par redox  $FeSO_4^+/FeHSO_4^+$  y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Los electrodos fueron GCE (—), GCE/nafion (—) y GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> y (—) en  $Fe_2(SO_4)_3$  10mM y  $H_2SO_4$  1M.

La Tabla 2.2 enlista las relaciones empíricas (ecuaciones (2.3)-(2.8)) obtenidos a partir de los voltamogramas registrados a diferentes velocidades de barrido de cada electrodo. El área de trabajo efectiva del electrodo de carbon vítreo fue determinado usando la pendiente empírica relacionando las ecuaciones de (2.3) a (2.5) con la ecuación de Randles-Sevcik (2.9)

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (2.9)$$

Tabla 2.2. Correlación empírica entre corriente de pico y raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Los picos del par redox  $FeSO_4^+/FeHSO_4^+$  fue determinada por voltametría cíclica a 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mVs<sup>-1</sup>. La disolución fue Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10mM y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Las ecuaciones fueron calculadas considerando los picos observados en la voltametría. La pendiente fue comparada con el valor de  $(2.69 \times 10^5) \times n^{3/2} A \times D^{1/2}$ .

Pendiente Experimental $I_p$ vs $v^{1/2}$	R-cuadrada	Ecuación número
Electrodo Carbon vítreo desnudo		
$2.7 \times 10^{-4}$	anódico 0.9997	(2.3)
$3.8 \times 10^{-4}$	catódico 0.9995	(2.4)
Electrodo carbon vítreo recubierto con Nafion		
$1.3 \times 10^{-4}$	anódico 0.9331	(2.5)
$1.4 \times 10^{-4}$	catódico 0.9931	(2.6)
Electrodo carbon vítreo recubierto con Nafion + Acido fosfomolibdico		
$2.9 \times 10^{-4}$	anódico 0.9739	(2.7)
$3.4 \times 10^{-4}$	catódico 0.9998	(2.8)

Donde  $n$  es el número de electrones oxidados o reducido por molécula,  $A$  es el área superficial del electrodo (cm<sup>2</sup>),  $D$  son los coeficientes de difusión de los complejos de hierro reportados [18],  $C$  es la concentración de las especies redox (mol cm<sup>-3</sup>). Las áreas del electrodo de trabajo de carbon vítreo sin recubrimiento se registran en la Tabla 2.3. El área de trabajo del electrodo de carbon vítreo sin recubrimiento es pequeña comparada con el área geométrica.

Una dificultad general del GCE es una disminución en la respuesta debido al bloqueo irreversible de la superficie por adsorción de las especies de la disolución. En particular, el par Fe (II)/Fe(III) es altamente sensible al estado de la superficie GCE [19]. Esto se produce debido a que las regiones superficiales del GCE tienen diferentes cinéticas [13,20 - 21]. Entonces el área geométrica y el área determinada por la ecuación (2.9) pueden ser diferentes. El área de trabajo del GCE determinada en este estudio es muy pequeña en comparación con el área geométrica, pero es posible comparar su actividad con y sin recubrimiento. Para los electrodos cubiertos, el área del electrodo de trabajo y los coeficientes de difusión son desconocidos, es decir, se tiene una ecuación con dos incógnitas. En este caso para tener una sola incógnita, se puede suponer que las áreas electroactiva son similares al electrodo desnudo. Entonces, las pendientes de las

relaciones empíricas de las ecuaciones (2.5) - (2.8), se sustituyen en la ecuación de Randles-Sevcik (2.9) y se calculan los coeficientes de difusión de las especies en electrodos recubiertos. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.4 y se puede observar que los coeficientes de difusión del sistema redox Fe (II)/(III) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acuoso, observados en la experimentación para Nafion-GCE, están próximos a los valores reportados en la literatura de  $(2 \pm 1) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [12],  $(2.25 \pm 1,06) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , [22] y  $9.5 \times 10^{-7} \pm 4.2 \times 10^{-8}$  [23]. Ye [24] en su trabajo comentó que los coeficientes de difusión de los iones Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup> en el Nafion/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, estaban en el orden de magnitud de  $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . El coeficiente de difusión de la pareja redox Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup> en películas de Nafion en HClO<sub>4</sub> 0.1 M fue de  $6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [25]. Las diferencias entre los dos conjuntos de datos experimentales en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub> puede explicarse por el mayor tamaño *FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>* y *FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>* comparado con el tamaño de cationes de hierro solvatados.

Tabla 2.3. Parámetros usados en la ecuación de Randles Sevcik (2.9) y área electroactiva de electrodo estimada. Electrodo de carbon vítreo en disolución de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10mM / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

	<i>FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup></i>
<b>C (Mol/L)</b>	0.01	0.01
<b>D (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	2.3×10 <sup>-6</sup>	4.4×10 <sup>-6</sup>
<b>Área Calculada (cm<sup>2</sup>)</b>	6.7×10 <sup>-5</sup>	6.7×10 <sup>-5</sup>

Los datos de la Tabla 2.4 muestran que la difusión de *FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>* y *FeHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>* son bastante similares en GCE y GCE/nafion+PMo<sub>12</sub> en comparación con los mismos procesos en GCE/nafion. Esto es probablemente debido a las interacciones repulsivas electrostáticas entre los aniones Keggin cargados negativamente y los grupos sulfónicos. Se puede postular que las cadenas de polímero cuelgan alrededor de los aniones de Keggin, es decir, que grupos sulfónicos sujetos a la matriz polimérica están más dispersos y lejanos comparado con estos grupos en ausencia de aniones Keggin. Esta estructura fue propuesta por Liu [24], quien revisó las estrategias para fabricar polioxometalatos basados en películas delgadas nanoestructuradas. En consecuencia, los complejos de hierro pueden difundirse en regiones con alta concentración de aniones Keggin.

Diard [25] determinó por impedancia que los procesos de electrooxidación en el par redox de Fe(III)/Fe(II) en la película de Nafion sobre carbon vítreo eran procesos controlados por difusión. Sin embargo, los complejos de hierro en disolución se difunden a través de la película, con un coeficiente de difusión, que no es el mismo que en disolución. Entonces, los coeficientes de difusión en la Tabla 2.4 son la estimación global del proceso de difusión a través de la disolución-película.

Tabla 2.4. Coeficiente de difusión calculado en el electrodo de carbon vítreo recubierto con Nafion y Película de Nafion-PMo<sub>12</sub> en una disolución de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10mM y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

Parámetro	$FeHSO_4^+$	$FeSO_4^+$
Electrodo de carbon vítreo con Nafion		
<b>A(cm<sup>2</sup>)</b>	6.7×10 <sup>-5</sup>	6.7×10 <sup>-5</sup>
<b>C (M)</b>	0.01	0.01
<b>Calculado D (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	5.0×10 <sup>-7</sup>	7.3×10 <sup>-7</sup>
Electrodo de carbon vítreo recubierto Nafion- Acido fosfomolibdico		
<b>A(cm<sup>2</sup>)</b>	6.7×10 <sup>-5</sup>	6.7×10 <sup>-5</sup>
<b>C (M)</b>	0.01	0.01
<b>Calculado D (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	2.6×10 <sup>-6</sup>	3.6×10 <sup>-6</sup>

## 2.4. Conclusiones preliminares

El área de trabajo del electrodo de carbon vítreo desnudo se calculó usando la ecuación de Randles-Sevcik. En este cálculo se utilizó el coeficiente de difusión de la pareja redox de hierro  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  reportado en la literatura. Posteriormente, se determinó el coeficiente de difusión de estos complejos de hierro sobre carbon vítreo recubierto suponiendo que el área reactiva es muy similar con y sin recubrimiento. La difusión de las especies en las películas de nafion fue más lenta que la difusión de estas especies en películas nafion- ácido fosfomolibdico. Además, los coeficientes de difusión de las especies  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  estaban en el mismo orden de magnitud para el electrodo de carbon desnudo y el electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion- ácido fosfomolibdico. Esto es probablemente debido a las grandes cavidades de las películas nafion-ácido fosfomolibdico, la cual se explica a su vez porque las interacciones

electrostáticas repulsivas entre los aniones Keggin cargados negativamente y los grupos sulfónicos negativos de nafion generan estas grandes cavidades. Además el agua de solvatación de los iones ocupa gran parte de estas cavidades para disminuir esta repulsión electrostática. Una vez que los iones hierro son introducidos a la capa son atraídos por ambos tipos de aniones permitiendo que la difusión en estas cavidades sea similar a la de un electrodo desnudo.

## 2.5. Referencias

- [1] Eduardo Fuentes Quezada. *Desarrollo de Materiales para Pilas de Combustible de Metanol*. Tesis de Maestría en Electroquímica, México, Cideteq, 2013.
- [2] Mauro Carraro. Hybrid Materials Based on the Embedding of Organically Modified Transition Metal Oxoclusters or Polyoxometalates into Polymers for Functional Applications: A Review. *Materials* 2014, 7, 3956-3989; doi:10.3390/ma7053956
- [3] Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca, *Estudio de la interfase Electrodo/electrolito de una celda de combustible tipo PEM mediante espectroscopia de impedancia*, Tesis de Doctor en Ingeniería; UNAM, 2006.
- [4] Huangxian Ju, Shuo Wu; Chapter 8. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Mesoporous Materials, *Handbook of Electrochemical Nanotechnology* Edited by Yuehe Lin and Hari Singh Nalwa, 2009, Volume 2: Pages: 205-206.
- [5] Karimi Z, Mahjoub, A. R., Aghdam, F. D. (2009). SBA immobilized phosphomolybdic acid: Efficient hybrid mesostructured heterogeneous catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 3725-3730.
- [6] Mary M. Walczak, Deborah A. Dryer, Dana D. Jacobson, Michele G. Foss and Nolan T. Flynn, pH Dependent Redox Couple: An Illustration of the Nernst Equation, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74 (10), 1195. DOI: 10.1021/ed074p1195.
- [7] Aleksandar Dekanski, Jasna Stevanovic', Rade Stevanovic, Vladislava M. Jovanovic, Glassy carbon electrodes II. Modification by immersion in AgNO<sub>3</sub> *Carbon* 39 (2001) 1207–1216.

- [8] Aleksandar Dekanski, Jasna Stevanovic<sup>a</sup>, Rade Stevanovic<sup>a</sup>, Branislav Z<sup>c</sup>. Nikolic<sup>b</sup>, Vladislava M. Jovanovic Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation, *Carbon* 39 (2001) 1195–1205.
- [9] Yong Yang and Zu-Geng Lin, In situ IR spectroscopic characterization of surface oxide species on glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364 (1994) 23-30
- [10] Maruyama Jun, Abe Ikuo; Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes; *Electrochimica Acta* 2001 46 3381–3386.
- [11] Adrian F. Gil, Leonardo Salgado, Laura Galicia, Ignacio González, Predominance-zone diagrams of Fe(III) and Fe(II) sulfate complexes in acidic media. Voltammetric and spectrophotometric studies; *Talanta* 1995 42 (3) 407-414
- [12] Adrian F. Gil, L. Galicia, I. González, Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe(III)-sulfate complexes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1996 417 129- 34.
- [13] Jan Langmaier, Antonín Trojánek, Jan Weber, Zdenek Samec; Kinetics of the ferric: ferrous electrode reaction on Nafion®-coated electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 469 (1999) 11–17.
- [14] Shaltiel Eloul, Christopher Batchelor-McAuley, Richard G. Compton, Thin film-modified electrodes: a model for the charge transfer resistance in electrochemical impedance spectroscopy; *Journal of Solid State Electrochemistry* 2014, 18, (12), 3239-3243.
- [15] Adam Lewera, Malgorzata Chojak, Krzysztof Miecznikowski, Pawel J. Kulesza; Identification and Electroanalytical Characterization of Redox Transitions in Solid-State Keggin type Phosphomolybdic Acid; *Electroanalysis* 2005 17, (15-16) 1471–1476.
- [16] P. Ugo, L.M. Moretto, A. De Boni, P. Scopece, G.A. Mazzocchin Iron(II) and iron(III) determination by potentiometry and ion-exchange voltammetry at ionomer-coated electrodes, *Analytica Chimica Acta* 474 (2002) 147–160.
- [17] Luz M. Torres, Adrián F. Gil, L. Galicia, I. González, Understanding the difference between inner- and outer-sphere mechanisms: an electrochemical experiment; *Journal of Chemical Education*, 08/1996, Volumen 73, Número 8.

- [18] Q. Huynh, J.M.M. Millet Characterization of iron counter-ion environment in bulk and supported phosphomolybdic acid based catalysts, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 887–894.
- [19] Robert C. Tenent, David O. Wipf; Local electron transfer rate measurements on modified and unmodified glassy carbon electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 583–590.
- [20] Jian-Hui Ye, Peter S. Fedkiw, A comparison of two post-casting treatment methods for perfluorosulfonated ionomer films, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 291-296.
- [21] S. Domagała, P. Krzyczmonik, J. Dziegieć, H. Scholl, M. Cichomski, J. Grobelny, Electrochemical activity of Fe(II) ions immobilized in Nafion film on glassy carbon, *Proceedings of the 6th international conference ABA Advanced Batteries and Accumulators, Brno 2005*, ISBN 80-214-2944-5.
- [22] Ye, J. and Doblhofer, K. The Electrochemical Behaviour of Iron(II/III) on Nafion Coated Electrodes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 92 (1988) 1271–1275.
- [23] D. Chu, D. Tryk, D. Gervasio, E.B. Yeager, Examination of the ionomer/electrode interface using the ferric/ferrous redox couple *J. Electroanal. Chem.* 272 (1989) 277.
- [24] Shaoqin Liu, Zhiyong Tang, Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects, *Nano Today* (2010) 5, 267—281.
- [25] Diard J-P, Glandut N, Gorrec BL, Montella C (2004) EIS study of the FeIII/FeII redox couple at a Nafion®-coated Pt electrode. *J Electroanal Chem* 566(2):269–280.

### **CAPÍTULO III. Determinación de los coeficientes de difusión de los aniones ferricianuro y ferrocianuro en electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion-ácido fosfomolibdico.**

#### **Resumen**

El objetivo de este estudio fue determinar los coeficientes de difusión de una especie de hierro en electrodos de carbon vítreo desnudo (GCE), electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion (GCE/nafion) y electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion-ácido-fosfomolibdico (GCE/nafion+PMO<sub>12</sub>). Los valores del coeficiente de difusión se determinaron mediante voltamperometría cíclica a varias velocidades de barrido y utilizando la ecuación de Randles-Sevcik. La difusión de  $Fe(CN)_6^{3-}$  y  $Fe(CN)_6^{4-}$  no se observó en Nafion, que es una membrana no apta para la migración de aniones. Por el contrario, la difusión de aniones  $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$  se observó en las películas de nafion-ácido-fosfomolibdico, y esto se explica por la alta hidratación de los grupos sulfónicos con la consiguiente disminución de la repulsión coulombica de los grupos sulfónicos y los aniones. Además, existe una lixiviación del ácido fosfomolibdico de la matriz de nafion, la cual se determinó mediante espectroscopia UV / Vis. Se considera que el proceso de lixiviación produjo espacios de poros altamente interconectados, lo que permite la difusión de especies de hierro con baja interacción coulombica. Los coeficientes de difusión fueron  $D_{Fe(CN)_6^{4-}} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  y  $D_{Fe(CN)_6^{3-}} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .



### 3.1 Fundamento.

#### 3.1.1 Par redox Ferrocianuro/Ferricianuro

La reacción de reducción del ion Ferricianuro  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  al ion Ferrocianuro  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , en medio neutro, es una reacción utilizada como referencia de comparación con esa misma reacción sobre un electrodo de platino. Generalmente, se usa un electrolito formado por una mezcla equimolar de ferricianuro de potasio y ferrocianuro potásico, en hidróxido sódico o potásico (0.5 N a 1.0 N) como electrolito soporte destinado a asegurar la corriente por migración. Si el ánodo y el cátodo están conectados en el mismo circuito electrolítico, es decir, no existe separación entre catolito y anolito la concentración de la especie reaccionante (ion ferricianuro) permanece constante, en principio, porque si bien desaparece en el catolito se regenera en el anolito. Lo anterior ocurre si el rendimiento faradaico en ambos electrodos es igual al 100%.

Con este par reactivo  $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$  el electrodo de trabajo comúnmente utilizado es el cátodo. La reacción del ferricianuro es una reacción muy rápida, por lo tanto sirve para determinar fenómenos de transporte en las celdas de estudio, esto se refleja en la aparición de una meseta de difusión perfectamente horizontal [1], en un intervalo muy extendido de potencial del electrodo de estudio. Es importante en estos experimentos mantener la atmósfera de  $N_2$ , con el fin de evitar la influencia del  $O_2$  en las reacciones electroquímicas. Un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene ferricianuro y ferrocianuro presentará un potencial de cambio, en una curva de polarización, predecible por la ecuación de Nernst. Esto implica que este sistema redox es reversible, aunque esta aseveración se debe considerar que la velocidad con que cambia el potencial con el tiempo, no sea muy rápida. Esta característica es lo que permite usar este par redox para caracterizar las celdas electroquímicas en varios estudios de ingeniería [1]. En las reacciones de este par redox existe transferencia de electrones del metal a los iones en disolución o viceversa, es decir, se reduce el ferricianuro o se oxida el ferrocianuro. Sin embargo, la naturaleza del electrodo no cambia, ya que éste no se disuelve o se deposita una capa sobre él. Además, los efectos químicos netos sobre la disolución son imperceptibles (cambio de pH o fuerza iónica). Con base en lo anterior se recomienda este par redox para la caracterización de celdas, electrodos recubiertos, membranas usadas en celdas y electrodos con una capa que permita difusión [1-2].

## 3.2 Motivación

El ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_4$ ) tiene una estructura Keggin en forma de esfera en la que un tetraedro central  $PO_4$  está rodeado por una esfera  $Mo_{12}O_{36}$ . Para ser exactos, 12 bordes y esquinas que comparten octaedros de metal y oxígeno  $MO_6$  que rodean el tetraedro central. Este heteropoliácido se ha utilizado en diversas aplicaciones [3-5]. Sin embargo, la alta solubilidad del ácido fosfomolibdico en medios acuosos limita la estabilidad de los materiales recubiertos y restringe su uso. Por otro lado, Kourasi [6] revisó varios estudios del ácido fosfomolibdico incorporado en los electrodos de celdas de combustible de metanol e hidrógeno. Estos estudios no informaron problemas particulares asociados con la alta solubilidad del ácido fosfomolibdico. Nuestra hipótesis para explicar el comportamiento observado en estos estudios de los electrodos de celda de combustible se basan en los dos aspectos siguientes: 1) durante la preparación de los electrodos un mayor porcentaje de ácido fosfomolibdico fue adsorbido por partículas de carbon y 2) el material restante se dispersó en la matriz de nafion. Por lo tanto, el presente trabajo intenta proporcionar datos para comprender la interacción de la matriz nafion-ácido fosfomolibdico. Para lograr este objetivo, se determinaron los coeficientes de difusión del par redox de ferro-ferricianuro en electrodos de carbon vítreo recubiertos con Nafion- ácido fosfomolibdico mediante voltametría cíclica.

## 3.3. Experimentación

### 3.3.1. Materiales y reactivos

La disolución de nafion® (Electrochem, Inc. (USA)) 5% de contenido de polímero con dispersante basado en alcohol alifático. El ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_4 \cdot 29H_2O$ ) fue suministrado por Sigma-Aldrich. Se seleccionó un electrodo de carbon vítreo (GCE) de la marca BAS (EE.UU.) como sustrato para la película de nafion-ácido fosfomolibdico. El área del electrodo de carbon vítreo era de  $0.0707 \text{ cm}^2$ . Antes de colocar las películas sobre el electrodo, se pulió con alúmina de diferentes tamaños de partícula (0,3 y 0,05 micras). Posteriormente, se enjuagó con agua destilada y se sonicó durante 10 minutos en metanol para eliminar cualquier alúmina residual que haya permanecido sobre la superficie. Se utilizaron dos tintas para depositar las películas de nafion: 1) 5  $\mu\text{L}$  de disolución comercial de nafion (5% en peso) y 2) se disolvieron 4 mg de ácido fosfomolibdico sólido en 1 mL de etanol, luego 5  $\mu\text{L}$  de esta dilución se mezclaron con 5  $\mu\text{L}$  de nafion (5% en peso), sonicando la tinta resultante durante 5 minutos. A

continuación, utilizando una micropipeta, se colocaron 5 $\mu$ L de cada tinta en un sustrato de carbon recién pulido y se dejaron secar durante 10 minutos a temperatura ambiente.

### **3.3.2 Caracterización electroquímica**

La caracterización electroquímica de los diferentes electrodos compuestos se llevó a cabo con un potenciostato-galvanostato Biologic Modular VSP en una celda convencional de tres electrodos. La celda se equipó con un electrodo de referencia, Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (640 mV vs NHE), un alambre fino en espiral de Pt se usó como contra electrodo y el electrodo de carbon vítreo recubierto o sin recubrir como electrodo de trabajo. Se realizaron estudios voltamétricos a temperatura ambiente (22  $\pm$  3 ° C) en las siguientes disoluciones: a) K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>•3H<sub>2</sub>O 1mM, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 1mM y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. Antes de sumergir el electrodo de trabajo en las disoluciones, éstas se desoxigenaron burbujeando gas N<sub>2</sub> (99,9% de pureza) durante al menos 45 minutos. Es importante aclarar que todos los voltamogramas mostrados aquí son relativos al electrodo de referencia de hidrógeno (NHE) y se registraron en una ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V. Además, se realizaron estudios voltamétricos a diferentes pH utilizando los electrodos de carbon vítreo recubiertos con nafion-ácido fosfomolibdico en disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. La variación del pH se consiguió añadiendo NaOH concentrado a la disolución ácida hasta alcanzar el valor deseado: los pH considerados fueron: 0.34, 1.01, 2.18, 3.05, 4.92.

### **3.3.3. Caracterización física y química**

El análisis físico de la película de electrodo se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JSM5400LV marca Jeol, equipado con un detector seco marca EDAX KeveX Quantum (sin nitrógeno líquido).

## **3.4 Discusión y Resultados**

### **3.4.1 Estudio de la difusión de ferricianuro-ferrocianuro en electrodos recubiertos**

La figura 3.1 muestra el voltamograma de GCE obtenido en medio neutro con el par redox ferricianuro-ferrocianuro del sistema y en el recuadro se muestra como referencia el voltamograma de GCE en el electrolito soporte sin especies de hierro. Existen diferencias en los voltamogramas en presencia o ausencia de especies de hierro. En este medio, el potencial formal de los picos de quinona-hidroquinona aparece a 0.23 V vs HNE y está muy cerca del potencial de 0.28 V vs HNE, calculado por la ecuación de

Nernst para las especies solubles quinona e hidroquinona [7]. Está bien documentado que la naturaleza de los óxidos superficiales (quinona e hidroquinona) del carbon está controlada por el pH [8]. La reacción (3.1) se asigna al par de picos redox fuertes y reversibles que se observan en la figura 3.1. La tabla 3.1 muestra los potenciales formales experimentales de la pareja redox ferricianuro-ferrocianuro en medios neutros (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M o KCl 1 M). En la Tabla 3.1, el potencial formal fue aproximadamente de 0.43 V vs HNE. Este valor es cercano al potencial formal de 0.385 V vs HNE informado por Crozes [9] en medios neutros.



Tabla 3.1. Potenciales de pico del par redox / determinado por voltametría cíclica a 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mVs<sup>-1</sup>. Las disoluciones fueron de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 10mM y KCl 1M.

Vel. barrido /mVs <sup>-1</sup>	E <sub>p, anódico</sub> V	E <sub>p, catódico</sub>	E <sub>1/2</sub>
Electrodo de carbon vítreo desnudo			
10	0.47	0.38	0.42
25	0.48	0.37	0.42
50	0.49	0.36	0.42
75	0.49	0.35	0.42
100	0.50	0.35	0.42
200	0.51	0.34	0.43
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion			
10-200	No observado	No observado	No observado
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion- ácido fosfomolibdico			
25	0.51	0.41	0.46
50	0.50	0.40	0.45
100	0.48	0.38	0.43
200	0.49	0.37	0.43

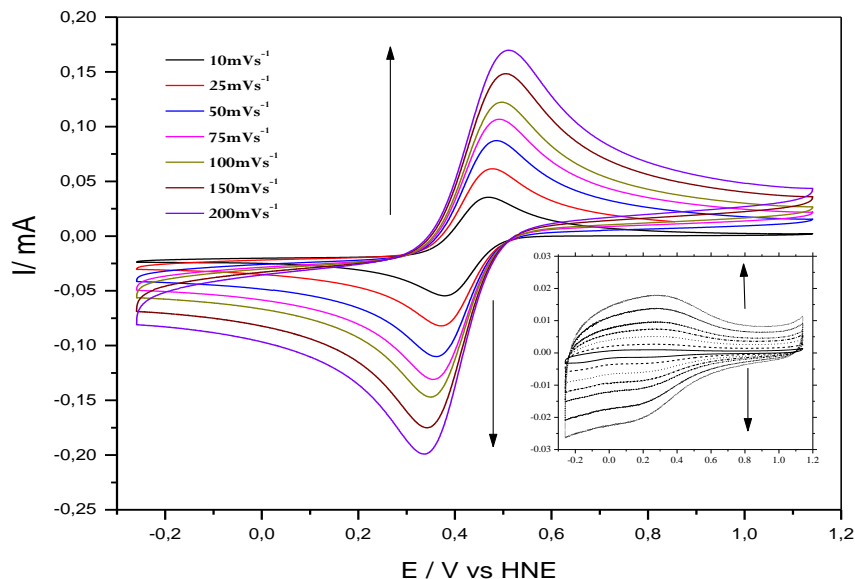


Figura 3.1. Voltamogramas de GCE obtenido en  $K_3[Fe(CN)_6]$  10mM y KCl 1M a diferentes velocidades de barrido 10, 25, 50, 75, 100, 150 and at 200  $mVs^{-1}$ . La intensidad de los picos anódicos y catódicos incrementa con la velocidad de barrido. El voltamograma insertado de GCE en el electrolito soporte (KCl 1M) sin especies de hierro usado como referencia.

La cinética del par redox ferricianuro-ferrocianuro en los electrodos de carbon está bien establecida [10-12]. La reacción (3.1) sigue un mecanismo de esfera externa por lo que el ion ferricianuro no sufre adsorción específica sobre los electrodos de carbon. Es decir, los aniones están separados de la superficie del electrodo por una capa de moléculas del disolvente [13-14]. Se determinaron las áreas de electrodo de trabajo efectivas midiendo los valores de corriente de pico, obtenidos para la reacción reversible de un electrón (3.1) de la disolución de KCl 1M y usando la ecuación de Randles-Sevcik (2.9) mencionada en el capítulo anterior.

Las pendientes experimentales de la ecuación (2.9) se enumeran en la tabla 3.2. Hay varios coeficientes de difusión reportados para ferricianuro-ferrocianuro reportado en el trabajo de Konopka [15]. Los valores específicos utilizados en este trabajo se incluyen en la tabla 3.3. Las áreas calculadas de electrodos de carbon vítreo también se tabulan en esa tabla 3.3.

Tabla 3.2 Pendientes de las corrientes de pico, intensidad de corriente contra raíz cuadrada. Los picos del par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  fueron determinados por voltametría cíclica a 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mVs<sup>-1</sup>. La disolución fue de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 10mM y KCl 1M. La ecuación fue calculada considerando los picos en observados en la voltametría cíclica.

Pendiente	R-Cuadrada	Ecuación
Electrodo de carbon vítreo desnudo.		
3.64×10 <sup>-4</sup>	anódico 0.9975	(3.2)
4.17×10 <sup>-4</sup>	catódico 0.9994	(3.3)
Electrodo de carbon vítreo recubierto con Nafion		
No determinado	No determinado	
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion- ácido fosfomolibdico		
3.78×10 <sup>-4</sup>	anódico 0.9995	(3.4)
3.08×10 <sup>-4</sup>	catódico 0.9987	(3.5)

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión y parámetros usados en la ecuación de Randles-Sevcik (2-9). El electrodo de carbon vítreo desnudo fue inmerso en disolución de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> y KCl 1M; parámetro usado en la ecuación de Randles-Sevcik: número de electrones  $n=1$  y la constante  $2.69 \times 10^5 \text{AsV}^{1/2} \text{mol}^{1/2}$ .

Parámetros	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
C (Mol/L)	0.01	0.01
D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	6.32×10 <sup>-6</sup>	7.630×10 <sup>-6</sup>
Área Calculada (cm <sup>2</sup> )	6.17×10 <sup>-5</sup>	4.89×10 <sup>-5</sup>

Tabla 3.4. Coeficiente de difusión calculado en el electrodo de carbon vítreo recubierto con el aglomerado nafion y nafión-PMo<sub>12</sub> en una disolución de [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 10 mM y KCl 1M.

Parámetros	$D_{Fe(CN)_6^{4-}}$	$D_{Fe(CN)_6^{3-}}$
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion		
	No observado	No observado
Electrodo de carbon vítreo recubierto con nafion- ácido fosfomolibdico		
A(cm <sup>2</sup> )	6.17×10 <sup>-5</sup>	4.89×10 <sup>-5</sup>
C (M)	0.01	0.01
D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	5.193×10 <sup>-6</sup>	5.493×10 <sup>-6</sup>

GCE-nafion se estudió en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M o KCl 1M mediante voltametría cíclica durante 20 min a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>. El GCE-Nafion se sumergió en el electrolito durante 45 minutos y estas disoluciones se saturaron con nitrógeno gaseoso. El barrido se realizó en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.2 V. No se observaron picos en los voltamogramas del par redox ferrocianuro-ferrocianuro y el voltamograma está expuesto en el Apéndice 1. La repulsión electrostática entre el anión ferricianuro y los grupos sulfónicos negativos, impide la reacción de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo revestido. Ye, et al [16] midieron la difusividad del ferricianuro en membranas de nafion con diferentes tratamientos térmicos y se observaron picos de pares de redox ferricianuro-ferrocianuro, después de varias horas de electrodos sumergidos en disoluciones de ferricianuro. En este sentido, Singhal [17] determinó por espectroscopia de reflectancia atenuada que al templar con temperatura las películas de Nafion, la capacidad de absorción de agua se incrementa significativamente y luego puede producirse una disminución de repulsión coulombica entre los grupos sulfónicos y los iones ferricianuro. En consecuencia, Ye et al [16], pudieron determinar el coeficiente de difusión del ferricianuro con un valor de 2×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> en la película experimental de Nafion, sin embargo sin tratamientos térmicos del Nafion no se observó la difusión del ferricianuro.

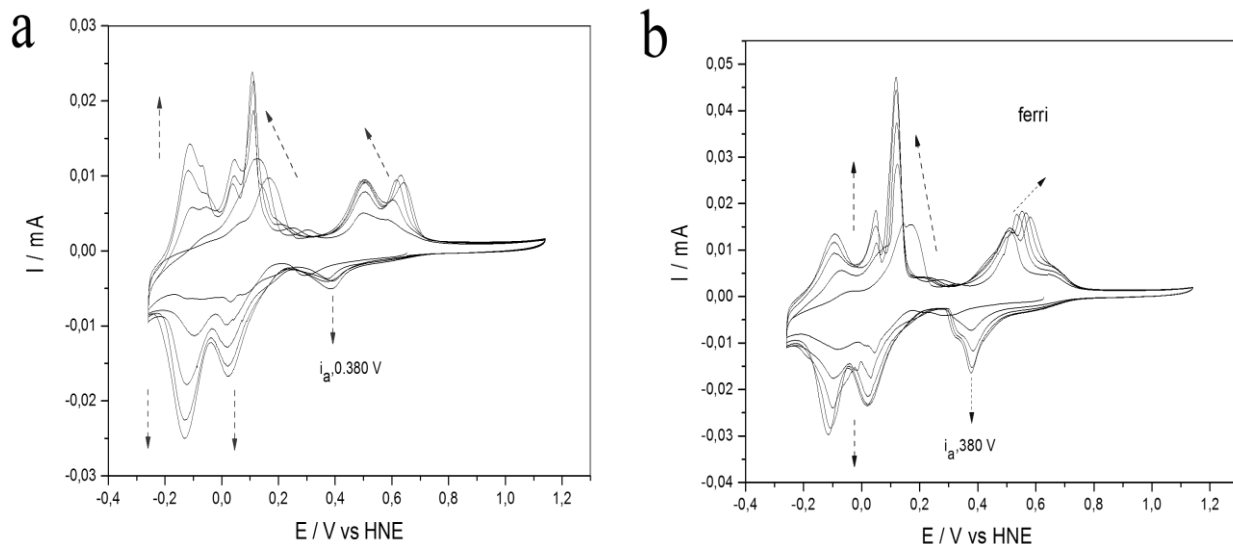


Figura 3.2. Los voltamogramas secuenciales de nafión-PMo<sub>12</sub>-GCE a 10 mVs<sup>-1</sup> en a) KCl 1 M y b) K<sub>3</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>] y KCl 1M.

El electrodo GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> se cicló voltametricamente y los resultados se muestran en la figura 3.2a. Se puede observar que la intensidad de la corriente de varios picos crece después de los ciclos iniciales y que también los potenciales de picos cambian durante el ciclado.

De acuerdo con los estudios de especiación del ácido fosfomolibdico [18-19], los aniones Keggin son estables en medios acuosos a pH <2. Más allá de este rango de pH, los aniones Keggin se vuelven inestables debido a la formación de especies lacunarias [20-21], que se derivan de aniones Keggin por la eliminación de una unidad MoO<sub>6</sub>. Keita [22] y Song [23] establecieron que los centros del metal de transición de especies lacunarias (por ejemplo  $PMo_{12}O_4^{3-}$ ) poseen sitios activos para reacciones redox, ya que estos centros comprenden los orbitales aceptores y donantes de Mo (VI) y Mo (V). En figura 3.2b, el GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> se sumergió en disoluciones de ferricianuro y el pico anódico apareció a aproximadamente 0.580 V vs HNE. Este pico se desplazó a potenciales más positivos durante el ciclo voltamétrico. Además, el pico catódico a 0.38 V vs HNE presentó una corriente más alta que la registrada en disoluciones sin especies de ferricianuro. Las Figuras 3.3a y 3.3b muestran que los voltamogramas evolucionaron de forma diferente en disoluciones con o sin ferricianuro. En la figura 3.3b, el par de picos con potencial formal a 0.44 V se asignó tentativamente a la reacción (3.1). En consecuencia, fue posible encontrar la pendiente de la relación empírica entre la intensidad de pico ( $i_p$ ) versus la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $\nu^{1/2}$ ). Esta pendiente se utilizó con la ecuación de Randles-Sevcik (2.9), para calcular el coeficiente de difusión considerando que el área efectiva de trabajo del electrodo se conoce de la



parte experimental anterior, es decir, se supone que el áreas de electrodo GCE y GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> son las mismas. Con base en lo expuesto anteriormente, los datos de la tabla 3.2 permitieron estimar el coeficiente de difusión de ferricianuro en la película nafión-PMo<sub>12</sub>, el cual es presentado en la Tabla 3.4. Se puede observar que los coeficientes de difusión del ferricianuro tanto en la disolución acuosa como en la capa polimérica (nafión-PMo<sub>12</sub>), se presentan en el mismo orden de magnitud (10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>). Por el contrario, los coeficientes reportados de ferricianuro en el nafion puro son al menos dos órdenes de magnitud inferiores (10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) [16, 24]. Entonces, los procesos de difusión de los iones ferricianuro-ferrrocianuro en los electrodos GCE y GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> son análogas y muy diferentes al proceso del nafion puro.

Cabe destacar que los voltamogramas cíclicos de GCE/nafión+PMo<sub>12</sub> registrados a varias velocidades de barrido en disoluciones neutras de NaSO<sub>4</sub> muestran picos con potencial formal a 0.44 V vs HNE. Estos picos están relacionados con la reacción (3.1). Sin embargo, aunque se realizaron mediciones en ese medio sólo se utilizaron datos en medios de cloruro de potasio para los coeficientes de difusión calculados.

El ácido fosfomolibdico estaba inicialmente contenido en matrices Nafion (GCE/nafión+PMo<sub>12</sub>) y los picos consecutivos en voltamogramas estaban relacionados con su comportamiento redox. Después de varios ciclos la corriente de los picos disminuyó progresivamente, por ejemplo en el ciclo 20 los picos desaparecen, lo que sugiere que los aniones Keggin se lixivian. Sachdeva [25], quien revisa membranas construidas con varios materiales, comentó que el 100% del ácido fosfomolibdico es lixiviado en membranas inmersas en agua durante 24 h.

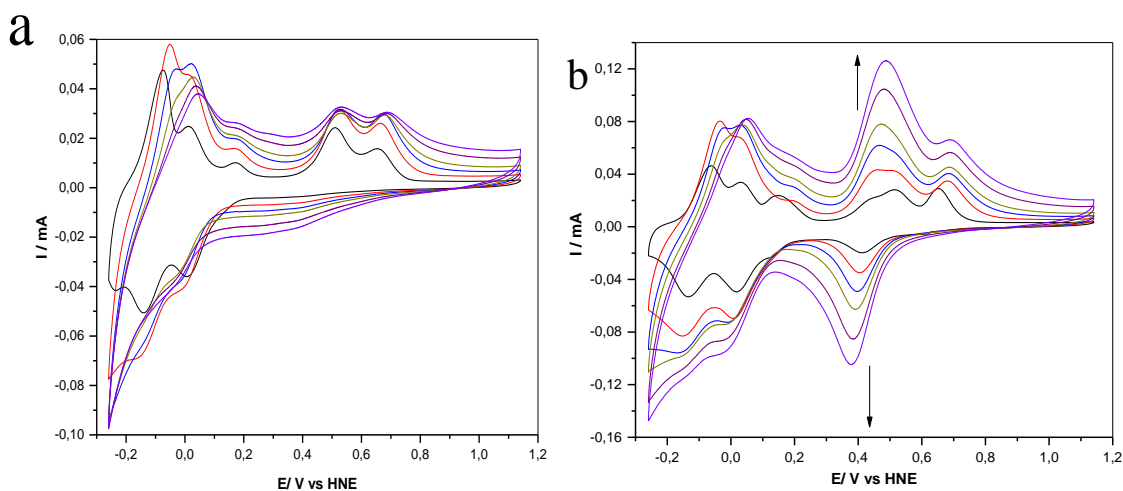


Figura 3.3. Voltamogramas de GCE-Nafión-PMo<sub>12</sub> a diferentes velocidades de barrido 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mVs<sup>-1</sup>. Disoluciones usadas a) KCl 1M, y b) K<sub>3</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)] 10mM y KCl 1M. En ambas disoluciones, los picos anódicos y catódicos aumentaron con la velocidad de barrido.

La explicación del proceso de la difusión de especies de hierro dentro de la de película nafiión+PMo<sub>12</sub>, debe considerar que existen grupos sulfónicos aniónicos fijos e iones Keggin (grupos aniónicos no fijos). Además, en la difusión de las especies en los capas nafiión+PMo<sub>12</sub> deben considerarse varios factores: a) la solvatación de las especies determina la cercanía de grupos sulfónicos negativos entre ellos en la red de clústeres y su proximidad con los aniones de Keggin; b) solvatación de las especies influye en la asociación de contraiones (protones) con los grupos sulfónicos; c) la conformación de la cadena de grupos sulfónicos depende de la carga negativas de estos grupos y este efecto depende de la longitud de la cadena, es decir, depende del grado de polimerización de nafiion en presencia o ausencia de ácido fosfomolibdico, d) el compuesto nafiión-PMo<sub>12</sub> tiene mayor número de (aniones fijos o no) que sólo la película de nafiion (sólo aniones fijos). Los coeficientes de difusión experimentales sugirieron interacciones electrostáticas bajas entre cargas fijas de membrana e iones móviles, lo que se debe probablemente a la alta solvatación de grupos sulfónicos en las películas nafiión-PMo<sub>12</sub> en comparación con la película de nafiion.

El modelo de red tipo clúster de la membrana de nafiion es aceptado en la mayoría de la literatura [26]. El modelo se basa en la existencia de racimos iónicos esféricos hidratados (micelas invertidas) con un diámetro de 4-5 nm, donde los grupos sulfónicos y las moléculas de agua son restringidos conectados por canales cilíndricos de alrededor de 1 nm en diámetro llenos de agua, formando así una estructura conectada por una serie de cúmulos. Amirinejad [27] observó que el rendimiento de la membrana nafiión-PMo<sub>12</sub> es más alto que la membrana de Nafion debido a la diferencia en su capacidad de absorción de agua, lo que influye en la migración de los protones dentro de la capa. Comenta Amirinejad [27] que las especies derivadas del fosfomolibdato se localizan dentro de las micelas invertidas. Si ocurren situaciones similares en nuestras películas Nafiión-PMo<sub>12</sub> entonces, la matriz nafiión-PMo<sub>12</sub> asimila más moléculas de agua formando una red de enlaces de hidrógeno con grupos sulfónicos. De este modo, la repulsión electrostática disminuye de tal manera que los aniones de hierro solvatados pueden difundirse en un corto tiempo. Otro escenario podría ser la influencia del ácido fosfomolibdico en la estructura a escala meso, cuando se encuentran concentraciones altas de ácido fosfomolibdico en la vecindad de las cadenas laterales del polímero y no dentro de las micelas inversas. En este escenario, el proceso de lixiviación produce espacios de poros altamente interconectados. En este sentido, Shaoqin, [28] revisó las estrategias para fabricar polioxometalatos basados en películas finas nanoestructuradas. Shaoqin [28] especula que los aniones Keggin podrían dispersarse en la matriz

polimérica. Se necesitan otras técnicas de caracterización superficial para determinar cómo es la estructura de la capa polimérica, pero la voltametría sugiere una alta probabilidad que el ácido se lixivie de esta capa.

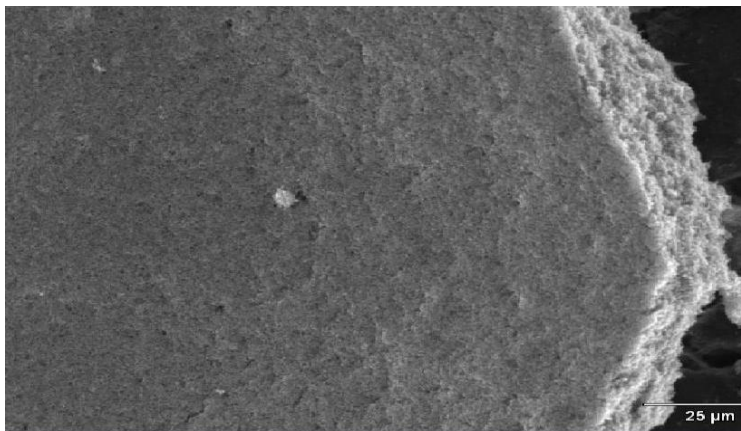


Figura 3.4. SEM Imagen de la película de nafi3n-PMo<sub>12</sub>

Una imagen SEM de la película nafi3n-PMo<sub>12</sub> se muestra en la figura 3.4 como una muestra representativa de los materiales. Su espesor varía de 40 a 60 μm y una estimaci3n bruta del espesor medio de la película de Nafion es de 39.1 μm, que se calcul3 a partir de la superficie del electrodo, la densidad de la disoluci3n de Nafion y la densidad de Nafion hidratada (1.58 g cm<sup>-3</sup>) [29]. Cuando las películas de nafi3n y nafi3n-PMo<sub>12</sub> comienzan a secarse, el material se resquebraja y muestra su grosor (Figura 3.4). El tiempo transcurrido desde que comienza la difusi3n (*t*) puede calcularse mediante la ecuaci3n de Einstein-Smoluchowski (3.6) [30], en la que la distancia media recorrida por las especies difusoras  $\langle x_2 \rangle$  en las películas Nafion y Nafi3n-PMo<sub>12</sub> est3 dada por la ecuaci3n

$$\langle x_2 \rangle = \sqrt{2Dt} \quad (3.6)$$

Javet [24] determin3 que el coeficiente de difusi3n de K<sub>3</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>] en el Nafion despu3s de varias horas de estar sumergido en disoluciones de esta sal. El coeficiente encontrado est3 en el rango  $(5 \pm 2) \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Entonces, el tiempo de difusi3n transcurrido en una película de nafi3n con espesor de 39.1 μm es 10920 s (3.03 Horas), mientras que en una película nafi3n-PMo<sub>12</sub> del mismo espesor este tiempo sería de 1.21 s. Este último valor fue calculado con base en coeficiente de difusi3n determinados en este estudio. Esta diferencia de tiempo puede explicarse por dos aspectos: 1) como ya se coment3 la repulsi3n electrostática entre los aniones y 2) las diferencias en el tamaño de poro entre la película de nafi3n y nafi3n-PMo<sub>12</sub>. El diámetro de las micelas invertidas de Nafion es de 4 nm y el radio hidratado de 0.55 nm [31]. Entonces, es posible que el anión se difunda

en nafion prístino con grupos sulfónicos, pero con una repulsión coulombica grande y por lo tanto tiempos muy grandes. En el caso del ácido fosfomolibdico con la estructura  $H_3PMo_{12}O_4 \cdot 29H_2O$ , las moléculas de agua pueden conectar los aniones Keggin individuales a través de enlaces de hidrógeno débiles. El radio de los aniones Keggin es de 1.2 nm, mientras que el espaciamiento entre los aniones es de 23 nm [27]. En consecuencia, cuando el ácido fosfomolibdico es lixiviado de la película, deja grandes espacios en las micelas inversas, donde se pueden introducir gran cantidad de moléculas de agua, lo que disminuye la repulsión coulombica entre los grupos sulfónicos y los aniones migrantes de hierro. Otra posibilidad, es que grandes dominios del polímero agrupen al ácido y que al lixivarse se tenga un material con poros interconectados, donde migren sin dificultad las especies de hierro.

### 3.4.2 Estudio electroquímico del ácido fosfomolibdico lixiviado.

Los picos de los electrodos de la película de nafion-PMo<sub>12</sub> se determinaron mediante voltamperometría cíclica disoluciones de KCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. Por ejemplo, la figura 3.5 muestra el voltamograma de la película de nafion-PMo<sub>12</sub> a 7 pH. Un estudio voltamétrico más detallado en las disoluciones con diferentes pH puede ser encontrado en un estudio anterior de nuestro grupo de trabajo [32].

Nafion y ácido fosfomolibdico tiene una alta conducción del protones [25] y por lo tanto la concentración de protones dentro de la membrana es mayor que la concentración de protones en la disolución circundante. La dependencia de la especiación del ácido fosfomolibdico con el pH incluye 9 especies de complejo de molibdofosfato formadas en cantidades significativas [18-19], por ejemplo  $[PMo_{11}O_{37}]^{3-}$ . Existe una posibilidad de que varias especies lacunarias se formen en las disoluciones y en la capa polimérica. Esto explica por qué los picos de las películas de nafion-PMo<sub>12</sub> desaparecen en pocos ciclos en disolución neutra, porque cuando se formaron aniones lacunarias, son expulsados sucesivamente de la película, debido a la repulsión electrostática con los grupos ácido sulfónico de Nafion. Para ser exactos, las especies lacunarias presentaron dimensiones más pequeñas que los aniones Keggin y consecuentemente la interacción electrostática con grupos sulfónicos aumenta. También debe considerarse que las unidades de MoO<sub>6</sub> retiradas de los aniones de Keggin podrían formar polioxanoaniones. La especiación de los diagramas de los polioxanoanios determinados por Davantès [33] se consideró  $HMo_7O_{24}^{5-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$  y  $Mo_7O_{24}^{6-}$  como especie predominante en 5.14, 4.05 y 2.46, respectivamente. Los polioxanoanios y heteropolioxanoanos (aniones Keggin y

especies lacunares) presentan tres regiones de predominio de especies, sin embargo sólo la estructura de Keggin sólo es estable en disoluciones de pH inferiores a 2.46. A lo largo de los ciclos, la destrucción de la estructura inicial de Keggin produce molibdatos y especies lacunarias, lo que se refleja en que algunos picos voltametricos crecen y otros decrecen, además los picos de las especies nuevas y viejas están convolucionados. La figura 3.2a es un ejemplo de la evolución de los voltamogramas a lo largo de los ciclos y la Fig. 3.5 es el resultado de la desaparición de picos al ciclar. Entonces, la asignación a pares redox a los picos de las Figura 3.2a es difícil, sin embargo las especies candidatas relacionadas con los picos son los aniones Keggin ( $PMo_{12}O_4^{3-}$ ) tres especies lacunarias ( $[PMo_6O_{25}]^{9-}$   $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$   $[PMo_{11}O_{39}]^{6-}$ ) y algunos polioxoaniones ( $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $HMo_7O_{24}^{5-}$   $Mo_8O_{26}^{4-}$ ).

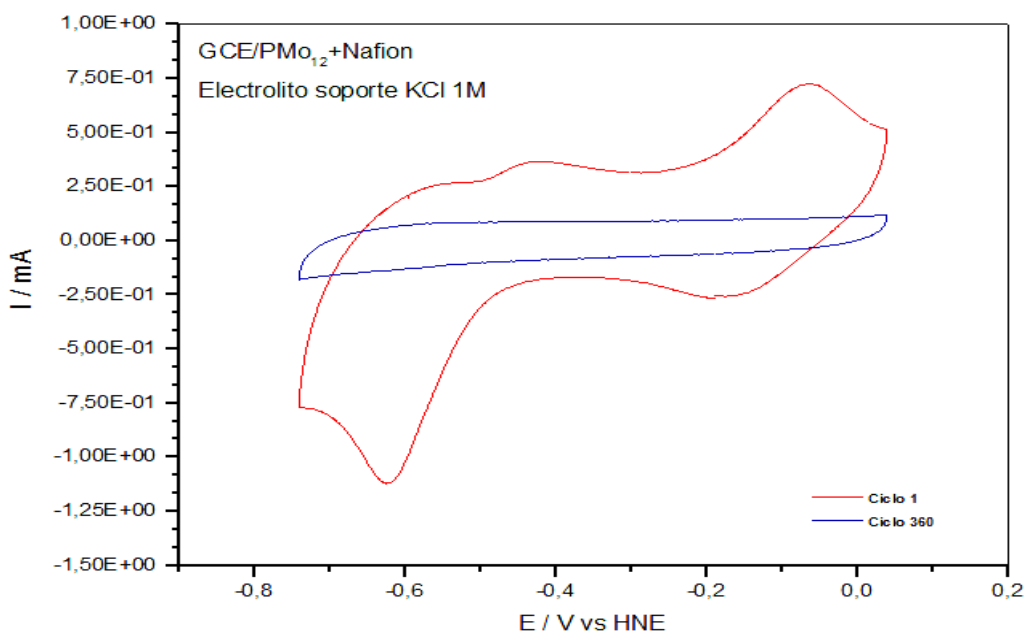


Figura 3.5. Voltametría cíclica de GCE/PMo<sub>12</sub>+Nafion, utilizando como electrolito soporte KCl 1M, a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup>. Ciclos 1 (—) y 360 (—) de la voltametría.

La voltametría cíclica experimental presentada en la Figura 3.5 muestra en un inicio la apreciación de picos que se pueden atribuir al PMo<sub>12</sub>, y según va aumentando el número de ciclos estos tienden a desaparecer, lo que se puede explicar considerando la lixiviación del PMo<sub>12</sub> hacia el electrolito soporte se puede determinar que el PMo<sub>12</sub> se lixivía en su totalidad dejando poros de gran tamaño donde pueden migrar por difusión las especies de hierro estudiadas en este trabajo.

### 3.5 Conclusiones preliminares

Hay dos escenarios posibles para la estructura de nafion en presencia de ácido fosfomolibdico, uno es que los aniones de Keggin se localizan dentro de las micelas invertidas y el segundo es que las cadenas de un polímero cuelgan alrededor de los aniones de Keggin. Nuestros resultados (coeficientes de difusión) no pueden discriminar entre estos escenarios, pero el estudio proporciona evidencia de la alta porosidad de las películas nafion-ácido fosfomolibdico, lo que permite una mayor libertad de movimiento de las moléculas hierro que se difunden en la capa polimérica. Los altos valores de los coeficientes de difusión de los aniones determinados a partir de su difusión a través de películas de nafion-ácido fosfomolibdico, pueden explicarse por el alto grado de hidratación de los grupos sulfónicos, con la consiguiente disminución de la repulsión colombina entre los grupos sulfónicos y los aniones.

### 3.6 Referencias

- [1] F. Coeuret, Introducción a la ingeniería electroquímica, Reverte, 1992, ISBN 8429171177, 9788429171174, Pag. 80-81.
- [2] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; Electrochemical Methods; 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc. pag 58.
- [3] Gómez-Romero P, Cuentas-Gallegos K, Lira-Cantú M, Casañ-Pastor N. Hybrid nanocomposite materials for energy storage and conversion applications. *J Mater Sci* 2005 40 (6) 1423–1428.
- [4] Méndez, F. J., Llanos, A., Echeverría, M., Jáuregui, R., Villasana, Y., Díaz, Y., Brito, J. L. (2013). Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization. *Fuel* 110 249-258.
- [5] Fatemeh F. Bamoharram (2011): Role of Polyoxometalates as Green Compounds in Recent Developments of Nanoscience, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41 (8) 893-922.
- [6] Kourasi, M., Wills, R. G. A., Shah, A. A., Walsh, F. C. (2014). Heteropolyacids for fuel cell applications. *Electrochim. Acta* 2014 127 454–466.
- [7] Mary M. Walczak, Deborah A. Dryer, Dana D. Jacobson, Michele G. Foss and Nolan T. Flynn, pH Dependent Redox Couple: An Illustration of the Nernst Equation, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74 (10), 1195. DOI: 10.1021/ed074p1195.

- [8] Noel, M., & Anantharaman, P. N. (1986). Voltammetric studies on glassy carbon electrodes I: Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH media. *Surface and Coatings Technology*, 28 (2) 161-179.
- [9] X. Crozes, P. Blanc, G. Cote, P. Moisy, Acid-base properties of the Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> redox couple in the presence of various background mineral acids and salts, *Journal of Solution Chemistry* 2012 41 (3) 503-515.
- [10] Guohui Zhang, Anatolii S. Cuharuc, Aleix G. Güell and Patrick R. Unwin Electrochemistry at highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): lower limit for the kinetics of outer-sphere redox processes and general implications for electron transfer models, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015 17 11827-11838
- [11] Qiao-Ling Zhao, Zhi-Ling Zhang, Lei Bao, Dai-Wen Pang Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes *Electrochemistry Communications* 2008 10 181–185
- [12] Doug Knigge, Pushwinder Kaur, and Greg M. Swain, Recent Trends in Chemically Modified sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> Bonded Carbon Electrodes in *Encyclopedia of Electrochemistry*. Edited by A.J. Bard and M. Stratmann Vol. 10 Modified Electrodes. Edited by M.Fujihira, I.Rubinstein, and J.F.Rusling page 239- 240
- [13] Jorge Vazquez-Arenas, Mark Pritzker, How to relate experiments and theory for electrochemistry? Linear sweep voltammetry for the reduction of Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, *education for chemical engineers* 2010 5 78–86.
- [14] Torres, L.M., Gil, A.F., Galicia, L., Gonzalez, I., Understanding the difference between inner- and outer-sphere mechanisms. *J. Chem. Educ.*, 1996 73 (8) 808.
- [15] J. Konopkam, B . McDuffie, Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-layer Electrochemistry, 1970, 42 (14),1741–1746.
- [16] Jian-Hui Ye, Peter S. Fedkiw, A comparison of two post-casting treatment methods for perfluorosulfonated ionomer films, *Electrochimica Acta*. 1995 40 291-296.
- [17] Nancy Singhal, Anindya Datta; Reversible Tuning of Chemical Structure of Nafion Cast Film by Heat and Acid Treatment, *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 2395–2403.

- [18] D. Bajuk-Bogdanovic, I. Holclajtner-Antunovic, M. Todorovic, U. Mioc, J. Zakrzewska, A study of 12-tungstosilicic and 12-molybdophosphoric acids in solution, *J. Serbian Chem. Soc* 2008 73 197–209
- [19] C.E. Easterly, D.M. Hercules, M. Houalla, Electrospray-Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry: pH-Dependence of Phosphomolybdate Species, *Appl. Spectrosc.* 2001 55 1671–1675.
- [20] M. Sadakane, E. Steckhan, Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts., *Chem. Rev.* 1998 98 219–238.
- [21] C. Sun, J. Zhang, Fabrication and electrochemical behavior of multilayer films containing 1:12 phosphomolybdic anions and their electrocatalytic oxidation of ascorbic acid, *Electrochim. Acta.* 1998 43 943–950.
- [22] B. Keita, L. Nadjo, Electrochemistry of Isopoly and Heteropoly Oxometalates, in: *Encycl. Electrochem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [23] I.K. Song, M.A. Barteau, Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution, *J. Mol. Catal. A Chem.* 212 (2004) 229–236.
- [24] Porchet, F., Javet, P. Mass transfer phenomena at Nafion coated electrodes: Limits of the membrane model, *Electrochimica acta*, 40 (1995), 2569-2577.
- [25] Sachdeva, S., Turner, J. A., Horan, J. L., & Herring, A. M. The use of heteropoly acids in proton exchange fuel cells. In *Fuel Cells and Hydrogen Storage*, Springer Berlin Heidelberg, 140 (2011).
- [26] San Ping Jiang and Pei Kang Shen, *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*, CRC Press 2013 Pages 322–324 Print ISBN: 978-1-4665-1250-4 eBook ISBN: 978-1-4665-1253-5
- [27] Amirinejad, M., Madaeni, S. S., Rafiee, E., & Amirinejad, S. (2011). Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 377(1), 89-98.
- [28] Shaoqin Liu, Zhiyong Tang, Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects, *Nano Today* (2010) 5, 267—281
- [29] Maruyama, J., Abe, I., Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3381.
- [30] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy, second edition, *Ionics, Modern Electrochemistry*, Kluwer Academic Publishers, 2002. page 378-380.



- [31] Alberto Billi, Francesco Malatesta, Roberto Zamboni, and Antonio Indelli, Molal volumes of  $K_2SO_4$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ , and  $K_4Fe(CN)_6$  in water and in solutions of NaCl, *The Journal of Chemical Physics* 61, 4787 (1974); doi: 10.1063/1.1681803.
- [32] E. Fuentes-Quezada, A.K. Cuentas-Gallegos, J. G. Rivera, F. Castañeda, G. Orozco, Feasibility of the Redox Sulfur Recovery Process using Heteropoly Molybdophosphate, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 19 (2016) 85-90.
- [33] Davantès, A., Lefèvre, G. In situ real time infrared spectroscopy of sorption of (poly) molybdate ions into layered double hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (2013) 12922-12929.

## **CAPITULO IV. Evaluación de películas de nafion y ácido fosfomolibdico por electrooxidación de metanol.**

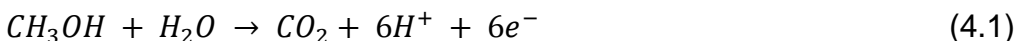
### **Resumen**

Electrodos de carbon recubiertos con una capa polimérica de nafion y ácido fosfomolibdico se estudiaron mediante voltametría en medio ácido. Además, se estudiaron electrodos recubiertos con capa polimérica de nafion, ácido fosfomolibdico y electrocatalizador (platino soportado en carbon poroso). Ambos estudios se realizaron en medios acuosos con y sin presencia de metanol. Casi todo el ácido fosfomolibdico se lixivia de la matriz de nafion. El ácido fosfomolibdico adsorbido sobre el carbon superficial permanece después de varios ciclos voltamétricos. Se puede postular que la lixiviación del ácido fosfomolibdico de las películas produce alta porosidad. A continuación, se aumentó la difusión de metanol y aumentó la corriente de electrooxidación. Además, se puede postular que existe una inhibición de la aglomeración de partículas de electrocatalizador de carbon-platino debido al ácido fosfomolibdico. Esto produce que mayor cantidad de platino este accesible al metanol.

## 4.1 Fundamento

### 4.1.1 Electrooxidación del metanol.

El metanol no contiene ningún enlace C-C y puede ser convertido casi completamente en  $\text{CO}_2$  con base en la reacción



La Figura 4.1 muestra el proceso de electrooxidación de MeOH en sus diferentes etapas. La primera de ellas consiste en la adsorción de metanol sobre la superficie de Pt, previamente deshidrogenada, para posteriormente llevar a cabo la electrooxidación del metanol. Esta reacción produce diferentes intermediarios, sin embargo, la fuerte adsorción que existe entre el CO y el Pt ocasiona una disminución en el número de sitios activos sobre la superficie del electrocatalizador y por consiguiente, una disminución en la cinética de reacción. Por esta razón, este paso se vuelve determinante para el proceso de electrooxidación del metanol. Mientras el CO no sea removido de la superficie del electrocatalizador (promovidos por los grupos OH generado por la oxidación del agua), los sitios activos seguirán estando bloqueados y, por ende, el desempeño de la reacción disminuirá. Para lograr la completa electrooxidación del metanol es necesario la formación de grupos OH vecinos al CO, lo que se logra únicamente a potenciales por encima de 0.45 V vs HNE, de ahí la gran utilidad de las aleación bi- o tri-metálicas del Pt con otros metales, como por ejemplo Pd o Ru.

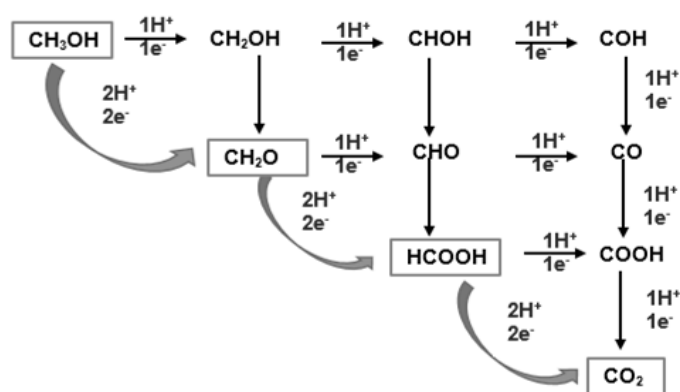


Figura 4.1. Representación esquemática del mecanismo de electrooxidación del metanol considerándolos intermediarios involucrados en la reacción de electrooxidación de MeOH [1-2].

## 4.2 Motivación.

Los capítulos anteriores se observó que las reacciones de ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) se presentan entre 0 a 0.4 V vs HNE, lo que dificulta la evaluación de su efecto en presencia de un electrocatalizador como platino, ya que a los mismos potenciales ocurren las reacciones del hidrógeno sobre este metal. La estrategia escogida para poder evaluar el efecto del ácido es utilizar la reacción de metanol como parámetro para evaluar el cambio de actividad electrocatalítica cuando se incorpora este ácido. En los capítulos anteriores se observó que la difusión de iones hierro, ya sean cationes o aniones es similar en un electrodo desnudo o cubierto con una capa polimérica que contiene ácido fosfomolibdico. Se sugirió casi una completa lixiviación del ácido de la capa polimérica dejando así una alta porosidad. Sin embargo, en la literatura se reporta que la incorporación del ácido en la capa electrocatalítica mejora la actividad electrocatalítica de las nanopartículas de metales nobles [3-8]. Esto supone que las partículas de carbon y metales nobles pueden adsorber los aniones del ácido fosfomolibdico y estabilizarlos. En este contexto, se investigó nuevamente una posible lixiviación del ácido fosfomolibdico de la capa de electrocatálisis.

## 4.3 Experimentación

### 4.3.1 Materiales y Reactivos

Se prepararon disoluciones con agua Milli-Q (18,2 M $\Omega$ ) y se desoxigenaron con Nitrógeno 99,99% Praxair (México). El  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , KCl y  $H_2SO_4$  fueron de grado reactivo ACS y se adquirieron de Sigma-Aldrich y J. B. Baker en México. El carbon poroso (Vulcan XC-72), ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y una disolución de ionomero de nafion® (5% en peso en alcoholes alifáticos inferiores) se adquirieron de Aldrich (EE.UU.). El polvo comercial de electrocatalizador de platino disponible en 30% en peso sobre carbon vulcan se obtuvo de E-TEK Inc. (USA).

El electrodo de referencia fue Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Radiometer REF621 (Francia), 640mV vs Electrodo de Hidrógeno Estándar (SHE). Todos los potenciales se reportaron frente a SHE. El electrodo de trabajo fue un alambre de grafito de 0,5 mm de diámetro Faber-Castell, México) o electrodo de carbon vítreo adquirido de Bas (EE.UU.) con área de 0.0707 cm<sup>2</sup>.

### 4.3.2. Preparación de películas

El carbon vítreo se preparó puliendo con una suspensión acuosa de alúmina de 0.05  $\mu\text{m}$  (Buehler USA) sobre tela. Posteriormente, los electrodos se enjuagaron con agua destilada, desionizada y sonicada antes de su uso. La barra de grafito se sumergió en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante 20 minutos y se secó, antes de cada deposición.

Los electrodos recubiertos con ionómero Nafion y ácido fosfomolíbico se recubrieron según se indica a continuación.

*Método 1:* Los electrodos de grafito o electrodo de carbon vítreo se prepararon pintándolos con tinta (5  $\mu\text{L}$ ) sobre la superficie y dejándola secar. La tinta líquida se sonicó (15 minutos) y está compuesta de 1 mg de negro de carbon con 60  $\mu\text{L}$  de etanol y 10  $\mu\text{L}$  de disolución de ionómero nafion.

*Método 2 o recubrimiento por inmersión:* Se introdujeron depósitos simples de capas de ácido fosfomolíbico sobre sustratos de carbon vítreo o de grafito mediante recubrimiento por inmersión (2 horas) en ácido fosfomolíbico 5 mM en etanol. En esta superficie se depositó una tinta de 5  $\mu\text{L}$  (60  $\mu\text{L}$  de etanol y 10  $\mu\text{L}$  de ionómero nafion) y dejándolo secar a temperatura ambiente.

### 4.3.3 Electrodo recubierto de nafion/ácido fosfomolíbico/carbon.

El ácido fosfomolíbico se disolvió en etanol con concentraciones de 0, 1, 5, 10, 15 y 20 mM. Separadamente, se añadió 1 mg de polvo de electrocatalizador de platino a 10  $\mu\text{L}$  de disolución de ionómero nafion. Posteriormente, la disolución de platino-nafion se mezcló con 60  $\mu\text{L}$  de disoluciones de ácido fosfomolíbico con diferentes concentraciones y se homogeneizaron por ultrasonido durante 15 minutos. Se aplicó un volumen de 5  $\mu\text{L}$  a la superficie de carbon de la tinta y después de evaporar los disolventes a temperatura ambiente las películas se formaron.

### 4.3.4 Mediciones

Se utilizó un potenciostato BioLogic VSP (EE.UU.) con una configuración estándar de tres electrodos. La voltamperometría cíclica se llevó a cabo a velocidades de barrido de 10  $\text{mVs}^{-1}$  a 200  $\text{mVs}^{-1}$ . Los datos se analizaron con base en la ecuación de Randles-Sevcik (2.9).

Los potenciales medio de pico en voltamperometría cíclica se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Mid-peak}} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (4.2)$$

Donde  $E_{pa}$  es el potencial pico anódico y  $E_{pc}$  es el potencial pico catódico [9]

Se determinaron las curvas de polarización a  $2 \text{ mVs}^{-1}$  para la estimación de la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , según la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{2.303RT \log j_0}{\alpha nF} - \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log j \quad (4.3)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de electrones,  $n$  número de electrones y  $F$  las constantes de Faraday.

Los electrolitos se analizaron mediante un Espectrofotómetro UV-Visible llamado Evolution Array PDA de marca Thermo Scientific (USA) y modelo 222-262000. Los electrolitos se analizaron después de 50 ciclos voltamétricos de los electrodos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M (pH 0.35).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron utilizando el instrumento JSM-6510LV de JEOL (Japón). Se confirmó la presencia de platino en las películas utilizando una unidad de espectroscopia de rayos X (EDS) dispersiva de energía para análisis elemental. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y a temperaturas de  $23 \pm 3^\circ \text{C}$ .

#### 4.4 Discusión y Resultados

La figura 4.2 muestra la microscopía de las películas en secciones transversales, lo que indica que su espesor es aproximadamente  $25\text{--}35 \mu\text{m}$ . Stanis [10] observó un grosor similar a la capa de electrocatalizador en las membranas de los conjuntos de electrodos, que fueron elaborados con Nafion 117 y varios heteropoliácidos. Sin embargo la imagen aun no es concluyente para determinar una lixiviación de molibdeno.

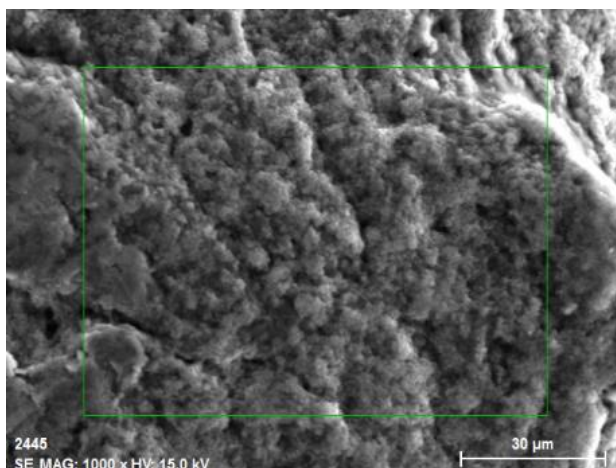


Figura 4.2. Imagen SEM de electrodos recubierto con nafion- ácido fosfomolibdico-platino sobre carbon vulcan poroso.

En la figura 4.3 podemos apreciar que el comportamiento voltamétrico de electrodos recubiertos con mezcla de nafion y ácido fosfomolibdico consiste en varios picos convolucionados. Los potenciales de medio pico a 0.56 V vs HNE, 0.39 V vs HNE y 0.16 V vs HNE pueden asignarse a los tres procesos de dos electrones del ácido fosfomolibdico, que siguen el esquema de las reacciones (4.4).

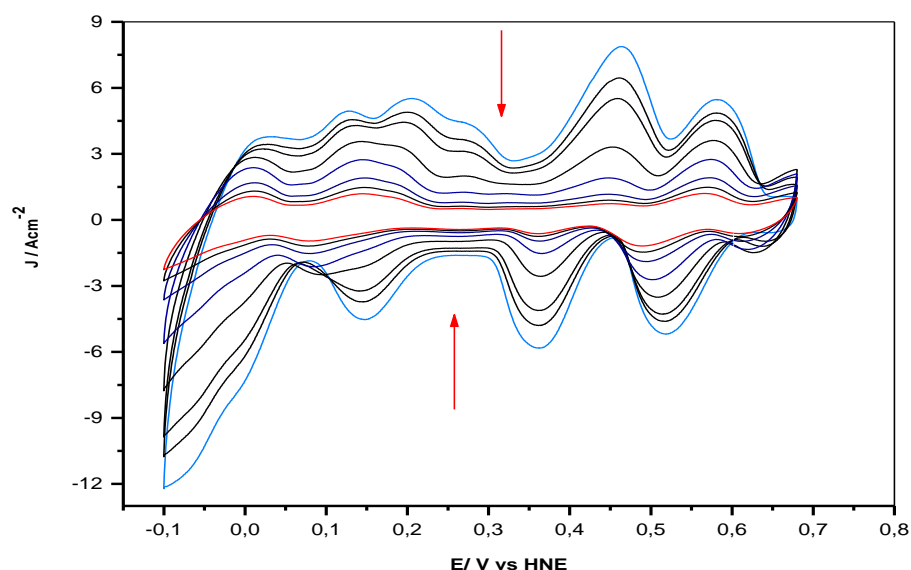


Figura 4.3. Voltametría cíclica de electrodos recubiertos de nafion-ácido fosfomolibdico en pH 0.3 ( $H_2SO_4$  0.5 M). Ciclos voltamétricos (2, 6, 10, 25, 50, 100, 150 y 200) a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  con el límite inferior a 0.1 V y el límite superior a 0.68 V. Las flechas muestran el decrecimiento de corriente y los ciclos 2 (—) y 200 (—) se identifican con líneas coloreadas.

Según los resultados presentados en la Figura 4.3 la intensidad de los picos disminuyó durante al transcurrir los ciclos voltamétricos, entonces, es probable que exista una lixiviación del ácido fosfomolibdico de las películas de nafion. Por lo que, las disoluciones obtenidas después de ciclar el electrodo recubierto en medio ácido se analizaron por espectroscopia UV-Visible. Las bandas del ácido fosfomolibdico fueron difíciles de detectar en el espectro mostrado en la figura 4.4, en cambio se observan bandas a 208 nm y un hombro en 222 nm que se pueden otorgar a  $MoO_4^{2-}$  y  $H_2MoO_4$  [11]. Esto sugiere que la estructura keggin no se conservó formándose polioxaniones de Mo.

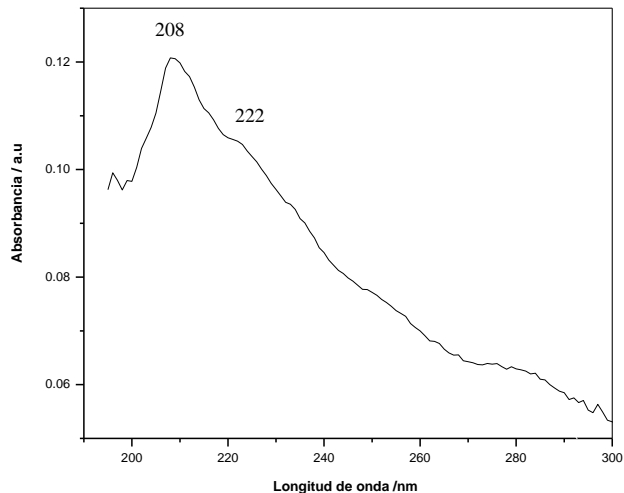


Figura 4.4. Espectro UV-Vis de disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M después de 50 ciclos voltamétricos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  sobre electrodo de carbon/nafion/ácido-fosfomolibdico/Pt-carbon-vulcan con una relación de 3.3 mg de ácido fosfomolibdico / mg de platino.

En vista de lo anterior, se deben tener en cuenta dos factores principales en los electrodos basados en ácido fosfomolibdico: (a) la solubilidad extremadamente alta del ácido que según el cambio de la carga de todo el voltamograma de la figura 4.3 queda el 37 % del ácido una vez realizados los ciclos voltamétricos y (b) su gran tamaño de aniones Keggin dentro de la matriz nafion, lo que a su vez da como resultado un puente ineficaz entre los grupos poliméricos o una cavidad de micelas inversas muy grandes en comparación con las formadas en nafion pristino. Entonces, considerando los resultados de los capítulos anteriores, se puede postular que la lixiviación del 63% ácido fosfomolibdico de las películas de nafion produce una alta porosidad y que el 37 % restante debe ser el incorporado en las partículas metal-carbon.

#### 4.4.1 Propiedades electroquímicas de la capa de electrocatalítica de nafion/platino/ácido-fosfomolibdico/carbon-vulcan.

Se ha informado de que el ácido fosfomolibdico aumenta más de 1.5-1.9 veces la actividad electrocatalítica de Pt electrocatalizador para electrooxidación de metanol [12]. Estos valores están de acuerdo con nuestros resultados experimentales de la Figura 4.6, donde se puede observar que las densidades de corrientes de intercambio aumentan cuando en la capa electrocatalítica está presente en el ácido fosfomolibdico.



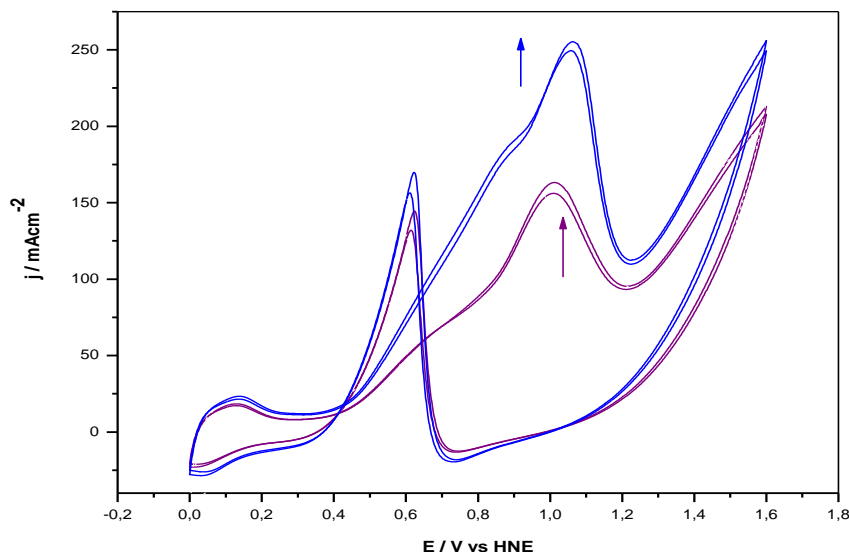


Figura 4.5. Voltamogramas de la película de nafion/ácido-fosfomolibdico/Pt/Carbon-vulcan (—) y nafion/Pt/Carbon-vulcan (—) en disoluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{OH}$  1 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. La relación en la película es de 2 mg de ácido fosfomolibdico / mg de platino. La flecha indica que la corriente aumentó del ciclo 75 al ciclo 100. Velocidad de barrido a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

En capítulos anteriores, se postuló que la porosidad de la película se formó en el proceso de lixiviación de ácido fosfomolibdico y que el 37% del ácido fosfomolibdico inicial permanece en la superficie de las partículas metal-carbon. Este material adsorbido sobre la superficie inhibe la agregación de las partículas metal-carbon, situación comentada en la literatura [8, 13-15]. Consideramos, que ambos efectos pueden explicar el aumento de observado en la Figura 4.5 corriente al introducir el ácido en la formulación del electrodo, sin embargo la voltametría no nos permite discriminar cuál de ellos tiene más influencia. Pan [12] postuló, con base en las densidades de corriente de intercambio que determinó, que el ácido fosfomolibdico promueve la reacción de transferencia de electrones. Existe en la Tabla 4.1 una diferencia entre los datos obtenidos por Pan [12] y nuestros datos, lo que explicamos con base en la diferencia entre los métodos usados en ambas investigaciones. En el método de Pan [12] se añade agua al preparar la tinta, lo que permite al ácido fosfomolibdico una fácil hidrólisis y el rompimiento de la estructura de keggin. En cambio en nuestra preparación sólo se utilizó disolventes orgánicos que estabilizan la estructura Keggin.

Tabla 4.1. La densidad de corriente de intercambio ( $J_0$ ) para la reacción de electrooxidación de metanol.

Platino soportado en carbon	$J_0 \mu\text{Acm}^{-2}$	Referencia
Grafito pirolítico *	15.8	[12]
Nanotubo de Carbon*	19.2	[12]
Nanotubo de Carbon - $\text{PMo}_{12}$ *	27.5	[12]
E-TEK	8.2	Este trabajo
E-TEK- $\text{PMo}_{12}$	97.3	Este trabajo

#### 4.5. Conclusiones preliminares

La imagen del SEM ilustra una distribución muy homogénea de platino en la región cercana de la superficie en presencia de ácido fosfomolibdico, sin embargo, no es concluyente para determinar la lixiviación del molibdeno.

En los estudios voltamétrico de los electrodos recubiertos con nafion/ácido-fosfomolibdico, en capítulos pasados, se postuló que una lixiviación casi total del ácido fosfomolibdico de las películas, lo que produce una alta porosidad. El estudio de las películas nafion/ácido-fosfomolibdico/platino/carbon-vulcan indica que cierta cantidad permanece en la aglomerado gracias a la adsorción sobre las partículas metal-carbon poroso. Esta adsorción puede inhibir el proceso de aglomeración de las partículas. Ambos procesos producen una mayor área de platino accesible al metanol, ya que la corriente aumenta. La corriente de intercambio indica que nuestra forma de preparación del electrodo con nafion/ácido-fosfomolibdico es diferente a lo reportado en literatura y que probablemente la estructura Keggin se mantenga en nuestros electrodos.

## 4.5 Referencias

- [1] Allen J. Bard, Martin Stratmann. *Encyclopedia of Electrochemistry: Volume 2 Interfacial Kinetics and Mass Transport*, Wiley-VCH, 2003. Pag. 470.
- [2] James Larminie, Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained, Second Edition*. Wiley-VCH, 2003. Pag. 145.
- [3] Genovese M, Lian K. Polyoxometalate modified inorganic-organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2015; 19:126–37. doi:10.1016/j.cossms.2014.12.002.
- [4] Kulesza PJ, Pieta IS, Rutkowska IA, Wadas A, Marks D, Klak K, et al. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides. *Electrochim Acta* 2013; 110:474–83. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.052.
- [5] Kourasi M, Wills RG a, Shah a. a., Walsh FC. Heteropolyacids for fuel cell applications. *Electrochim Acta* 2014; 127: 454–66. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.006.
- [6] Huang H, Wang X. Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *J Mater Chem A* 2014; 2:6266. doi:10.1039/c3ta14754a.
- [7] Li J-S, Dong H-Q, Li S-L, Li R-H, Dai Z-H, Bao J-C, et al. Polyoxometalate-assisted fabrication of the Pd nanoparticle/reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced methanol-tolerance for the oxygen reduction reaction. *New J Chem* 2016; 40:914–8. doi:10.1039/C5NJ01659B.
- [8] Hong L, Gui Y, Lu J, Hu J, Yuan J, Niu L. High performance of polyoxometalate/PtPd nanoparticles/carbon nanotubes electrocatalysts for the methanol electrooxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38:11074–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.022.
- [9] Bard JA, Inzelt G, Scholz F, editors. *Electrochemical Dictionary*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2008, p. 481–557. doi:10.1007/978-3-540-74598-3\_16.
- [10] Stanis RJ, Kuo M-C, Turner J a., Herring AM. Use of W, Mo, and V Substituted Heteropolyacids for CO Mitigation in PEMFCs. *J Electrochem Soc* 2008; 155:B155. doi:10.1149/1.2815917.

- [11] Oyerinde OF, Weeks CL, Anbar AD, Spiro TG. Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis. *Inorganica Chim Acta* 2008; 361:1000–7. doi:10.1016/j.ica.2007.06.025.
- [12] Pan D, Chen J, Tao W, Nie L, Yao S. Polyoxometalate-modified carbon nanotubes: new catalyst support for methanol electro-oxidation. *Langmuir* 2006; 22:5872–6. doi: 10.1021/la053171w.
- [13] Guo ZP, Han DM, Wexler D, Zeng R, Liu HK. Polyoxometallate-stabilized platinum catalysts on multi-walled carbon nanotubes for fuel cell applications. *Electrochim Acta* 2008; 53:6410–6. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.050.
- [14] Cui Z, Guo CX, Li CM. Self-assembled phosphomolybdic acid–polyaniline–graphene composite-supported efficient catalyst towards methanol oxidation. *J Mater Chem A* 2013; 1:6687. doi:10.1039/c3ta10842b.
- [15] Li Z, Huang X, Zhang X, Zhang L, Lin S. The synergistic effect of graphene and polyoxometalates enhanced electrocatalytic activities of Pt- $\{PEI-GNs/[PMo_{12}O_{40}]^{3-}\}_n$  composite films regarding methanol oxidation. *J Mater Chem* 2012; 22:23602. doi:10.1039/c2jm35239g.

## **CAPÍTULO V. Integración del reactor electroquímico de placas paralelas para la producción de hipoclorito de sodio.**

### **Resumen**

Es importante determinar el comportamiento hidrodinámico del reactor de placas paralelas, ya que estas mediciones podrán determinar si el flujo dentro del reactor tiende a la forma ideal. Por lo anterior, en el presente capítulo se presentan los resultados de la caracterización hidrodinámica de un reactor de placas paralelas. Se presenta la determinación de los tiempos de residencia usando sulfato de cobre o colorante rojo como trazador. El reactor puede operar en forma de flujo pistón, pero consideramos que es preferible denominar el comportamiento del flujo tiene a la forma de función de pulso instantáneo. Por lo anterior, se espera los procesos estén mayormente determinados por la capacidad electrocatalítica de los materiales de electrodos que por fenómenos de transporte de masa. El reactor electroquímico de placas paralelas (REPP) para la producción de hipoclorito de sodio utiliza como reactivo una disolución de cloruro de sodio de 16 y 32 gL<sup>-1</sup> y como ánodo un electrodo DSA, además como cátodo una placa de acero inoxidable, la cual se modificó, en ciertos experimentos, con un recubierto de Nafion/PMo<sub>12</sub>/C-Pt. Este recubrimiento fue estudiado en los capítulos anteriores. Obteniéndose como resultado poco aumento en la eficiencia del reactor electroquímico, resultado que contradice lo esperado inicialmente en este trabajo.

### **5.1 Fundamento**

La determinación de los tiempos de residencia en los reactores químicos o electroquímicos es esencial para determinar su viabilidad, siendo esto es posible a través de la información que da dicha técnica sobre el comportamiento del flujo en dicho reactor. El concepto de tiempo de residencia se aplica a cualquier entidad conservada que entra en un sistema de flujo. Suponemos que la entidad finalmente saldrá del sistema, nunca volverá. El tiempo que pasa dentro de los límites del sistema entonces se considera que es su tiempo de residencia promedio ( $t$ ) [1].

Los reactores electroquímicos del tipo filtro-prensa suelen ser los más utilizados [2]. La razón de esto se debe a su alta disponibilidad y a su fácil escalado. A la entrada del reactor el perfil de velocidades se aproxima más a un patrón turbulento que a uno laminar. Esto se debe al cambio en la geometría que se produce a la entrada/salida del compartimento de reacción, que genera un alto grado de turbulencia. El estudio del

efecto entrada/salida puede llevarse a cabo a través de técnicas electroquímicas, por ejemplo, a través del estudio del coeficiente de transporte de materia global,  $k_m$ , obtenido al registrar las curvas de intensidad de corriente límite ( $i_L$ ) del sistema,  $i_L$  versus  $t$ .

### **5.1.1 Fenómenos de transporte involucrados en los reactores electroquímicos.**

El rendimiento y la eficiencia de los procesos electroquímicos, dependen de manera importante de los fenómenos que ocurren dentro de los reactores utilizados, los cuales están relacionados con la velocidad del transporte de masa de los reactivos hacia los electrodos. En la práctica resulta muy laborioso cuantificar estos fenómenos de transporte, por ejemplo, conocer la velocidad exacta y los gradientes de concentración en cada punto del campo de flujo, entre otras variables. Además, es difícil correlacionar estas cuantificaciones con el rendimiento global del reactor. Una estrategia para solucionar estas dificultades es representar los fenómenos de transporte involucrados a través de modelos matemáticos, que describen de manera global el rendimiento de la celda, con respecto a la distribución de flujo y su distribución de flux de masa. Los modelos deben considerar que existen fenómenos interrelacionarlos cuando las celdas se operan. En la figura 5.1 se presentan los principales fenómenos involucrados en el comportamiento del reactor electroquímico, que son: termodinámica (potencial eléctrico según la ecuación de Nernts), cinética electródica (que estudia las velocidades de reacciones electroquímicas), hidráulica (describe la distribución de fluido dentro de la celda, sus desviaciones y el efecto de caídas de presión), transporte de masa (describe el transporte de las especies electroactivas a la superficie del electrodo), y la distribución de corriente y potencial (asociada con la selectividad de reacciones electroquímicas, por lo tanto, con la eficiencia de corriente) [3].

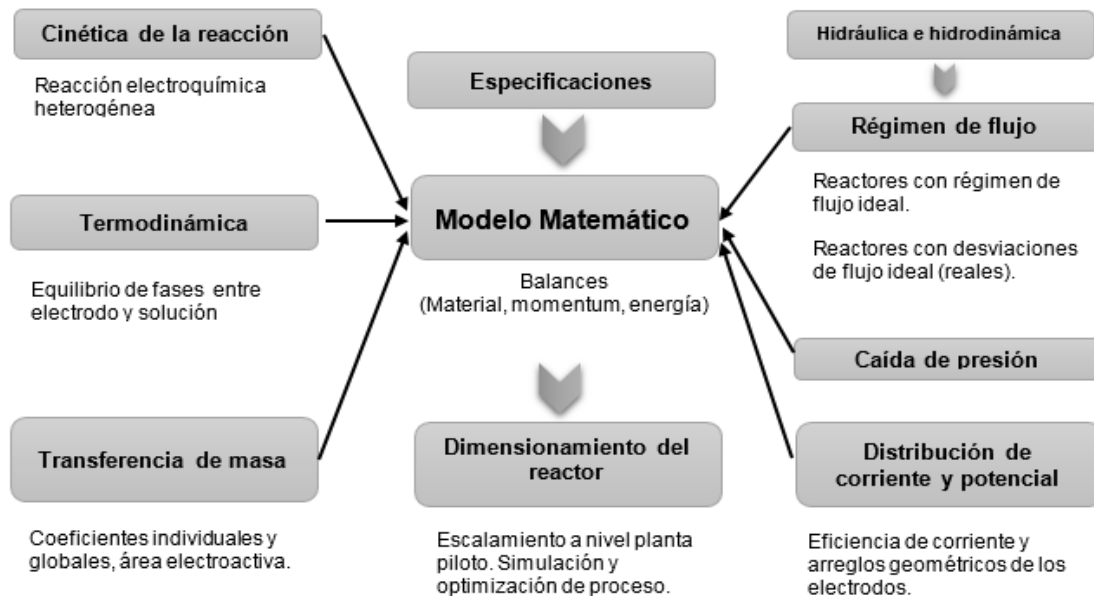


Figura 5.1 Esquema de interrelación de los fenómenos de transporte y velocidad de reacción en el comportamiento del reactor electroquímico

## 5.2. Experimentación

### 5.2.1 Materiales y equipo

El generador de hipoclorito de sodio consta de una celda de electrólisis que fue diseñada y construida en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). El reactor electroquímico está integrado por el cátodo, el cual es de acero inoxidable 316 (como se puede ver en la figura 5.2) y el cual se compara contra un cátodo recubierto con una tinta nafion/ácido-fosfomolibdico/platino/carbon-vulcan (preparada como se indica en el capítulo IV) el cual se puede observar en la figura 5.3, mientras que en el ánodo se utilizó un ánodo tipo electrodo dimensionalmente estable (por su siglas en inglés DSA), ambos con una superficie de 70.88 cm<sup>2</sup>, en la tabla 5.1 se enlistan las especificaciones del equipo.

Se utilizó una fuente de poder con la cual se aplicó el voltaje necesario para la producción de hipoclorito, (EZ DC Power Supply, GP-4303DU); también se empleó un equipo Hach (SC100, LXV401.52.00002) para la medición de conductividad eléctrica y temperatura de la disolución en el tanque de almacenamiento durante las pruebas.

La bomba hidráulica (Aromag 65 / 90W AC) impulsó la disolución de electrólito desde el tanque de almacenamiento a la celda de electrólisis, a través de la tubería y de vuelta al tanque de almacenamiento.

Por otro lado todos los reactivos utilizados fueron grado analítico, además la disoluciones utilizadas para la determinación de hipoclorito de sodio se prepararon con agua Mili-Q y conforme a la Norma Mexicana NMX-AA-124-SCFI-Vigente.

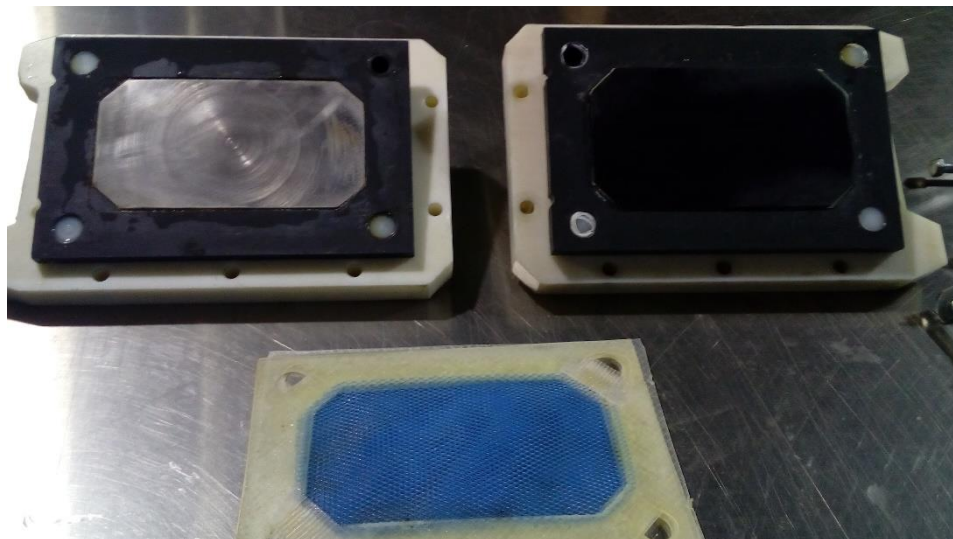


Figura 5.2 Celda electrolítica sin ensamblar: parte superior izquierda cátodo (acero inoxidable), parte superior derecha ánodo (DSA), parte inferior mallas (tipo red de Asahi Glass).

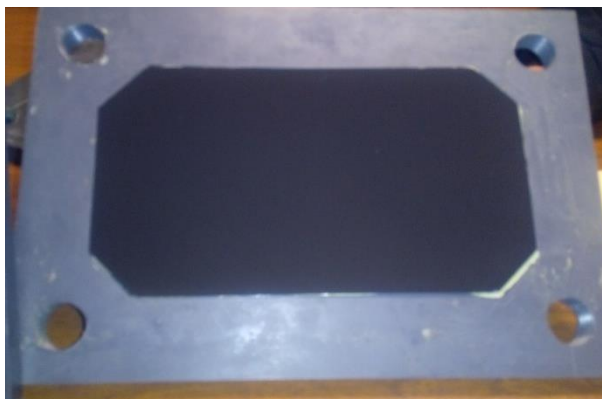


Figura 5.3 Cátodo base de acero inoxidable recubierto con tinta de C-Pt/Nafion-PMo<sub>12</sub>



Tabla 5.1 Especificaciones del equipo.

Dimensión del separador	0.16 m x 0.24 m
Dimensión del marco interior de la celda	0.10 m x 0.18 m
Placa de ánodo.	DSA
Placa de cátodo.	Acero inoxidable 326L o Tinta nafion/ ácido- fosfomolibdico/ platino/ carbon-vulcan
Espesor del espaciador de polipropileno.	$7.5 \times 10^{-4} \text{m}$
Porosidad del de espaciador con malla en forma de diamante.	0.8062

La figura 5.4 muestra un diagrama de flujo del proceso electroquímico propuesto para la producción de productos de hipoclorito de sodio. Las reacciones que se produce en el proceso son las que se presentaron en la sección de introducción correspondiendo a las ecuaciones (1.1 a 1.5). El proceso mostrado en esta figura es de tipo batch con recirculación y la celda electrolítica es donde se efectúa la electrólisis de la salmuera para producir cloro gaseoso (1.1) e hidrógeno (1.2). El gas de cloro reacciona en el agua de acuerdo a las ecuaciones (1.3-1.5) para formar hipoclorito de sodio. En la introducción de la tesis se detalla más el mecanismo. El hidrógeno gaseoso se separa de la disolución de hipoclorito, ya que el tanque de almacenamiento durante el proceso permanece abierto al ambiente.

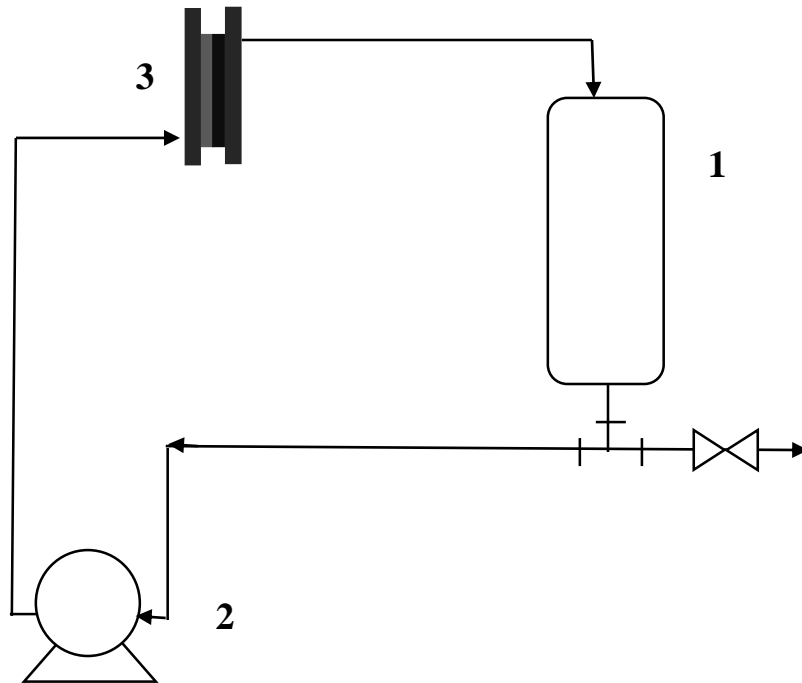


Figura 5.4 Diagrama de flujo del experimento: 1) tanque de almacenamiento, 2) bomba hidráulica, 3) reactor electroquímico PP.

## 5.2.2 Determinación de los tiempos de residencia

### 5.2.2.1 Usando sulfato de cobre como trazador.

Se utilizó como trazador una disolución de sulfato de cobre pentahidratado con una concentración 0.98 M, la cual fue inyectada a la entrada del reactor mediante una jeringa. La concentración del rastreador fue medida con una celda de electrólisis colocada exactamente a la salida del recipiente, el ánodo y cátodo de esta celda eran de cobre. Se midió la corriente del par redox ( $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^{+2}$ ) al imponer una diferencia de potencial entre cada electrodo de 1 V con una fuente de poder, la corriente de la reacción se midió con un multímetro con interface para computadora en donde se registraban los resultados. La concentración de cobre fue equivalente a la corriente de electrodeposición. Se inyectaron 10 mL de disolución al reactor cilíndrico y 1 mL de disolución al reactor de placas paralelas. El flujo de entrada fue establecido a tres diferentes caudales, 0.4 LPM, 0.8 LPM y 1.6 LPM. Las mediciones para las tres diferentes velocidades se realizaron por triplicado.

Los gráficos de concentración de sulfato versus tiempo se normalizaron arbitrariamente considerando la mayor densidad de corriente como 100% de concentración de sulfato y el tiempo del máximo de concentración se consideró igual 1.

### **5.2.2.2 Usando como trazador colorante.**

Se construyó una celda de visualización idéntica en dimensiones al reactor de placas paralelas. La celda de visualización se compone por una placa uniforme de polipropileno blanco ligeramente translucido (permite un mejor filtrado de la luz), ensamblada junto a una placa de PVC gris con una ventana de acrílico de la misma forma que tienen los electrodos del reactor de placas paralelas. El ensamble se realizó colocando las dos placas de forma paralela y en medio de las placas se colocó un separador, se usaron dos separadores diferentes con el mismo gap (1.5 mm) uno con malla y otro sin malla con la finalidad de observar el efecto de la malla sobre la conformación del flujo, al final se atornillaron las placas para eliminar fugas. En la placa de PVC se encuentra la entrada del flujo y en la placa de polipropileno la salida del flujo. Ensamblada la celda de visualización, esta se montó sobre el equipo de pruebas conectando las tuberías del flujo; que a su vez están conectadas a la bomba, tanque de alimentación y el tanque de desagüe. La celda de visualización se cubrió con una protección oscura para minimizar interferencias de la luz ambiental y mejorar el contraste. Se usó una cámara digital compacta marca Samsung montada en un trípode para la grabación de las secuencias de imágenes.

Para poder observar la conformación del flujo se inyectó a la entrada 1 mL de una disolución de colorante rojo (aprox. 5 g en 500 mL); esto se realizó por triplicado para tres diferentes velocidades de flujo 0.4, 0.8 y 1.6 LPM.

### **5.2.3 Medición automática del flujo por procesamiento de imágenes**

Para visualizar el flujo que pasó al campo de flujo (espaciador de malla romboidal), se construyó un marco transparente utilizando las dimensiones del electrodo. El marco interior y los separadores se sujetaron entre dos ventanas o marcos exteriores. El trazador de tinte se inyectó lo más rápidamente posible ( $t: 0$  s) para obtener el pulso de del trazador. La imagen digital del tinte se capturó utilizando el modo de vídeo de una cámara digital con resolución VGA de 10,2 megapíxeles (30 imágenes / s) sin flash durante 30 s. La cámara convirtió las señales no eléctricas (luz) en señales eléctricas y almacenar las imágenes en el formato de archivo AVI. Posteriormente, los marcos del archivo de video fueron convertidos a formatos de imagen JPEG. Cada píxel (elemento de imagen) de la imagen tiene un valor de brillo que varía de 0 (negro) a 255 (blanco). Posteriormente, para cada imagen individual, se trazó el número de píxeles en cada nivel de brillo (histograma) en cada imagen. Entonces, todo el histograma se ajusta a un

histograma de referencia arbitrario. Este procedimiento se describe mediante los siguientes pasos: En primer lugar, se detectó la región del campo de flujo antes de que se inyectara el colorante en el mismo. La Figura 5.5a muestra la imagen del reactor sin colorante que se utilizará para calcular una máscara del campo de flujo. Dado que el borde del campo de flujo y la malla tenían color (azul), esta característica se usó para determinar la máscara como se ilustra en las Figuras 5.5b y 5.5c. La Figura 5.5b se calculó usando el componente de saturación de color. Esto se calculó en cada punto (pixel) de la imagen por la diferencia entre el valor máximo de los tres canales de la imagen en color (rojo, verde y azul) y el valor mínimo de los mismos. Por lo tanto, para el color de nivel de gris los valores máximo y mínimo eran similares, por lo tanto el valor de saturación era cero, mientras que para un punto de color esta diferencia toma un máximo como se muestra en la Figura 5.5b. Una vez que la saturación se calculó en la región interior, el campo de flujo se convirtió en imagen de la Figura 5.5c. Esta imagen de máscara define estrictamente la región de análisis o el campo de flujo. La segunda etapa consistió en calcular el flujo de colorante a lo largo de la secuencia de imágenes, es decir, imaginar con la concentración de colorante. Las Figuras 5.5d y 5.5e ilustran dos tiempos instantáneos de esta secuencia, mientras que las imágenes de las Figuras 5.5f y 5.5g muestran sus componentes de saturación. Para aislar el colorante, se aplica la imagen de máscara en la Figura 5.5c de la siguiente manera: para cada punto (píxel) de la imagen su valor de nivel de gris fue copiado a una imagen de salida si pertenece a la máscara, de lo contrario se estableció un valor cero en la imagen de salida. Anteriormente, se realizó un proceso de filtrado para eliminar la red que pertenece al espaciador entre mallas romboideas. Las figuras 5.5h y 5.5i ilustran las imágenes de salida calculadas a partir de las imágenes 5.5f y 5.5g, respectivamente. Finalmente, la concentración de colorante se calculó midiendo el área de estas imágenes y consecuentemente se integró la función de nivel de gris (imagen) en esta área. Por lo tanto, este parámetro (área) se utilizó como un estimador de la concentración de colorante.

Un programa de análisis de imagen fue escrito usando software MATLAB 5.3 (Mathworks) determinado la concentración del tinte rojo. El algoritmo dividió la foto en muestras romboidales, cada una de 40 x 120 píxeles de dimensión (40 píxeles a lo largo del eje de rotación, 120 píxeles a lo largo de la sección transversal) y calculó la fracción de píxeles que cubría el tinte rojo frente a los que cubrían la foto blanca.

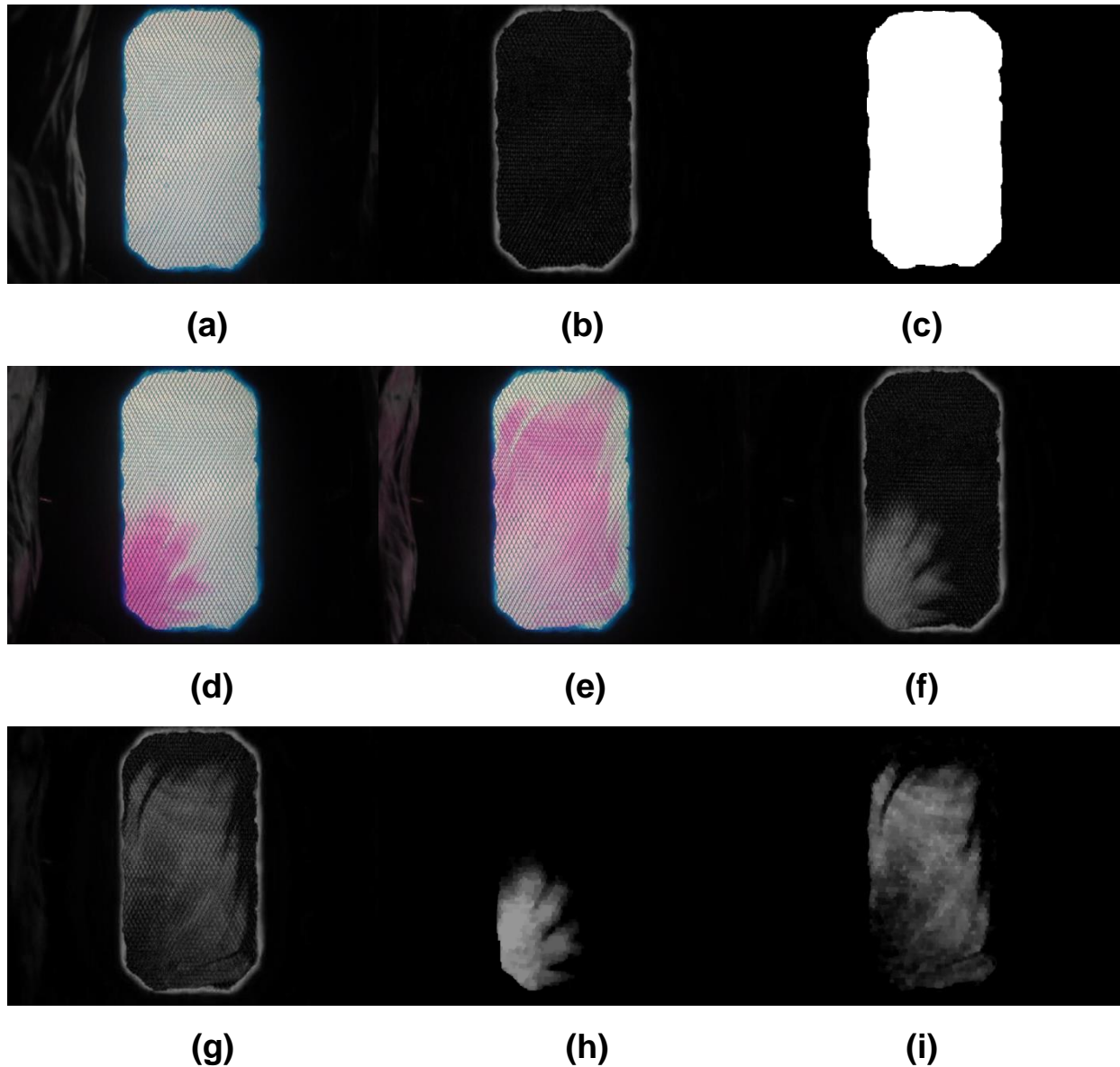


Figura 5.5 Eventos sucesivos de transformación de la imagen para convertir el resultado cualitativo en cuantitativo

En el caso de colorante se normalizó al 100% de la concentración y el máximo de concentración como 1. Esta normalización se realizó para comparar las dos técnicas.

#### 5.2.4 Evaluación del ajuste del modelo matemático de pulso instantáneo

La respuesta de concentración de trazador con el tiempo se ajustó con la función pulso instantáneo que en inglés se denomina “infinite short pulse” (ecuación (5.1)). Esta ecuación describe un comportamiento donde la concentración se incrementa exponencialmente para llegar a un máximo, para instantáneamente decaer exponencialmente. Es importante mencionar que en la literatura a veces esta función se

confunde con la función delta de Dirac. Esta última su valor siempre es cero, excepto para  $t=a$ , cuando este valor es infinito positivo. Matemáticamente, la función delta no es una función, porque es demasiado singular y en nuestro texto se intentará no hacer referencia a ella.

$$y = y_0 + A(1 - e^{-\frac{x-x_0}{t_1}})^p e^{-\frac{x-x_0}{t_2}} \quad (5.1)$$

$y_0$  es el % inicial del trazador,  $x_0$  el centro o el tiempo normalizado,  $A$  es la amplitud del pico del pulso,  $t_1$  el tiempo de crecimiento exponencial,  $p$  potencia del crecimiento exponencial,  $t_2$  el tiempo de la función del pulso exponencial de decaimiento. El software Origin 7.5 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EE. UU.) aplicó automáticamente los ajustes de mínimos cuadrados a la función de pulsos (5.1) a cada pico de pulso.

Su uso también Origin Lab para simular la curvas de tiempos de residencia con base en la ecuación (5.1).

### 5.2.5 Producción de hipoclorito de sodio.

Se ensambló el REPP con dos conjuntos de electrodos: 1) sistema R1 consiste en un electrodo tipo DSA como ánodo y una placa de acero inoxidable como cátodo; 2) sistema R2 utilizando el mismo electrodo tipo DSA pero con un cátodo con base en acero recubierto de una tinta de carbon vulcan-platino mezclado con nafion-ácido fosfomolibdico.

Tabla 5.2 Sistemas electrolíticos estudiados para la producción de Hipoclorito de Sodio e Hidrógeno.

Concentración salmuera	Sistema R1	Sistema R2
	Potencia promedio kW aplicada al REPP	
16 gL <sup>-1</sup>	2.350 x10 <sup>-3</sup>	1.840 x10 <sup>-3</sup>
	5.430 x10 <sup>-3</sup>	2.860 x10 <sup>-3</sup>
	9.140 x10 <sup>-3</sup>	6.400 x10 <sup>-3</sup>
32 gL <sup>-1</sup>	2.650 x10 <sup>-3</sup>	2.230 x10 <sup>-3</sup>
	6.950 x10 <sup>-3</sup>	2.340 x10 <sup>-3</sup>
	9.200 x10 <sup>-3</sup>	8.500 x10 <sup>-3</sup>

Dónde: Sistema R1) celda electrolítica con ánodo-DSA y cátodo-acero inoxidable 316; Sistema R2) celda electrolítica con ánodo-DSA y cátodo-tinta C-Pt/nafion-PMo<sub>12</sub>.

Se realizaron curvas de polarización a cada tipo de reactor y dos concentraciones distintas de la salmuera 16 y 32 gL<sup>-1</sup>. En todas las mediciones la velocidad másica del flujo fue de 1 LPM. El potencial se fue variando un volt cada 5 minutos y obteniéndose como respuesta la corriente eléctrica del sistema electrolítico, con esta información se partió para establecer los potenciales de entrada de las diferentes pruebas de producción de hipoclorito de sodio. Una vez determinado el potencial de la celda con base en las curvas de polarización de cada concentración y sistema de electrodos, se operó el reactor durante 5 horas. Para mayor claridad se comenta que la producción de hipoclorito de sodio utilizando disoluciones de NaCl a dos concentraciones distintas, dos conjuntos de electrodos y con tres potencias eléctricas aplicadas al REPP. El diseño se presenta en la tabla 5.2 con las condiciones de cada medición. En todas las pruebas la velocidad del flujo fue de 1 LPM. Se realizó una réplica de cada medición.

### **5.3. Resultados**

#### **5.3.1 Determinación de los tiempos de residencia (RTD) utilizando sulfato de cobre como trazador.**

Los tiempos de residencia (RTD por sus iniciales en inglés) se han obtenido experimentalmente utilizando sulfato de cobre como trazador, cuya concentración fue medida a la salida del reactor del campo de flujo, la figura 5.6 muestra la densidad de corriente eléctrica normalizada frente al tiempo normalizado. Curvas similares son mostradas en el trabajo de Hidalgo [5], pero sin normalizar los tiempos y corrientes. En el trabajo de Hidalgo [4] se observa que la cola de la curva es menor al aumentar la velocidad de entrada. Este resultado es esperado, ya que si el flujo tiene mayor velocidad será menor su tiempo de residencia, sin embargo un buen desempeño del reactor ocurre cuando la curva de residencia del material asemeja a la función pulso (5-1), es decir, que la concentración aumente exponencialmente dentro del reactor y salga de manera exponencial del mismo, todo ello en un tiempo muy corto. Esto indicaría un flujo ideal tipo pistón con poca diferencia en velocidades de flujo dentro del campo de flujo. El considerar la función pulso como principal modelo para explicar el RTD es un enfoque muy diferente al modelo de tanques en serie usado por Hidalgo [4] y además es diferente del enfoque usado en [5] donde el número de Peclet se usó como criterio de dispersión axial. En la Figura 5.6 muestra los tiempos de residencia del sulfato de cobre de un reactor que opera

con malla. Las respuestas observadas en las figuras 5.6a y 5.6b indican bastante reproducibilidad, pero en la respuesta obtenida a mayor valor de velocidad de entrada (1.6 LPM) existen diferencias entre las tres mediciones, las cuales se realizaron en las mismas condiciones. Una posible explicación es que la inyección del sulfato de cobre en el flujo de entrada tiene una mayor resistencia (mayor presión interna) y entonces el operador no administró un pulso instantáneo. Teniendo lo anterior en consideración la Figura 5.6d indicaría que al aumentar la velocidad de entrada la cola de dispersión disminuye tendiendo a un flujo pistón, lo cual es un resultado similar al observado en [5]. La Figura 5.7a muestra el resultado de medir la concentración de sulfato de cobre a la salida del reactor en un reactor sin malla. Se observa que los resultados a velocidades de flujo de 0.4 LPM y 0.8 LPM son muy similares y solamente con una alta velocidad de flujo (1.6 LPM) disminuye la cola de la curva. La Figura 5.7b muestra que la cola de la curva en un reactor sin malla es mayor que en un reactor con malla. Lo anterior indica un alejamiento del comportamiento ideal de flujo tipo pistón. Para cuantificar este efecto se presenta la Tabla 5.3, donde se evalúa el ajuste del modelo de pulso (5.1) con las curvas experimentales. En general la forma de curva de tiempos de residencia tiene un ajuste apenas aceptable a la forma descrita por la ecuación de pulso (5.1). Los valores de  $t_1$  y  $p$  y sus errores relativos indican que las curvas no tienen un comportamiento de crecimiento exponencial estricto. Esto ocurre porque la inyección del trazador se realizó durante un lapso de tiempo finito y no es del todo de forma instantánea. Aun así el flujo dentro del reactor sin malla se aleja más de un comportamiento de crecimiento exponencial de la concentración. Es notorio que el tiempo  $t_1$  es menor sin malla, lo que nos sugiere existe un flujo en corto-circuito y que la malla crea una resistencia que disminuye la velocidad del flujo. El tiempo  $t_2$  es notoriamente menor en presencia de la malla lo que indica que el decrecimiento es exponencial (menor cola de curva). Esto también sugiere una menor dispersión de la velocidad de flujo dentro del reactor en reactor con malla.



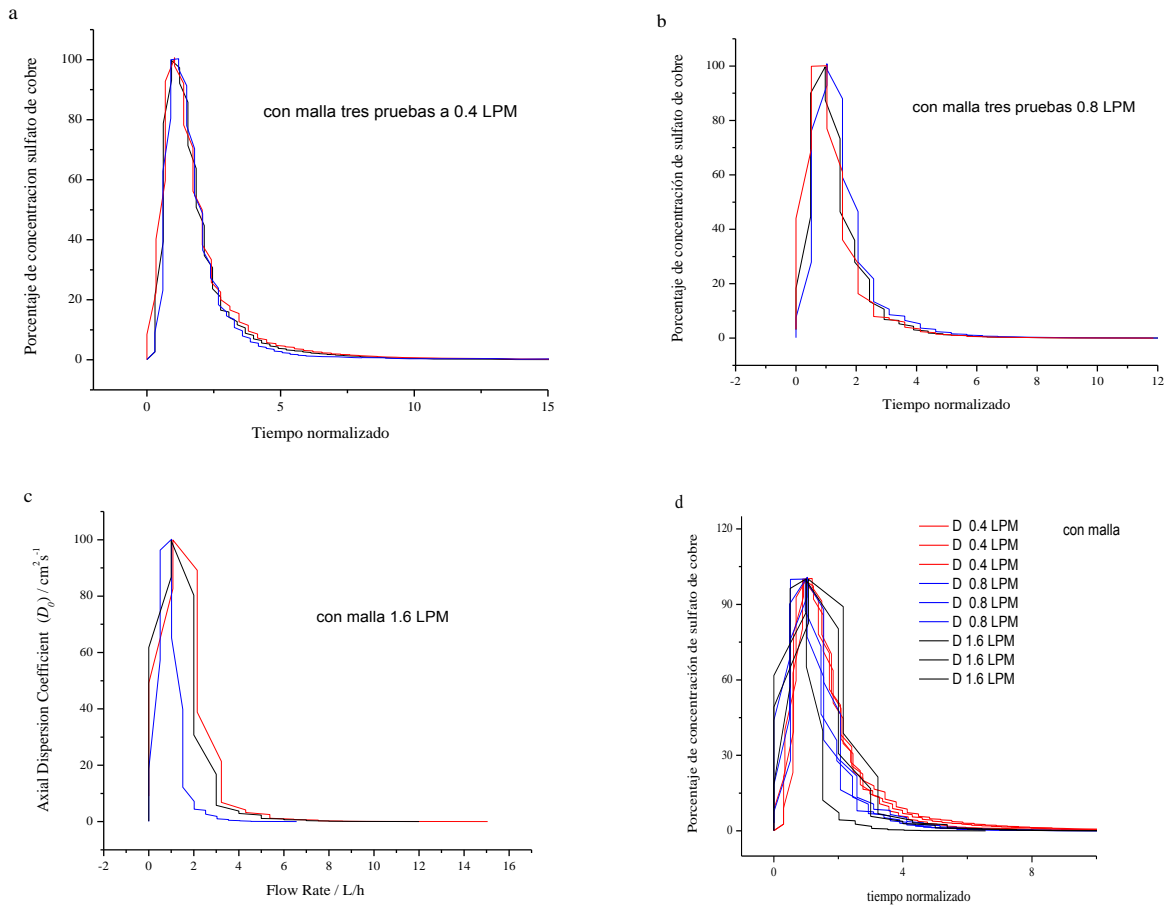


Figura 5.6 Se presentan las curvas de porcentaje de concentración de sulfato de cobre versus tiempo normalizado, de un reactor que opera con malla a un flujo a) 0.4 LPM, b) 0.8 LPM y c) 1.6 LPM. Además se presenta una comparación de las tres velocidades de flujo en la figura d).

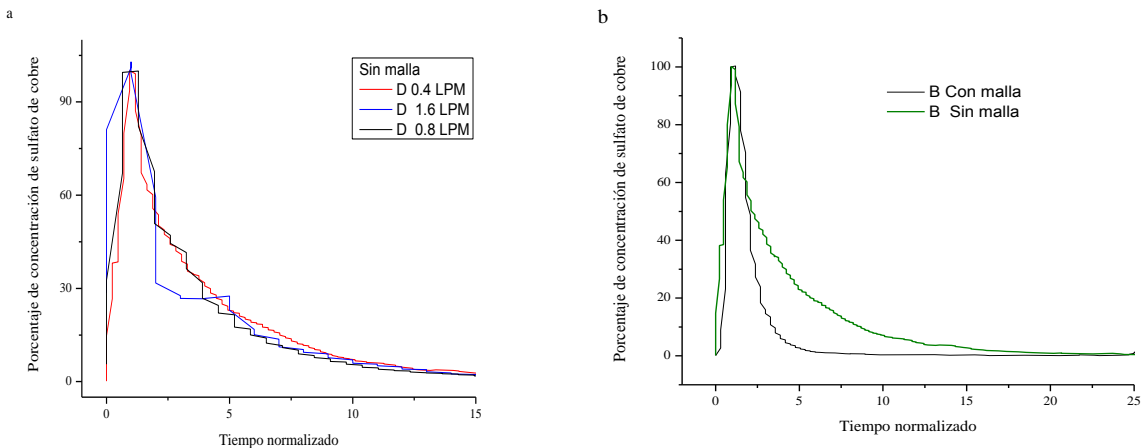


Figura 5.7 Se presentan las curvas de porcentaje de concentración de sulfato de cobre versus tiempo normalizado, de un reactor que opera sin malla en a) velocidades diferentes del flujo de entrada, los cuales están indicados en un recuadro en la figura; b) comparación de la curva de residencia de un reactor con malla y otro sin ella, ambos a una velocidad de entrada del flujo a 0.4 LPM.

Tabla 5.3 Evaluación del ajuste de la ecuación (5.1) con las curvas de residencia experimentales de las Figura 5.6 y 5.7

Variable		$y_0$	$x_0$	A	$t_1$	P	$t_2$	$R^2$	
	<b>0.4</b>	Valor	3.14452	-2.14558	264.61111	0.2518	21597.88	2.73802	0.9584
	<b>LPM</b>	Error	0.65119	1930.4152	186688.83	0.0523	$1.667 \times 10^8$	0.12134	
<b>Sin malla</b>	<b>0.8</b>	Valor	2.78595	0.60915	115.02572	0.0417	0.65279	2.2526	0.9536
	<b>LPM</b>	Error	0.76988	333509.76	$1.703 \times 10^7$	7594	$6.827 \times 10^6$	0.17369	
	<b>1.6</b>	Valor	4.97569	-0.00119	164.0051	0.0650	0.29668	1.69049	0.8973
	<b>LPM</b>	Error	1.44813	40346.338	$3.914 \times 10^6$	35761.7	$2.252 \times 10^6$	0.3338	
	<b>0.4</b>	Valor	1.61509	-0.98591	1658.1174	0.33529	170.0235	0.83931	0.9779
	<b>LPM</b>	Error	0.69507	11.1406	21655.618	0.08005	5842.720	0.06893	
<b>Con malla</b>	<b>0.8</b>	Valor	1.86701	0.3926	1641.1984	8.35281	0.67786	0.56037	0.9459
	<b>LPM</b>	Error	1.91942	0.63494	$1.09147 \times 10^6$	8327.32	3.12136	11.3849	
	<b>1.6</b>	Valor	2.07981	0.03727	16398.202	0.65778	5.11687	0.24561	0.9135
	<b>LPM</b>	Error	3.14918	85.39412	$1.35062 \times 10^6$	107.255	1455.979	5.55158	

### 5.3.2. Determinación de los tiempos de residencia (RTD) utilizando colorante como trazador.

Las mediciones de visualización flujo permiten conocer de manera más certera el patrón de flujo dentro del reactor, ya que determinan *in-situ* la presencia del trazador. En la Figura 5.8 se presentan imágenes del flujo del tracer dentro a diferentes tiempos del campo de flujo sin malla. Se observa claramente que en caso del campo de flujo sin malla existen recirculación de flujo en zonas de baja velocidad. Este resultado reafirma que gran parte del material sigue un camino rápido de entrada y salida, mientras que otros caminos el flujo circula con muy baja velocidad. En el caso del reactor con malla (Figura 5.9) parece que todo el trazador se dirige de la entrada al punto de salida del campo de flujo, es decir, el flujo aparentemente no presenta variaciones caóticas comúnmente asociadas con la turbulencia. Se determinaron curvas de tiempos de residencia con base en porcentaje de color en campo de flujo sólo para con campos de flujo con malla. Las curvas de la Figura 5.10 ilustran la concentración de colorante a lo largo de la secuencia de imágenes, que era el tiempo que el colorante estaba en el campo de flujo. Figura 5.10d presenta la comparación de las pruebas a diferentes velocidades donde se observa que al aumentar la velocidad de flujo de entrada la forma inicial la curva de campana gaussiana cambia a una forma de pulso instantáneo (infinite short pulse). Se evaluó el ajuste de la ecuación (5-1) y los resultados se presentan en la Tabla 5.4 El ajuste es meramente satisfactorio y el error del parámetro A es muy grande. Si se ajusta

otra vez el modelo a los datos obtenidos por un primer ajuste se obtiene un coeficiente de correlación de 1, pero el error de  $A$  sigue del orden de magnitud de  $10^8$  (ajuste no mostrado por brevedad). De la Tabla 5.4 no se puede encontrar ninguna tendencia de la variación parámetros que expliquen la Figura 5.10d. Los valores de factor de correlación no indican un buen ajuste, lo que indica que el modelo pulso instantáneo (5-1) se puede aplicar con reservas. Una posible explicación del problema del ajuste es que las imágenes a alta concentración (baja iluminación) tienen una alta incertidumbre asociada. Una precisa medición de la imagen del campo de flujo con baja iluminación necesitaría de largos tiempos de exposición, lo que no es posible si se desea determinar velocidades de flujo rápidas. Por lo anterior, se simularon curvas con diferentes valores de parámetros y un ejemplo es mostrado en la Figura 5.11a, donde se observa que los valores escogidos de los parámetros de la función pulso si pueden satisfactoriamente ajustar la curva experimental. Figura 5.11b muestra que al aumentar la velocidad de flujo de entrada al campo de flujo, se deben tener bajos valores de  $p$ ,  $t_1$  y  $t_2$  y la forma de la curva es cercana a la pulso instantáneo, en cambio a una lenta velocidad de flujo los valores de los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  son altos la estructura de la curva se asemeja a más a una campana de Gaussiana.

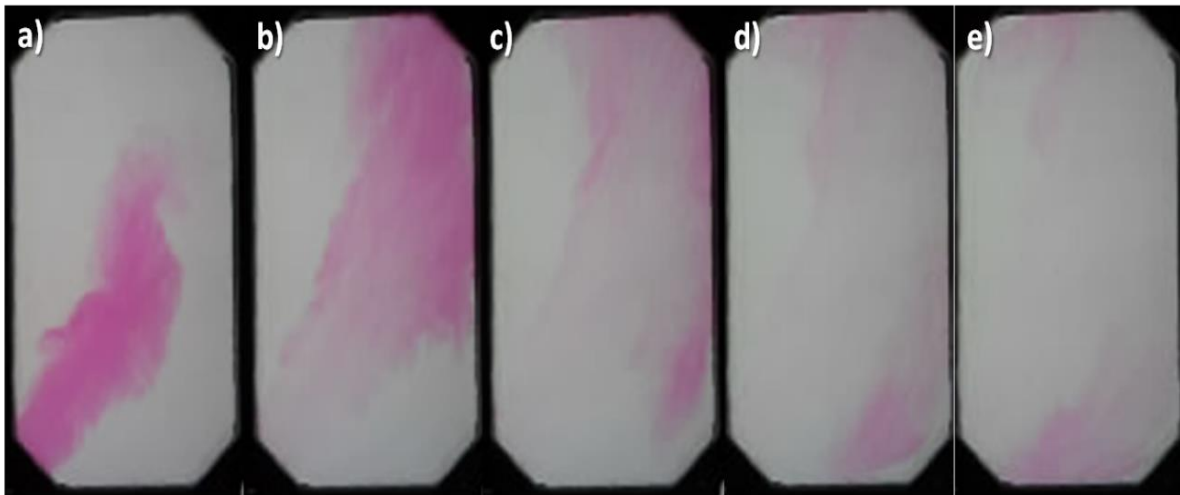


Figura 5.8 Visualización del flujo sin presencia del separador con malla, a) 5s, b) 6s, c) 7s, d) 8s, e) 10s; tiempos en la filmación

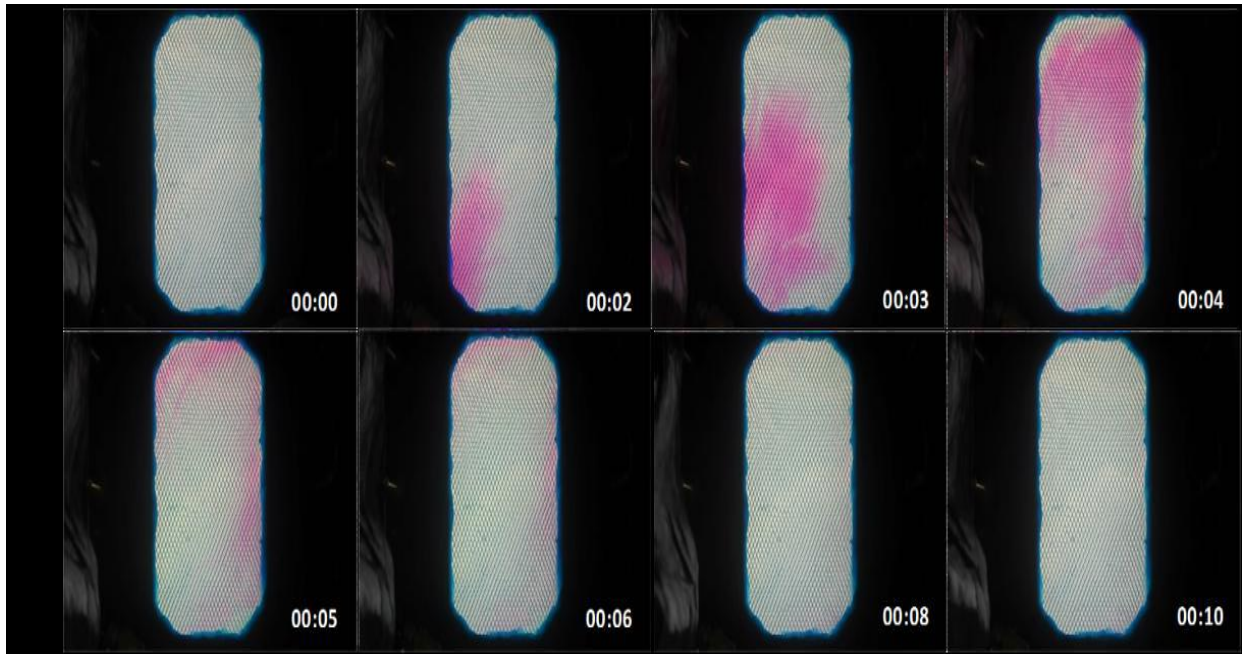


Figura 5.9 Visualización del flujo presencia del separador con malla, a) 5s, b) 6s, c) 7s, d) 8s, e) 10s; tiempos en la filmación.

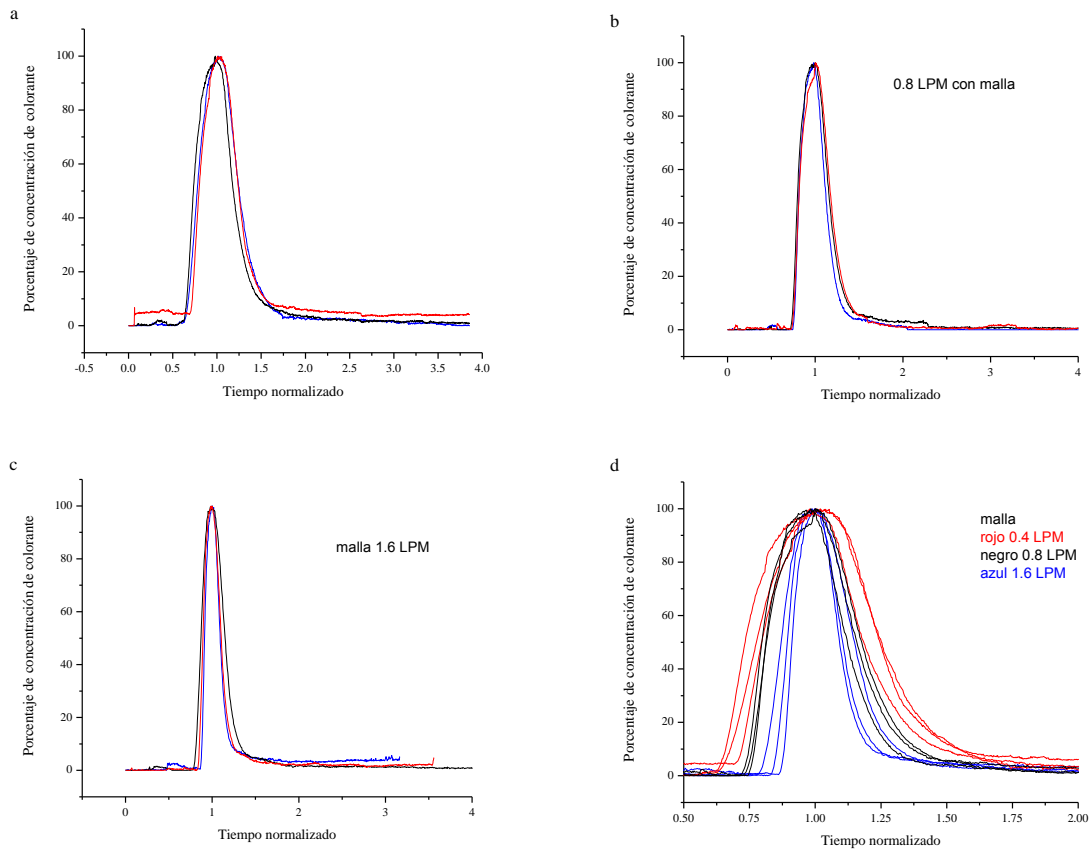


Figura 5.10 Se presentan las curvas de porcentaje de concentración de colorante versus tiempo normalizado, de un reactor que opera con malla a un flujo de a) 0.4 LPM, b) 0.8 LPM y c) 1.6 LPM. En d) se presentan los resultados de estimar el porcentaje de color a las tres velocidades de entrada del flujo.

Tabla 5.4 Evaluación del ajuste de la ecuación (5-1) con las curvas de residencia experimentales de las Figura 5.10, la cual presenta las curvas de porcentaje de concentración del colorante versus tiempo normalizado.

Flujo	Replicas		$y_0$	$x_0$	A	$t_1$	P	$t_2$	$R^2$
0.4 LPM	1	Valor	0.64342	0.33702	14011.887	0.46581	6.70872	0.21386	0.9994
		Error	0.02887	0.00855	1210.1638	0.01848	0.30214	0.00289	
	2	Valor	1.23773	5.50235	$1.5423 \times 10^{10}$	24.7733	8.46774	1.00269	0.9966
		Error	0.05075	0.28047	$3.2432 \times 10^{11}$	67.65584	1.03218	0.34622	
	3	Valor	1.6863	0.46638	$8.4589 \times 10^8$	1.96802	6.54833	0.08103	0.9924
		Error	0.07356	0.0209	$2.5207 \times 10^{10}$	9.58378	0.9381	0.0415	
0.8 LPM	1	Valor	0.87284	0.64804	$1.95011 \times 10^8$	2.9673	4.39991	0.07229	0.9934
		Error	0.0488	0.00853	$1.4549 \times 10^8$	51.15416	0.4132	0.05996	
	2	Valor	0.28632	6.86052	$2.09187 \times 10^8$	21.15268	4.79544	0.61915	0.9946
		Error	0.04367	0.0779	$1.0007 \times 10^{10}$	216.4570	0.44329	0.38713	
	3	Valor	0.75288	5.63841	$5.48984 \times 10^8$	18.75088	5.55615	0.61187	0.9941
		Error	0.04543	0.10578	$2.2396 \times 10^8$	142.9719	0.6124	0.35515	
1.6 LPM	1	Valor	1.72539	0.79353	$1.4585 \times 10^8$	1.24947	4.89422	0.0414	0.9947
		Error	0.05315	0.00681	$6.9853 \times 10^9$	12.62219	0.58445	0.02893	
	2	Valor	1.21739	4.6936	$1.48934 \times 10^6$	3.51621	5.48745	0.39305	0.9967
		Error	0.04478	0.0559	$6.00197 \times 10^6$	3.17806	0.59882	0.0656	
	3	Valor	2.86674	7.97359	$1.097 \times 10^6$	11.2716	4.58345	0.34415	0.9901
		Error	0.07023	0.06875	$8.39585 \times 10^9$	192.9776	0.70681	0.35894	

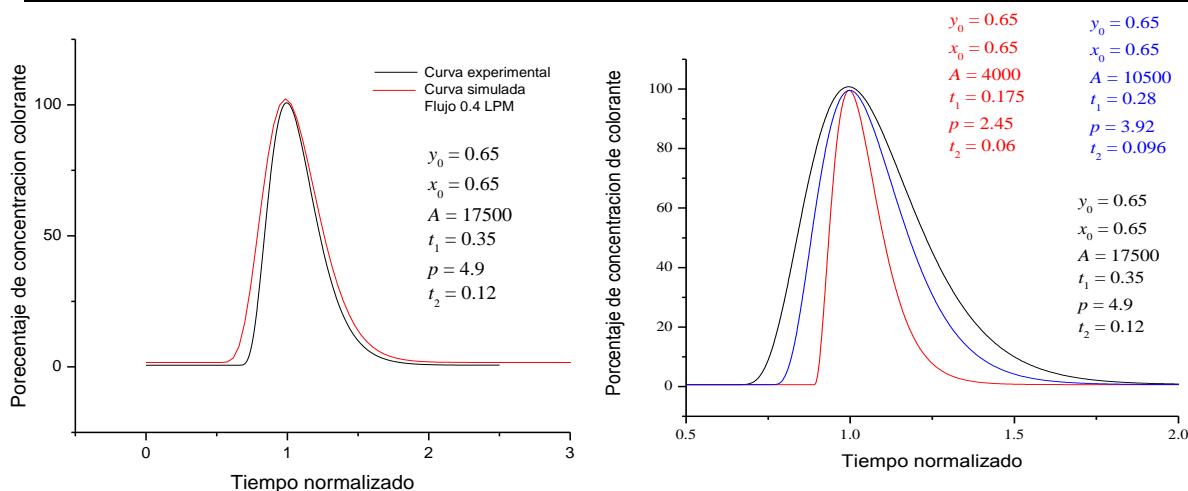


Figura 5.11 a) Curva experimental (—) del porcentaje de concentración de colorante versus tiempo normalizado, comparada con curva simulada (—) con los valores indicados en la Figura, b) Tres curvas simuladas presentando los valores tomados para estas simulaciones.

### 5.3.3 Comparación entre métodos para determinar las curvas de tiempos de residencia (RTD)

Los métodos *ex-situ* e *in-situ* sólo se aplicaron a un reactor armado con separador que contiene malla. El método de *ex-situ* se utilizó en trabajos anteriores [6] y el método *in-situ* se desarrolló en el presente trabajo. El comportamiento de los RTD *ex-situ* fue descrito por Hidalgo [4] basado en el modelo de tanque en series. Este autor determinó las curvas de la distribución de edades y otros gráficos, los cuales permiten llegar a la conclusión de que el reactor con malla y sin ella es equivalente al flujo que es producido por un tanque agitado conectado en serie con un flujo pistón. Esta conclusión sugiere que este modelo no puede discriminar satisfactoriamente entre los reactores con malla y sin ella. Otro enfoque diferente al de Hidalgo [4] fue utilizar el modelo de dispersión y por lo tanto determinar los números Peclet [5]. La conclusión de este análisis es que el reactor con malla se acerca más a un reactor ideal de flujo pistón que el reactor sin malla [6]. Este modelo a diferencia del anterior permite especular porque ocurren estos comportamientos. En la sección 5.3.1 también se presentan datos del RTD determinado con método *ex-situ*, donde parece que al incrementar la velocidad de entrada del flujo la estructura de la curva se asemeja más a la función pulso instantáneo. Entonces, el método *ex-situ* del presente trabajo también permite especular sobre el comportamiento del flujo. En cambio la visualización del flujo provee una amplia y clara evidencia de los patrones de flujo, es decir, no es necesario especular ya que se tiene evidencia directa. Sin embargo, esta es una descripción estrictamente cualitativa. Esta situación cambia al introducir el método *in-situ* donde el porcentaje de concentración de color se mide a tiempos específicos. Este método contiene una gran incertidumbre en la determinación de altas concentraciones (baja luminosidad en la imagen) y por lo tanto no permite un ajuste aceptable de la función pulso (5-1), pero la simulación de las curvas demuestra claramente que los tiempos de las funciones exponenciales son menores al aumentar el flujo. Para refirmar esta aseveración se construyó el gráfico de la Figura 5.12, en el cual se muestra que dos curvas simuladas y dos curvas experimentales. Se puede afirmar que los parámetros  $t_1$ ,  $t_2$  y  $p$  disminuyen aproximadamente a la mitad cuando la velocidad del flujo aumenta de 0.4 LPM a 1.6 LPM.

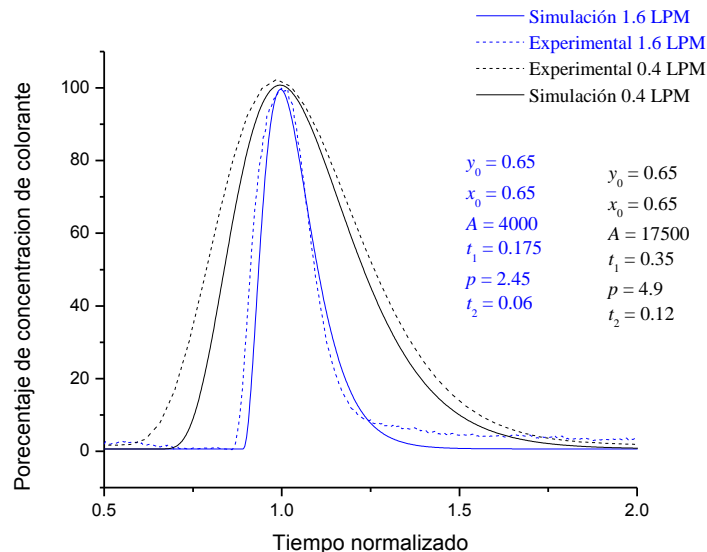


Figura 5.12 Se presentan la curva experimental con una velocidad de flujo de entrada a 1.6 LPM (línea en trazos azul) y su simulación (línea continua azul). Además se presenta la curva experimental a una velocidad de 0.4 LPM (línea en trazos negra) con sus simulación respectivas (línea continua negra).

### 5.3.4 Producción de hipoclorito de sodio.

Se realizó un estudio de la producción de hipoclorito de sodio utilizando diferentes potencias promedio de celda descritas en la Tabla 5.2, consideradas a partir de las pruebas de curvas de polarización realizadas y los resultados se describen con relación en dos sistemas. Es importante mencionar que en todos los casos donde la concentración de la salmuera se aumenta, la caída óhmica de la celda disminuye y por lo tanto debe aumentar el rendimiento de producción de cloro gas e hidrógeno.

#### 5.3.4.1 Sistema R1

La figura 5.13 muestra la curva de polarización del sistema R1, donde se observa que hasta que el potencial excede el límite de 2.5 V se puede obtener una respuesta de corriente eléctrica que crece exponencialmente, después de 3.0 V vs HNE. Con base a las curvas de polarización presentadas en la figura 5.13 se realizaron corridas para la producción de hipoclorito de sodio en a tres diferentes potenciales 2.7 V, 3.0 V y 3.3 V tratando de aprovechar la zona de mayor respuesta catalítica del reactor, los resultados obtenidos durante periodos de 5 hrs se pueden observar en la figura 5.14 en la que se aprecia que con una potencia de 5.43 W se obtiene una mejor producción de hipoclorito de sodio que la obtenida con 2.35 y 9.14 W respectivamente.

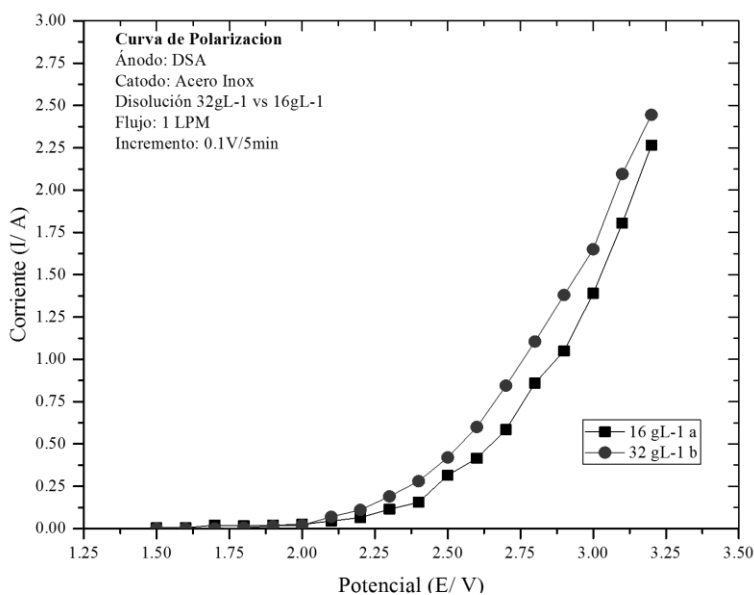


Figura 5.13. a) Curva de polarización de la NaCl 16gL<sup>-1</sup>; b) Curva de polarización NaCl 32gL<sup>-1</sup>; en ambos casos a flujo de 1LPM.

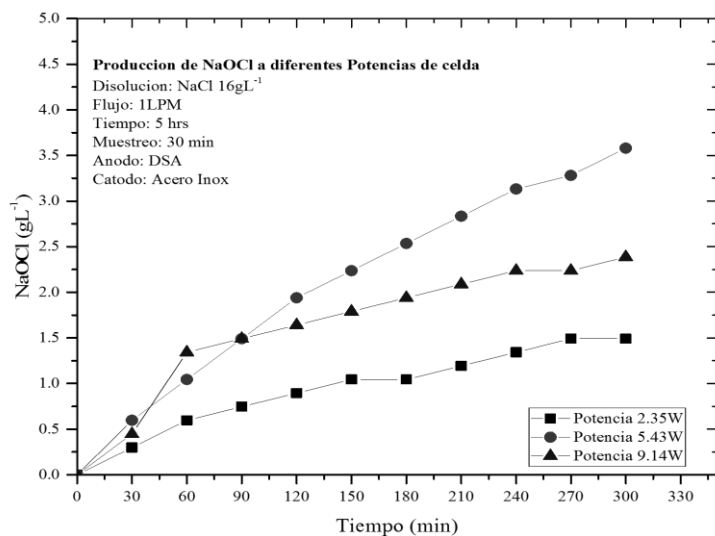


Figura 5.14. Producción de Hipoclorito de sodio a diferentes potencia de celda en un periodo de 5Hrs a 1LPM a partir de una disolución de NaCl a 16gL<sup>-1</sup>.

Para el sistema R1 de REPP se estudió la respuesta aumentando la concentración de la disolución de NaCl de 16 gL<sup>-1</sup> a 32 gL<sup>-1</sup> (figura 5.15). Se observa que una potencia eléctrica media de 6.95 W se obtiene una mayor producción de hipoclorito de sodio que a 2.65 y 9.20 W. La comparación de la producción con diferentes concentraciones en la figura 5.16 demuestra que la producción de hipoclorito de sodio, en el sistema R1 es mayor si la concentración de la disolución de NaCl se aumenta.



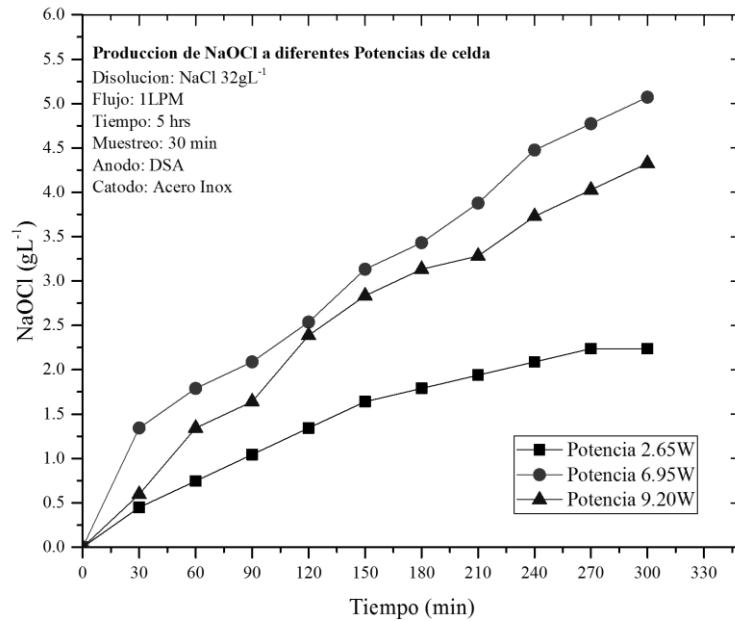


Figura 5.15 Producción de Hipoclorito de sodio a diferentes potencia de celda en un periodo de 5Hrs a 1LPM a partir de una disolución de NaCl a 32g/L<sup>-1</sup>.

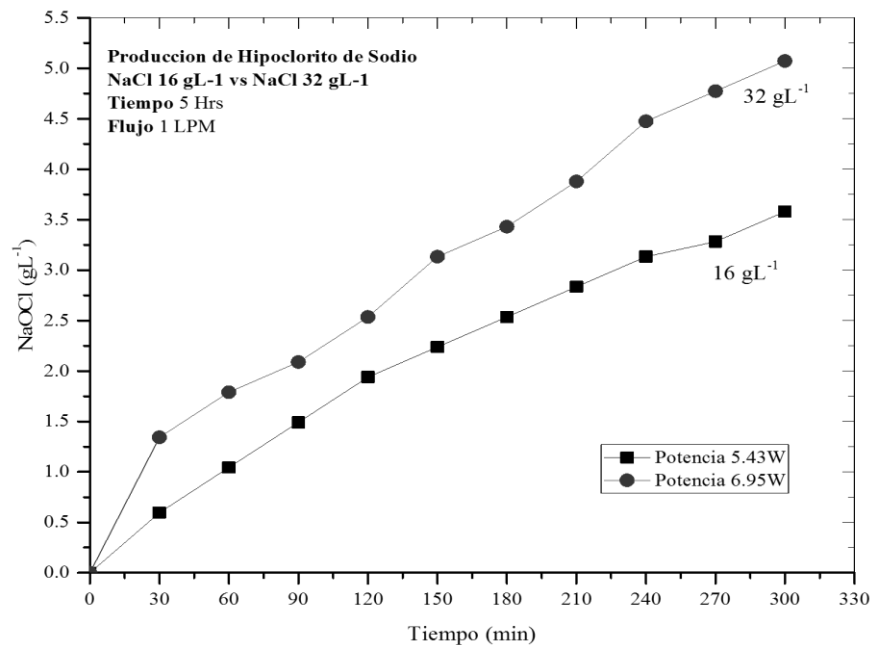


Figura 5.16 Comparación de la producción de Hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones de salmuera a 16 y 32g/L<sup>-1</sup>, a un flujo de 1 LPM.

### 5.3.4.2 Sistema R2

En busca de mejorar la producción del REPP se ha propuesto cambiar el cátodo de acero inoxidable por otro que favorezca la reacción de formación de hidrógeno gaseoso. En consecuencia se incrementará la producción del cloro gaseoso, que en reacciones posteriores generará hipoclorito de sodio. El REPP se modificó colocando en el cátodo de acero inoxidable un recubrimiento de nafion/PMo12/C-Pt (dando la integración del

sistema R2 del REPP). Se espera verificar la hipótesis de este trabajo con esta modificación.

La figura 5.17 muestra las curvas de polarización del sistema R2, donde se observa que hasta que el potencial excede el límite de 2.0 V, se puede obtener una respuesta de corriente eléctrica que crece exponencialmente. Para este caso los potenciales aplicados fueron 2.5 V, 2.7 V y 3.0 V; los cuales son ligeramente diferentes a los aplicados al sistema R1 del REPP. Esto implica que el sistema R2 requiere de un menor potencial para la producción de hipoclorito de sodio. En la figura 5.18 se observa que la producción de hipoclorito de sodio, a partir de una disolución de NaCl de 16 gL<sup>-1</sup>, es mayor a una potencia intermedia. La figura 5.19 muestra, que con la concentración de sal de 32 gL<sup>-1</sup> y la potencia eléctrica de la celda a 8.5 W, se obtiene la mayor producción en 5 horas.

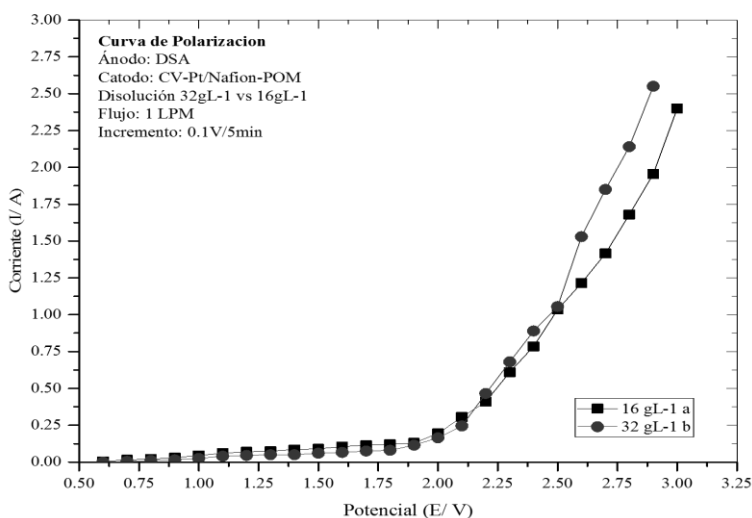


Figura 5.17. a) Curva de polarización de la NaCl 16gL<sup>-1</sup>; b) Curva de polarización NaCl 32gL<sup>-1</sup>; en ambos casos a flujo de 1LPM utilizando un DSA como ánodo un cátodo con C-Pt/nafion-PMo<sub>12</sub>.

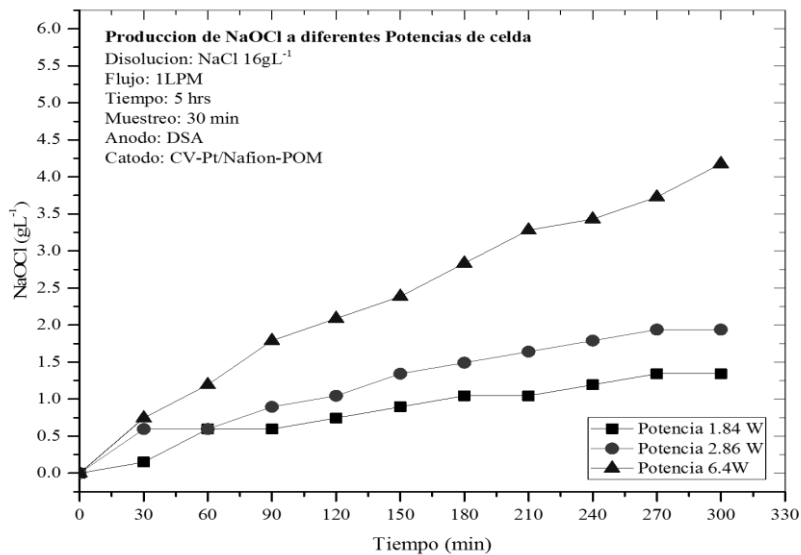


Figura 5.18 Producción de Hipoclorito de sodio a diferentes potencia de celda en un periodo de 5Hrs a 1LPM a partir de una disolución de NaCl a 16gL<sup>-1</sup>; utilizando un cátodo con C-Pt/Nafion-PMo<sub>12</sub>.

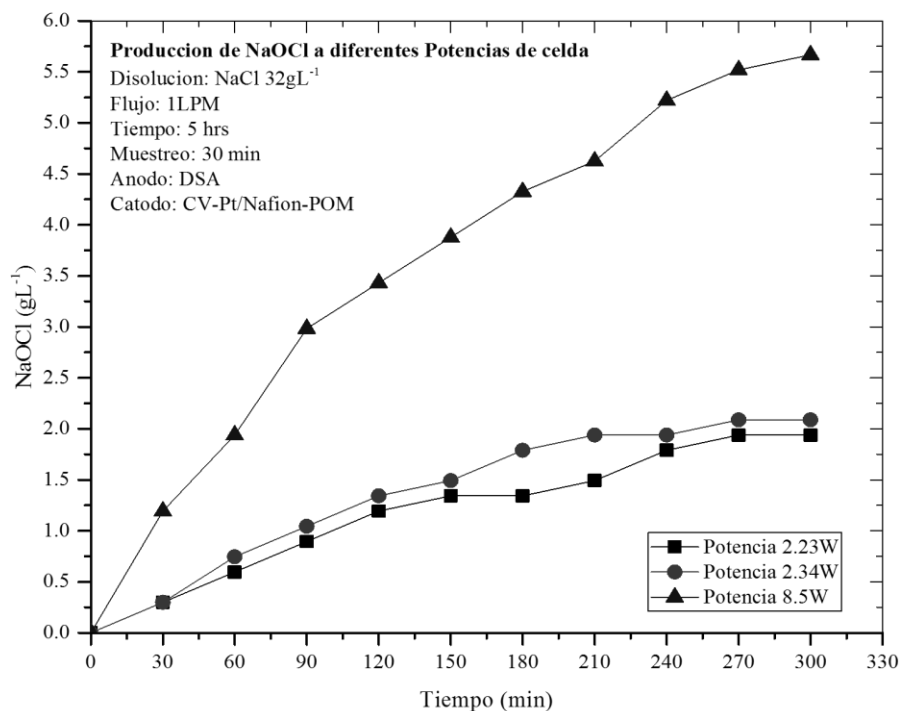


Figura 5.19. Producción de Hipoclorito de sodio a diferentes potencia de celda en un periodo de 5Hrs a 1LPM a partir de una disolución de NaCl a 32gL<sup>-1</sup>; utilizando un cátodo con C-Pt/nafion-PMo<sub>12</sub>.

### 5.3.4.3 Comparación de sistema R1 y R2 de los Reactores Electroquímicos de Placas Paralelas (REPP).

La comparación de la producción de Hipoclorito de sodio (tabla 5.5) muestra que ambos sistemas (R1 acero inoxidable desnudo y R2 acero inoxidable con recubrimiento) pueden producir la misma cantidad de producto, sin embargo es diferente la potencia eléctrica necesitada para este fin. Bajas potencias aplicadas a ambos sistemas no producen el producto satisfactoriamente, es decir, una explicación probable es que los potenciales sobre la superficie del electrodo permitan que se realicen las reacciones con baja velocidad, es decir, con baja corriente. En la tabla 5.5 se observa que al aplicar una energía de 1 kWh la máxima producción posible es de 0.535 Kg, solamente si se utiliza el sistema R2 de REPP, con que se verifica nuestra hipótesis central.

Tabla 5.5 Producción NaOCl a partir NaCl con diferentes concentraciones, en ambos sistemas electrolíticos durante 5 hrs.

16 gL <sup>-1</sup>			32 gL <sup>-1</sup>		
Potencia promedio kW	NaOCl Total Kg	Kg/kWh	Potencia promedio kW	NaOCl Total Kg	Kg/kWh
2.350 x10 <sup>-3</sup>	4.4748 x10 <sup>-3</sup>	0.381	2.650 x10 <sup>-3</sup>	6.7122 x10 <sup>-3</sup>	0.507
R1 5.430 x10 <sup>-3</sup>	1.0739 x10 <sup>-2</sup>	0.396	6.950 x10 <sup>-3</sup>	1.5214 x10 <sup>-2</sup>	0.438
9.140 x10 <sup>-3</sup>	7.1597 x10 <sup>-3</sup>	0.157	9.200 x10 <sup>-3</sup>	1.2977 x10 <sup>-2</sup>	0.282
1.840 x10 <sup>-3</sup>	4.0273 x10 <sup>-3</sup>	0.438	2.230 x10 <sup>-3</sup>	5.8172 x10 <sup>-3</sup>	0.522
R2 2.860 x10 <sup>-3</sup>	5.8172 x10 <sup>-3</sup>	0.407	2.340 x10 <sup>-3</sup>	6.2647 x10 <sup>-3</sup>	0.535
6.400 x10 <sup>-3</sup>	1.2529 x10 <sup>-2</sup>	0.392	8.500 x10 <sup>-3</sup>	1.7004 x10 <sup>-2</sup>	0.400

El aumento de la concentración disminuye la caída óhmica debido a la resistencia del electrolito y puede aumentar la velocidad de reacción. Entonces, en la tabla 5.5 se comparan los sistemas a dos concentraciones diferentes 16 gL<sup>-1</sup> y 32 gL<sup>-1</sup> donde se observa que en ambos al tener una mayor concentración en la salmuera se favorece un aumento en la producción.

La eficiencia faradaica de los diferentes sistemas R1 y R2 de los REPP (Tabla 5.5) indica que los electrodos DSA son de muy bajo rendimiento y probablemente generen bastante oxígeno como reacción parasita. La cantidad de moles producido de hipoclorito de sodio se puede realizar casi con la misma eficiencia en los dos sistemas de REPP, aunque existe una ligera mejoría del sistema R2 con respecto al sistema R1.

## 5.4 Conclusiones preliminares

El método *ex-situ* permite diferenciar el comportamiento del reactor sin malla y con ella en el campo de flujo. Se puede especular sobre el comportamiento del flujo dentro del reactor, sin embargo, la medición de visualización es concluyente sobre el comportamiento del flujo dentro del reactor. El material fluye en la dirección de entrada a salida cuando se presenta la malla en el campo de flujo. En caso de no tener esta malla existen recirculaciones, las que explican el mayor tiempo de residencia del fluido y se producen las colas de las curvas RTD del método *ex-situ*. La visualización del flujo permanecería en una mera descripción cualitativa si no se hubieran determinado las curvas RTD por el método *in-situ*. A pesar de existir una incertidumbre a una alta concentración del colorante (baja luminosidad en el campo) se puede comentar que la determinación RTD es más exacto que el método *in-situ*.

Las curvas de RTD fueron ajustadas con una función empírica con un incremento exponencial y un decremento exponencial de la ecuación (5.1). En ambos métodos el ajuste no fue aceptable. Sin, embargo, cuando la ecuación (5.1) sirvió para simular la curva experimental del método *in-situ*, se pudo concluir que los tiempos de residencia disminuyeron aproximadamente a la mitad cuando la velocidad de entrada de flujo cambio de 0.4 LPM a 1.6 LPM. Debido a que tanto la potencia  $p$  como la  $t_1$  del pico de pulso están relacionadas con la velocidad de flujo de entrada, el crecimiento exponencial está bien definido a 1.6 LPM que otras velocidades de flujo.

La conclusión es que todo reactor estudiado debe usar la malla y velocidades mayores a 0.8 LPM. Por lo que empezamos el estudio con 1 LPM y en experimentaciones posteriores se debe aumentar esta velocidad de entrada de flujo al reactor.

Por otra parte el recubrimiento de nafion/ $\text{PMo}_{12}$ /C-Pt sobre la placa de acero inoxidable, cumple con la suposición de un mayor rendimiento usado del cátodo, pero no logra ser lo suficientemente efectivo para justificar el uso de un electrocatalizador más caro.

## 5.5 Referencias

- [1] Nauman, E. Bruce, Residence time theory, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008 47 (10) 3752-3766.
- [2] Trinidad, Pedro and Walsh, Frank; *Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR.* , UK : TEMPUS Publications, 1998, Vol. 14. 0949-149X/91.
- [3] López-García, Ulises Miguel, et al. The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor. *Queretaro, México, Elsevier Ltd. Fuel*, 2013 110 162–170
- [4] Rivera Iturbe, Fernando Felipe and González Martínez, Ignacio. Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados. Mexico, DF. : s.n., 2011. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química), <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI15544.pdf>.
- [5] Hidalgo Pimentel, P. E. (2012). Estudio de los fenómenos de transporte en pilas de combustible y reactores electroquímicos. San Fandila, Pedro Escobedo: CIDETEQ.
- [6] López-García, Ulises Miguel, Hidalgo, P. E., Olvera, J. C., Castañeda, F., Ruiz, H., & Orozco, G., The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor. *Queretaro, México. Elsevier Ltd. Fuel* 2013 110 162–170
- [7] Levenspiel, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Limusa Wiley, 2004. 968-18-5860-3.

## Capítulo VI. Conclusiones Generales

En el segundo capítulo se determinó el área de trabajo del electrodo de carbono vítreo desnudo, la cual se calculó usando la ecuación de Randles-Sevcik. En este cálculo se utilizó el coeficiente de difusión de la pareja redox de hierro  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  reportado en la literatura. Posteriormente, se determinó el coeficiente de difusión de estos complejos de hierro sobre carbono vítreo recubierto suponiendo que el área reactiva es muy similar con y sin recubrimiento. La difusión de las especies en las películas de nafion fue más lenta que la difusión de estas especies en películas Nafion- ácido fosfomolibdico. Además, los coeficientes de difusión de las especies  $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$  estaban en el mismo orden de magnitud para el electrodo de carbono desnudo y el electrodo de carbono vítreo recubierto con Nafion- ácido fosfomolibdico. Esto es probablemente debido a las grandes cavidades de las películas nafion-ácido fosfomolibdico, la cual se explica a su vez porque las interacciones electrostáticas repulsivas entre los aniones Keggin cargados negativamente y los grupos sulfónicos negativos de nafion generan estas grandes cavidades. Además, se postula que el agua de solvatación de los iones ocupa gran parte de estas cavidades para disminuir esta repulsión electrostática. Una vez que los iones hierro son introducidos a la capa la difusión en estas cavidades es muy similar a la de un electrodo desnudo.

Por otro lado en el tercer capítulo se asume que hay dos escenarios posibles para la estructura de nafion en presencia de ácido fosfomolibdico, uno es que los aniones de Keggin se localizan dentro de las micelas invertidas y el segundo es que las cadenas de un polímero cuelgan alrededor de los aniones de Keggin. Nuestros resultados (coeficientes de difusión) no pueden discriminar entre estos escenarios, pero el estudio proporciona evidencia de la alta porosidad de las películas nafion-ácido fosfomolibdico, lo que permite una mayor libertad de movimiento de las moléculas hierro que se difunden en la capa polimérica. Los altos valores de los coeficientes de difusión de los aniones determinados a partir de su difusión a través de películas de nafion-ácido fosfomolibdico, pueden explicarse por el alto grado de hidratación de los grupos sulfónicos, con la consiguiente disminución de la repulsión coulombica entre los grupos sulfónicos y los aniones.

En el capítulo cuatro se analiza un recubrimiento para los electrodos incluyendo platino/carbon vulcan, y como se observa en imagen SEM existe una distribución muy

homogénea de platino en la región cercana de la superficie en presencia de ácido fosfomolibdico, sin embargo, no es concluyente para determinar la lixiviación del molibdeno. En los estudios voltamétrico de los electrodos recubiertos con nafion/ácido-fosfomolibdico, se postuló que una lixiviación casi total del ácido fosfomolibdico de las películas, lo que produce una alta porosidad. El estudio de las películas nafion/ácido-fosfomolibdico/platino/carbon-vulcan indica que cierta cantidad permanece en el aglomerado gracias a la adsorción sobre las partículas metal-carbon poroso. Esta adsorción puede inhibir el proceso de aglomeración de las partículas. Ambos procesos producen una mayor área de platino accesible al metanol, ya que la corriente aumenta. La corriente de intercambio indica que nuestra forma de preparación del electrodo con nafion/ácido-fosfomolibdico es diferente a lo reportado en literatura y que probablemente la estructura Keggin se mantenga en nuestros electrodos cierto tiempo y después se lixivie.

Por último en el capítulo cinco se determina el comportamiento hidrodinámico del reactor electroquímico de placas paralelas y la producción hipoclorito de sodio con el electrodo recubierto. El método *ex-situ* permite diferenciar el comportamiento del reactor sin malla y con ella en el campo de flujo. Se puede especular sobre el comportamiento del flujo dentro del reactor, sin embargo, la medición de visualización de flujo (método *in situ*) es concluyente sobre el comportamiento del flujo dentro del reactor. El flujo tiene una dirección de entrada a salida cuando se presenta la malla en el campo de flujo. En caso de no tener esta malla existen recirculaciones, las que explican el mayor tiempo del fluido y producen las colas de la curva RTD del método *ex situ*. La visualización del flujo permanecería en una mera descripción cualitativa si no se hubieran determinado las curvas RTD por el método *in-situ*. A pesar de existir una incertidumbre a una alta concentración del colorante (baja luminosidad en el campo) se puede comentar que la determinación RTD es más exacto que el método *in-situ*. Las curvas de RTD fueron ajustadas con una función empírica con un incremento exponencial y un decremento exponencial de la ecuación de la función pulso (5.1). En ambos métodos el ajuste no fue aceptable. Sin, embargo, la ecuación (5.1) sirvió para simular la curva experimental del método *in-situ* y se pudo concluir que los tiempos de residencia disminuyeron aproximadamente a la mitad cuando la velocidad de entrada de flujo cambio de 0.4 LPM a 1.6 LPM. Debido a que tanto la potencia  $p$  como la  $t_1$  del pico de pulso están relacionadas con la velocidad de flujo de entrada, el crecimiento exponencial está bien definido a 1.6 LPM que a otras velocidades de flujo.



A pesar de obtener una buena distribución de tiempos de residencia y considerar que el comportamiento hidrodinámico es el mismo en los sistemas R1 y R2 de los REPP estudiados, se determina que el recubrimiento de nafion/PMo<sub>12</sub>/C-Pt sobre la placa de acero inoxidable, usado como cátodo si cumple con la suposición de un mayor rendimiento. Sin embargo, no logra ser lo suficientemente efectivo en la electrocatálisis para la obtención de hidrógeno y en consecuencia esta afectará la producción de hipoclorito de sodio. Cabe mencionar que la experimentación se realizó con una velocidad de flujo de 1 LPM y falta determinar estudios a mayor velocidad y con electrodos DSA de mayor rendimiento.

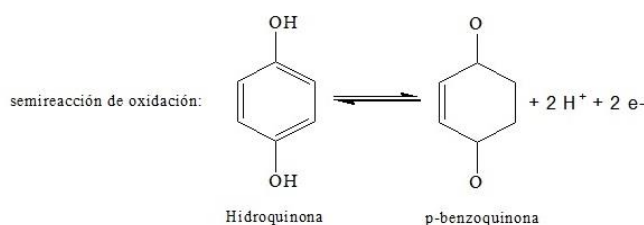
## Apéndice 1. Par quinona-hidroquinona

El potencial del electrodo redox del par quinona e hidroquinona depende de la concentración de la quinona e hidroquinona y sobre el pH de la disolución. Esto es válido tanto para las especies en disolución así como las especies superficiales formadas en la superficie del carbono vitreado.

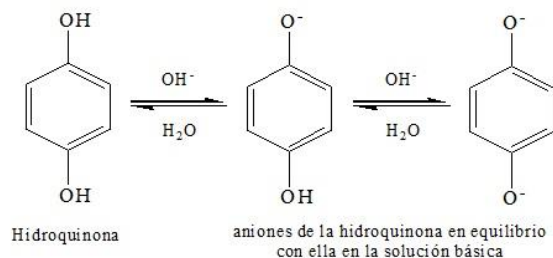
El par quinona-hidroquinona intercambia electrones de acuerdo con la siguiente reacción:



El esquema de la reacción es el siguiente:



El potencial formal reportado para esta reacción es 0.6994 V a pH=0. Es importante mencionar que la hidroquinona es un di-ácido débil, que tiene las reacciones bajo el siguiente esquema:



Sin embargo, no se consideraron en los cálculos ya que los pKas (10.0 y 11.5) indican que estos equilibrios no se presentaron en los pH experimentales.

La ecuación de ecuación de Nernst a 25 °C y 1 Atm para obtener el potencial de un par redox es:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{re}}$$

En el caso particular del par Quinona – Hidroquinona se tiene

$$E = 0.6994 + \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{C_6H_4O_2(aq)} (C_{H^+})^2}{C_{C_6H_4(OH)_2(aq)}}$$

$$E = 0.6994 + \frac{0.059}{2} \left[ \log \frac{C_{C_6H_4O_2(aq)}}{C_{C_6H_4(OH)_2(aq)}} + 2 \log C_{H^+} \right]$$

Considerando una concentración analítica de  $1 \times 10^{-6}$  M para quinona e hidroquinona además identificando la definición de pH  $pH = -\log[H^+]$ , tenemos

$$E = 0.6994 + \frac{0.059}{2} [0 - 2pH] = 0.6994 - 0.059 pH$$

A pH 0.3 el valor del potencial es 0.6817 V.

Los cálculos del potencial se muestran en la Figura A1.

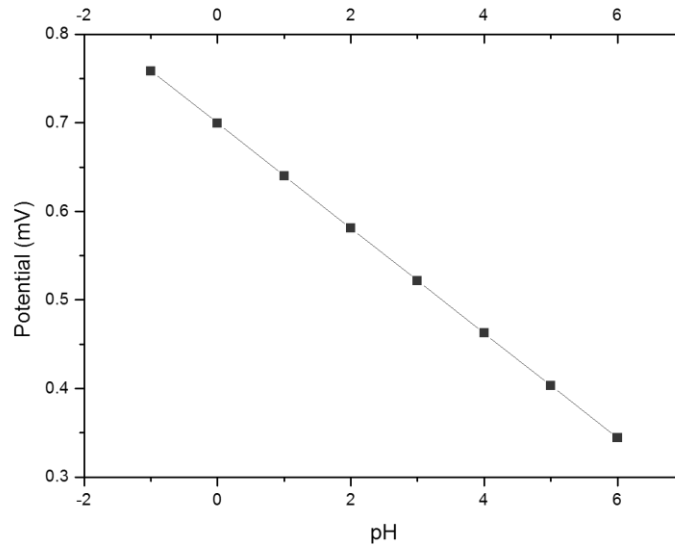


Figura A1.- Diagrama de Pourbaix a 25°C y una presión de una atmósfera para el par Quinona – Hidroquinona.

## Apendice 2. Zonas de predominio de las especies de hierro.

El ion  $\text{Fe}^{2+}$  tiene un coeficiente de difusión en agua a  $25^\circ\text{C}$  de  $7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , mientras el ion  $\text{Fe}^{3+}$  con un ligero mayor tamaño en su esfera de solvatación tiene un valor de  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . La mayor esfera de solvatación del ion  $\text{Fe}^{3+}$  se debe a su mayor carga eléctrica lo que produce una mayor interacción con las moléculas de agua. Sin embargo, es importante considerar que en medio ácido estos iones forman complejos con el ion sulfato como se puede observar en las Figura A2.1, donde a pH 0 el porcentaje de iones libres  $\text{Fe}^{2+}$  es inferior al 10 % y los iones  $\text{Fe}^{3+}$  libres son menores al 1%. Por lo tanto Galicia (1995) determinó el diagrama de Pourbaix considerando la formación de estos complejos de hierro y sulfato (Figura A2.2). Con base en este diagrama se identifica que la reacción en la región de  $-0.26 \leq \text{pH} \leq 0.54$  es:

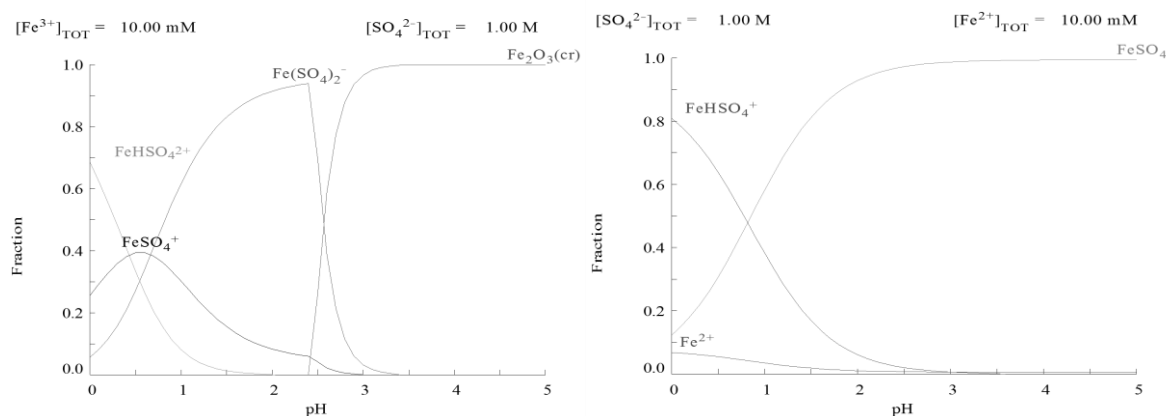
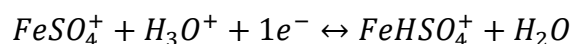


Figura A2.1. Formación de complejos de los iones  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en medio ácido, obtenido con el software Hydra-Medusa.

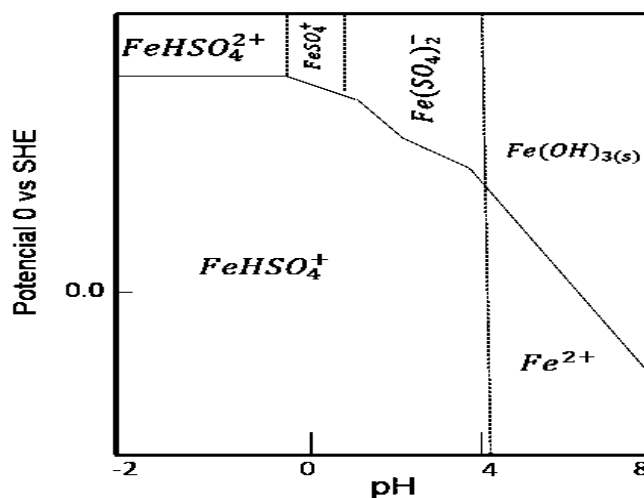


Figura A2.2. Diagrama de Pourbaix donde se observa la zona de predominio del par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Adrian F. Gil, 1995)

### Apendice 3. Determinación de hipoclorito (NMX-AA-124-SCFI).

**Principio:** El método consiste en tratar una disolución de hipoclorito con yoduro de potasio en medio ácido; el yodo liberado en la reacción se titula con una disolución de tiosulfato de sodio valorada.

**Procedimiento:** En un matraz yodométrico de 300 mL o 500 mL con tapa, depositar una alícuota de 1 mL con una pipeta volumétrica de la disolución de hipoclorito de sodio y se tapa inmediatamente.

Pesar aproximadamente 2 g o 3 g de yoduro de potasio y adicionar al matraz yodométrico, en caso de que se queden adheridos algunos cristales de yoduro de potasio en las paredes del matraz con una pipeta agregar agua de manera que estos se encuentren en contacto con la disolución. Agregar 3 mL de ácido acético glacial concentrado, tapar el matraz, dejar reposar 5 min al abrigo de la luz. Concluido el tiempo, titular con disolución de tiosulfato de sodio hasta una coloración amarilla paja, agregar 3 mL de la disolución de almidón, continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca y permanezca por lo menos 30 s.

**Cálculos y expresión de los resultados:** Calcular la cantidad de cloro disponible con la siguiente ecuación y expresarla en g/L

$$g/L_{\text{Cloro disponible}} = \frac{V_1 \times N \times 0.0355 \times 1000}{V_0}$$

Donde:

$V_1$  es el volumen de disolución de tiosulfato de sodio empleados en la titulación, mL;

$N$  es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio;

$V_0$  es el volumen de la disolución de hipoclorito de sodio, mL

0,0355 son los miliequivalentes del cloro.