



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS RESIDUALES SOBRE
ELECTRODOS DE Ti/RuO₂-IrO₂**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

KEVIN XAVIER HUILCAREMA ENRÍQUEZ

PROFESORA GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

PROFESOR CO-GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
J. CRISTIAN SALGADO HERRERA
TOMÁS VARGAS VALERO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
SENESCYT

SANTIAGO DE CHILE
2021

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA
POR: **KEVIN XAVIER HUILCAREMA ENRÍQUEZ**
FECHA: 2021
PROF. GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS RESIDUALES SOBRE ELECTRODOS DE Ti/RuO₂-IrO₂

Los problemas de contaminación de recursos hídricos están relacionados principalmente con inadecuados sistemas de tratamiento de efluentes industriales, lo cual genera el gran desafío para la comunidad científica de desarrollar tecnologías innovadoras que permitan eliminar contaminantes orgánicos a costos razonables. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), que incluyen los procesos de oxidación electroquímica, han alcanzado popularidad en el tratamiento de aguas residuales debido a las numerosas ventajas que presentan en comparación con alternativas convencionales, tales como: la mineralización completa de contaminantes, baja concentración de subproductos, bajo consumo de energía, entre otras.

Durante el presente trabajo de tesis se evaluó la cinética de evolución de oxígeno sobre un ánodo de Ti/RuO₂-IrO₂ (electrodo de tipo activo) en Na₂SO₄ 0,5 M, de manera de evaluar el efecto que tiene la variación de temperatura en un rango de 25 a 40°C y la variación del pH de la solución entre 1,5 y 5, con lo cual se observó que al mantener el pH de la solución y aumentar la temperatura se refleja un incremento de 47,92 % en la densidad de corriente promedio, mas no se apreció algún efecto en el potencial de equilibrio para la reacción de evolución de oxígeno. Por otro lado, a temperatura constante y reduciendo el pH de la solución la densidad de corriente promedio obtenida disminuye en 2,6 % en un rango de potencial de 1 a 1,50 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl) y el potencial estándar para la evolución de oxígeno aumenta, lo cual favorece a la reacción de oxidación electroquímica de contaminantes en el sistema. A partir de un modelo microcinético que permitió simular las curvas de polarización obtenidas mediante voltametrías lineales, se determinó que las constantes de velocidad para las reacciones directas del mecanismo de evolución de oxígeno aumentan a medida que disminuye el pH, lo cual corresponderá a un incremento en la velocidad de cada reacción para formación de productos intermediarios ($\cdot\text{OH}$ y O) y producción de oxígeno. En vista de lo anterior, se seleccionan la temperatura de 25°C y el pH igual a 1,5 como condiciones óptimas para la degradación del compuesto orgánico, dado que favorecen la formación de especies intermediarias en la superficie del electrodo y retardan el potencial para la evolución de oxígeno gas.

Producto de la reacción paralela de evolución de oxígeno sobre el electrodo de Ti/RuO₂-IrO₂, se observó una eficiencia de corriente máxima de 40 % a 1,30 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl) para la degradación del compuesto orgánico naranja de metilo (10 mg L⁻¹ en una solución acuosa 0,5 M de Na₂SO₄). Sin embargo, a mayores potenciales una mayor fracción de los sitios MO_{x+1} son ocupados por el orgánico, y dada la baja concentración de este en solución es posible descomponerlo en un 80 % en un tiempo de 90 minutos a un potencial anódico de 1,50 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl), a pesar de que la evolución de oxígeno es favorecida producto de la rápida regeneración de especies O en la superficie.

A mi familia.

Agradecimientos

Muchas personas fueron parte desde el inicio de esta aventura, a quienes quisiera darles mi gratitud, empezando por mi madre Annabelle, apoyo incondicional de toda la vida, a mi padre Xavier por sus consejos, a mi hermano Isrrael por el soporte familiar en los momento más difíciles, a mis abuelos Cruz (+), Leo (+), Zoila (+), Gladys por animarme a nunca rendirme mientras tuve la oportunidad de estar con ellos. A Angela L. por hacerme sentir siempre en casa, y todas aquellas cenas acompañadas de buenas charlas. A mis amigos cercanos Rafael, Luis, Raiza, Leonardo, que en lo momentos más duros y a pesar de la distancia estuvieron siempre allí para pasar un buen rato. A grandes profesionales que desde el inicio me dieron la confianza para aceptar este desafío: Johanna V., Raúl S., Haydeé M.

Al Gobierno de la República del Ecuador, a través de la Secretaria Nacional de Ciencia y Tecnología (SENESCYT) por el apoyo a través del Programa de Becas de Postgrado, que me dio la oportunidad de cumplir este sueño. A Richard M. por tu gran amistad y predisposición de ser parte importante en esta beca.

A la Universidad de Chile y su Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, junto con sus docentes y comunidad estudiantil por todo el apoyo brindado durante las clases y ayudantías. Al Profesor Juan Asenjo por aceptarme en el Programa de Magíster, a la Profesora María Lienqueo por estar siempre atenta a mi progreso.

A la Profesora Melanie Colet, por la confianza que me dio para trabajar en su grupo, su valioso tiempo, motivación y sobre todo siempre exigirme dar un poco más, a Sergio P. por el apoyo en todo momento durante el desarrollo de esta tesis. A los Profesores Francisco Gracia, Cristian Salgado, Tomás Vargas, por ayudarme a solventar muchas dudas que surgieron en el camino y sus acertadas recomendaciones. A Celinda I., por su oportuno soporte, de principio a fin, para lograr cumplir esta meta.

Por la gran oportunidad de conocer personas maravillosas que hoy puedo llamar grandes amigos: Remilson, Sebastián, Stephanie, Diego por esos almuerzos, conversaciones y salidas. A la residencia Fentastic, donde los buenos momentos nunca faltaron y llevo por siempre en mis mejores recuerdos a la Sra. Fely, Ernesto, Alberto, Oscar, Génesis, por esos viajes y tardes inolvidables con Jorge, Agustina, Ciara, Rory, Amanda, Adrian, Cecilia, Catalina, Laura y muchos más que en este espacio físico no me alcanzaría.

En general a todo Chile, por abrirme sus puertas y permitirme ser más uno de los suyos durante mi estadía, de la cual solo me llevo buenos y hermosos recuerdos de su gente, paisajes, cultura. Gracias eternas por hacerme sentir siempre bienvenido.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Escenario mundial de las aguas residuales	1
1.2. Métodos de tratamiento de aguas residuales	3
1.3. Hipótesis y objetivos	5
1.3.1. Hipótesis	5
1.3.2. Objetivo general	5
1.3.3. Objetivos específicos	5
2. Marco teórico	6
2.1. Fundamentos de las reacciones electrocatalíticas	6
2.2. Fenómenos de electroquímica interfacial	7
2.3. Procesos de electrooxidación del agua	8
2.3.1. Aspectos termodinámicos	8
2.3.2. Aspectos cinéticos	9
2.4. Procesos de oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos	11
3. Estado del arte	14
3.1. Materiales anódicos para oxidación electroquímica de compuestos orgánicos .	14
3.2. Ánodos dimensionalmente estables (DSA [®])	16
3.3. Modelos matemáticos propuestos de cinética de oxidación electroquímica . .	18
4. Metodología	22
4.1. Ensayos experimentales	22
4.2. Descripción del modelo matemático	24
4.2.1. Reacción de evolución de oxígeno	25
4.2.2. Oxidación electroquímica del contaminante orgánico	28
4.3. Ajuste de parámetros cinéticos	30
5. Resultados y discusiones	33
5.1. Curvas de polarización experimentales para la reacción de evolución de oxígeno	34
5.1.1. Determinación de la pendiente de Tafel	36
5.2. Cinética de la reacción de evolución de oxígeno	38
5.2.1. Intermediarios de la OER	41
5.3. Oxidación electroquímica del contaminante	44
5.3.1. Degradación del colorante naranja de metilo	44
5.3.2. Efecto de la presencia del compuesto orgánico en la cinética de la OER	48
5.3.3. Corrección del mecanismo de la oxidación electroquímica del contami- nante orgánico	51

6. Conclusiones	55
Bibliografía	57
Anexo A. Repeticiones del set de experimentos	61
Anexo B. Correcciones de curvas de polarización	64
Anexo C. Resultados del test de hipótesis	65
Anexo D. Códigos Matlab	68

Índice de Tablas

3.1.	Poder oxidativo de diferentes materiales en medio ácido.	15
3.2.	Degradación de contaminantes en ánodos de tipo DSA®.	16
3.3.	Modelos matemáticos para simulación de compuestos orgánicos.	21
4.1.	Parámetros de operación para modelamiento de la OER.	22
4.2.	Parámetros de operación para modelamiento de la OER con presencia de orgánico.	24
4.3.	Datos teóricos para energías de las especies intermediarias de la OER.	32
5.1.	Densidad de corriente promedio en el rango de 1 a 1,5 V	35
5.2.	Densidades de corriente de intercambio obtenidas	36
5.3.	Parámetros cinéticos obtenidos a 25°C en Na ₂ SO ₄ 0,5 M.	37
5.4.	Resultados de parámetros estadísticos.	39
5.5.	Constantes cinéticas obtenidas de la OER en función del pH.	39
5.6.	Energías libres para intermediarios de la OER.	41
5.7.	Resultados del ajuste cinético de las curvas para degradación del contaminante.	46
5.8.	Resultados estadísticos del ajuste con presencia del compuesto orgánico.	50
5.9.	Constantes de velocidad de reacción con presencia de orgánico.	50
5.10.	Constantes de velocidad para degradación del orgánico en función del potencial.	52
5.11.	Resultados estadísticos del ajuste de degradación del orgánico.	54
C.1.	Parámetros obtenidos mediante ajuste sin orgánico a pH = 5.	65
C.2.	Parámetros obtenidos mediante ajuste sin orgánico a pH = 3.	66
C.3.	Parámetros obtenidos mediante ajuste sin orgánico a pH = 1,5.	66
C.4.	Parámetros obtenidos mediante ajuste con orgánico a pH = 1,5.	67

Índice de Ilustraciones

1.1.	Distribución del agua en la Tierra.	1
1.2.	Estructura del naranja de metilo en medio básico y ácido.	2
1.3.	Clasificación de los contaminantes en el agua.	3
2.1.	Esquema de la doble capa a nivel molecular.	8
2.2.	Procesos electroquímicos para remoción de contaminantes.	12
4.1.	Montaje de la celda electroquímica utilizada.	23
4.2.	Representación del mecanismo de la reacción de la OER en un electrodo DSA®.	25
4.3.	Transporte de masa para degradación del contaminante orgánico.	30
4.4.	Algoritmo implementado para la optimización.	31
5.1.	Curvas de polarización para la OER sobre electrodos Ti/RuO ₂ -IrO ₂	34
5.2.	Corrección de curvas de polarización.	36
5.3.	Curvas de Tafel a diferentes condiciones de pH.	37
5.4.	Ajuste de los datos experimentales de la OER.	38
5.5.	Constantes de velocidad en función de temperatura.	40
5.6.	Fracción de intermediarios de la OER.	41
5.7.	Velocidades de reacción directas e inversas para el mecanismo de la OER.	42
5.8.	Recta de calibración para el análisis espectrográfico del naranja de metilo.	44
5.9.	Degradación del contaminante sobre el electrodo Ti/RuO ₂ -IrO ₂	45
5.10.	Cinética de degradación del contaminante.	46
5.11.	Eficiencia de corriente para degradación del contaminante.	47
5.12.	Densidad de corriente total en función del tiempo.	47
5.13.	Curva de polarización para la OER con y sin presencia de orgánico.	48
5.14.	Resultados de la simulación con presencia de orgánico.	49
5.15.	Pendientes de Tafel con y sin presencia de orgánico.	49
5.16.	Velocidades de reacción directa del mecanismo de la OER con orgánico.	50
5.17.	Velocidades de reacción para el paso 3 y 4 de la OER con orgánico.	51
5.18.	Curva para obtener el factor de corrección en la degradación del contaminante.	53
5.19.	Resultados de la simulación para la degradación del compuesto orgánico	53
5.20.	Velocidades de formación de oxígeno y oxidación del naranja de metilo.	54
A.1.	Set de experimentos a pH = 5.	61
A.2.	Set de experimentos a pH = 3.	62
A.3.	Set de experimentos a pH = 1,5.	63
B.1.	Corrección de curvas de polarización adicionales.	64

Nomenclatura

C	:	Concentración
E_{ap}	:	Potencial aplicado
E_e	:	Potencial de equilibrio
k	:	Constante de velocidad de reacción
j	:	Densidad de corriente
M	:	Concentración molar
R_g	:	Constante de gases ideales
F	:	Constante de Faraday
T	:	Temperatura
R	:	Compuesto orgánico
z	:	Número de electrones

Símbolos griegos

α	:	Coefficiente de transferencia de carga
β	:	Factor de simetría
δ	:	Espesor de capa de difusión
η	:	Sobrepotencial
Γ	:	Densidad de sitios activos
ν	:	Coefficiente estequiométrico
θ	:	Fracción de especies intermediarias

Superíndices

b	:	Seno del electrolito
s	:	Superficie del electrodo

Subíndices

(ac)	:	Acuoso
(ad)	:	Adsorbido
(s)	:	Sólido
(l)	:	Líquido
(g)	:	Gas
t	:	Condición a t igual a t
0	:	Condición inicial a t igual a 0
f	:	Parámetro de la reacción directa
b	:	Parámetro de la reacción indirecta

Capítulo 1

Introducción

1.1. Escenario mundial de las aguas residuales

El agua es el compuesto más abundante de la Tierra; alrededor del 71 % de la superficie terrestre está cubierta por este líquido. El volumen total de recursos hídricos es de 1.386 millones de metros cúbicos, donde el 97,5 % es agua salada y apenas el 2,5 % es agua dulce o fresca. La mayor parte del agua dulce se encuentra congelada en glaciares y capas de hielo (alrededor del 69,2%) y solo el 30,8 % está disponible para consumo humano, de lo cual un 70 % es usado en agricultura, 23 % lo consume la industria y solamente un 7 % es para uso doméstico, lo que quiere decir que del total acumulado de agua que existe en el planeta apenas un 0,8 % está disponible para nuestro consumo [1].

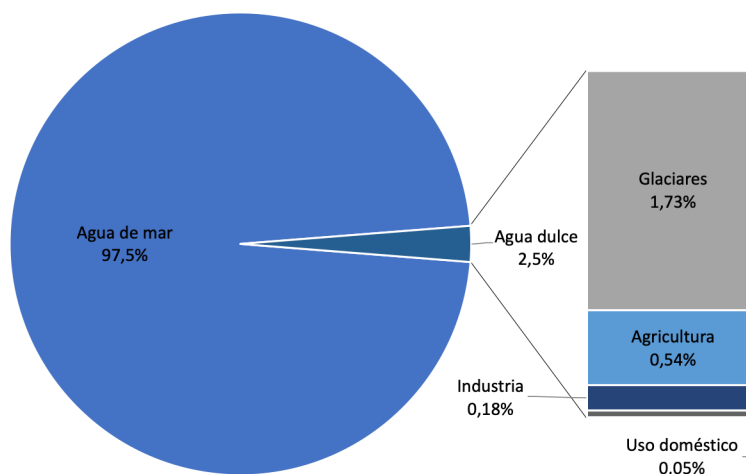


Figura 1.1: Distribución del agua en la Tierra¹[1].

En las últimas décadas, el daño ecológico y a la salud causado por la contaminación industrial de fuentes de aguas de consumo humano con diversos compuestos orgánicos (por ejemplo, tintes y residuos farmacéuticos) ha suscitado una creciente atención debido a: (i) la variabilidad de estos efluentes, (ii) la resistencia de los agentes contaminantes a los procesos de remediación químicos/biológicos convencionales y (iii) la baja concentración en que estos se encuentran [2].

¹ Porcentajes indicados en v/v

De acuerdo al programa para el medio ambiente de la ONU, a nivel global más del 80 % de las aguas residuales del mundo se vierten en el medio ambiente sin tratamiento, una cifra que alcanza 95 % en algunos países menos desarrollados. Y a medida que se expanda la economía y los ingresos globales, el contenido de sustancias química peligrosas, tóxicas y desechos asociados al estilo de vida moderno también será mayor; en consecuencia, el volumen de aguas residuales aumentará [3].

Uno de los sectores manufactureros que más aguas residuales genera (alrededor de 10.000 toneladas por año) y ha causado un gran impacto a la calidad de cuerpos hídricos es la industria textil, especialmente por las altas concentraciones de colorantes que presentan sus efluentes. Los colorantes presentan grupos cromóforos, encargados de la coloración, y grupos auxocromos, que son responsables tanto de la intensificación del color como de la mejora en la fijación por el sustrato. Los grupos cromóforos más comunes son: grupo etileno ($-C=C-$), grupo imino ($>C=NH$), grupo nitro ($-NO_2$), grupo carbonilo ($-C=O-$), grupo azo ($-N=N-$) y los anillos aromáticos [4].

El naranja de metilo pertenece al grupo de colorantes con mayor uso en la industria textil. Se trata de un azo-compuesto que en medio básico presenta un color naranja débil atenuado y su estructura un doble enlace de átomos de nitrógeno ($-N=N-$), como se observa en la figura 1.2; al disminuir el pH hasta condiciones de alta acidez se produce la saturación de este doble enlace y su color se vuelve un naranja más fuerte [5]. Debido a esta propiedad es que este colorante es utilizado también como indicador de cambio de pH.

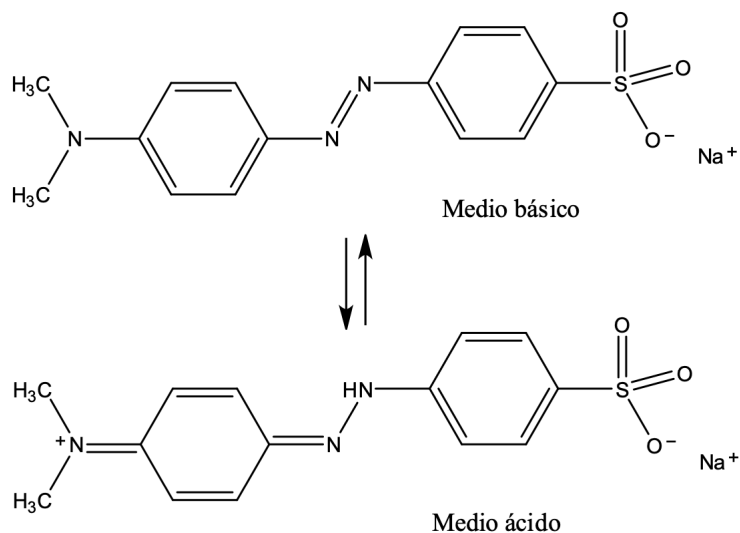


Figura 1.2: Estructura del naranja de metilo en medio básico y ácido [5].

Considerando lo expuesto anteriormente, el adecuado tratamiento de efluentes contaminados con un estándar de calidad seguro permite que la reutilización del agua sea más factible económicamente [6]; además de ofrecer oportunidades para fortalecer el abastecimiento convencional de este recurso vital, especialmente en ciudades que dependen de fuentes de agua con difícil acceso.

1.2. Métodos de tratamiento de aguas residuales

Los métodos para tratamiento de aguas residuales pueden ser divididos en procesos mecánicos, físicos, químicos, biológicos, físico-químicos y combinados. Los procesos mecánicos permiten remover alrededor del 60% - 75% de las impurezas provenientes de aguas residuales municipales y hasta el 95% de efluentes industriales [7]. Los tratamientos químicos se caracterizan por la adición de agentes que reaccionan con los contaminantes presentes precipitándolos en forma de precipitados insolubles; estos métodos de tratamiento pueden ser usados como pretratamiento, tratamientos primarios o secundarios. La remoción de nitrógeno, fósforo y contaminantes orgánicos mediante el uso de microorganismos (aeróbicos o anaeróbicos) son los llamados métodos biológicos, y en la mayoría de los casos, estos corresponden a tratamientos primarios.

Los métodos físico-químicos de tratamiento de aguas remueven principalmente impurezas inorgánicas disueltas o finamente dispersadas, materia orgánica descompuesta y compuestos recalcitrantes. La variedad de métodos físico-químicos incluyen los procesos de coagulación, flotación, cristalización, tratamientos electroquímicos, ultrasonido e intercambio iónico. El uso de un método de tratamiento en particular va a depender en muchos casos del tamaño de los contaminantes presentes y su grado de toxicidad [8].

Dependiendo del tamaño de los contaminantes, estos pueden formar soluciones heterogéneas (10^{-2} - 10^{-4} cm), coloidales (10^{-4} - 10^{-7} cm) u homogéneas ($<10^{-7}$) con el agua (figura 1.3). Los métodos convencionales tales como: tratamiento biológicos, tecnologías de membrana o procesos de adsorción son buenas opciones para remoción de contaminantes en soluciones homogéneas al ser eficientes y de bajo costo; sin embargo, todos ellos presentan inconvenientes al generar pasivos ambientales [8].

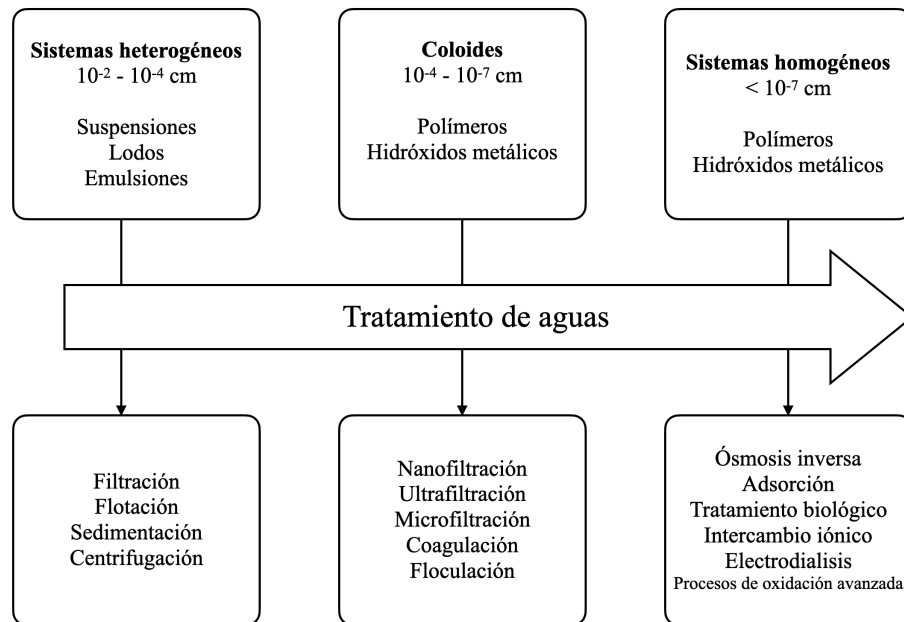


Figura 1.3: Clasificación de los contaminantes en el agua de acuerdo al tamaño de partícula y principales métodos de tratamiento utilizados [8].

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), son métodos físico-químicos modernos que utilizan radicales reactivos (comúnmente radicales hidroxilos) para la remoción de contaminantes orgánicos. En este grupo de métodos se incluyen: oxidación electroquímica, ultrasonido, procesos Fenton, fotocatalisis y fotodegradación, ozonización y radiolisis [9]. Entre algunas ventajas de los POAs podemos mencionar lo siguiente:

- Generalmente se consigue la mineralización completa, es decir la “destrucción” del contaminante, mientras que las tecnologías convencionales que no emplean especies fuertemente oxidantes no alcanzan a degradar la materia orgánica.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico, y que operan en rangos donde los métodos de tratamiento convencionales no son factibles.
- No se forman subproductos de reacción, o si se forman, tienen baja concentración.
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos, por ejemplo, la incineración.

Una de las tecnologías de los POAs que ha recibido especial atención en los últimos años es la oxidación electroquímica, debido a la eficiencia para tratar aguas residuales con compuestos solubles orgánicos de baja y mediana concentración ($10^0 - 10^4$ mg DQO dm^{-3}), promoviendo la descomposición completa de los compuestos orgánicos contaminantes presentes en las aguas residuales hasta CO_2 , NH_3 , agua o conversión a sustancias no tóxicas, las cuales pueden ser removidas posteriormente por otros métodos [10].

1.3. Hipótesis y objetivos

1.3.1. Hipótesis

El desarrollo de un modelo matemático que permita simular la cinética de oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂, teniendo en consideración la influencia de la OER (Reacción de Evolución de Oxígeno, por sus siglas en inglés *Oxygen Evolution Reaction*), el pH del electrolito y la temperatura sobre las constantes cinéticas, aportará con una herramienta para la caracterización y optimización de POAs utilizando electrodos de potencial aplicación industrial.

1.3.2. Objetivo general

Implementar un modelo matemático de la cinética de oxidación de contaminantes orgánicos sobre un electrodo activo dimensionalmente estable de Ti/RuO₂-IrO₂ inmerso en medio ácido.

1.3.3. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este proyecto de tesis son:

- Caracterizar el mecanismo de la reacción de oxidación de agua (evolución de oxígeno) y degradación de contaminantes orgánicos sobre un ánodo de Ti/RuO₂-IrO₂.
- Definir las constantes cinéticas de la reacción de oxidación de agua (evolución de oxígeno) y degradación de contaminantes orgánicos sobre un ánodo de Ti/RuO₂-IrO₂ en función de pH y temperatura del electrolito.
- Determinar las condiciones de operación óptimas para el proceso de oxidación de contaminantes orgánicos sobre un ánodo de Ti/RuO₂-IrO₂.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Fundamentos de las reacciones electrocatalíticas

La electrocatálisis se define como la modificación de la velocidad de los procesos electroquímicos inducida por sustancias que, aunque participan en ellos, no presentan cambio alguno tras la reacción. El estudio de la electrocatálisis busca encontrar relaciones entre las características cinéticas de una reacción electroquímica determinada y las propiedades del sustrato electródico, en cuyas zonas interfaciales tienen lugar las reacciones de transferencia de carga [11].

Para establecer la diferencia entre un catalizador químico con un electrocatalizador, podemos comparar una reacción química de primer orden:



con una reacción electroquímica:



Las cinéticas directas (k_q y k_e) en ambos casos se describen con un modelo tipo Arrhenius:

$$k_q = A_q \exp\left(-\frac{\Delta G_q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

$$k_e(E) = A_e \exp\left(-\frac{\Delta G_e(E)}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Ambas ecuaciones para la constante de velocidad directa son similares; sin embargo, la energía libre de activación de la reacción electroquímica es una función de la diferencia de potencial en la interfase electrodo-electrolito. En una primera aproximación se supone que la relación existente entre energía libre de activación y potencial es lineal [11].

Así pues, para un proceso de reducción como el ejemplificado, se tendría que la energía libre de activación a un potencial $E = E_e + \eta$ es:

$$\Delta G_e(E) = \Delta G_e(E_e) + \alpha F \eta \quad (2.5)$$

donde E_e es el potencial de equilibrio o de Nernst en el electrodo; η es la sobretensión o sobrepotencial y α el coeficiente de transferencia de carga.

Las velocidades de reacción en el sentido directo para ambos casos se escriben de la siguiente forma:

$$v_q = k_q[A] = [A]A_e \exp\left(-\frac{\Delta G_q}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$v_e = \frac{j}{zF} = k_e[A] = [A]A_e \exp\left(-\frac{\Delta G_e(E)}{RT}\right) = [A] \overbrace{A_e \exp\left(-\frac{\Delta G_e(E_e)}{RT}\right)}^{k_e^0} \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Analizando las ecuaciones (2.6) y (2.7) se puede ver que la principal diferencia entre un catalizador heterogéneo y un electrocatalizador, es que la energía de activación de un proceso electroquímico puede ser variada modificando el valor de la diferencia de potencial interfacial. La consecuencia es que la velocidad del proceso electroquímico puede ser cambiada en varios órdenes de magnitud mediante una modificación del potencial.

Un cambio similar en la velocidad de una reacción química exigiría una variación muy amplia de la temperatura, lo cual daría lugar a un gasto energético elevado y a un posible cambio en el mecanismo de reacción, o de la estabilidad de reactivos, especies intermedias, productos y del propio sustrato catalizador. Por lo demás, los cambios de temperatura influyen del mismo modo en procesos químicos que en electroquímicos [11].

2.2. Fenómenos de electroquímica interfacial

La estructura de la interfase electrodo-electrolito ha sido uno de los fenómenos más estudiados en electroquímica por cientos de años. Cuando un metal es inmerso en un electrolito de solución acuosa, procesos de adsorción de especies en la interfase afectan la distribución de la densidad de electrones en la superficie. Estos cambios pueden darse también debido a la aplicación de un voltaje externo entre la superficie de dos electrodos (uno de trabajo y un contra electrodo) inmersos en un electrolito. Esta variación de voltaje atrae a las moléculas cargadas cercanas a la superficie del metal, lo que causa una acumulación de cargas opuestas en esta superficie para neutralizar los iones provenientes del medio acuoso. Como resultado, se forma la denominada doble capa electroquímica (DCE) [12].

En la figura 2.1 se presenta un esquema de la DCE a escala molecular. La parte inferior muestra la superficie del metal, mientras que en la zona superior se observan algunos iones solvatados (iones del soluto rodeados por moléculas del solvente) en el electrolito. Los círculos con cargas representan los iones presentes en el electrolito; mientras que los círculos con flechas en su interior representan moléculas solventes polares (por ejemplo: agua).

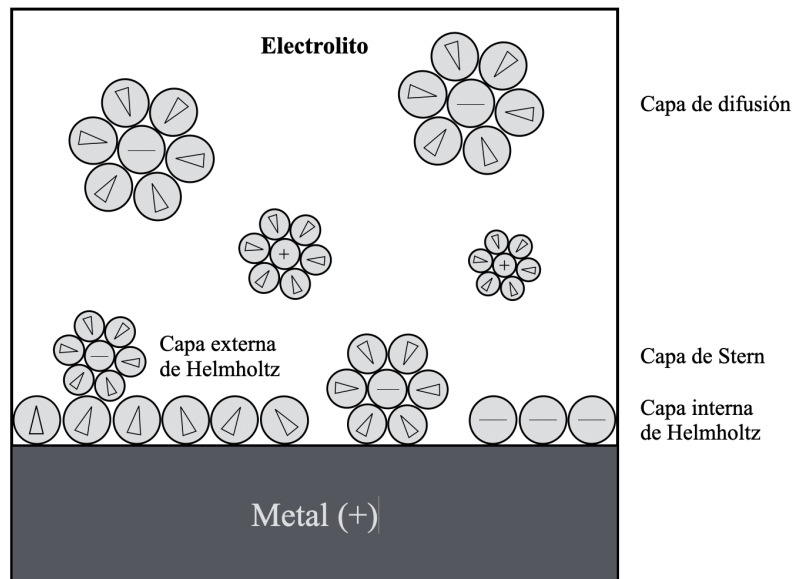


Figura 2.1: Esquema de la doble capa a nivel molecular [12].

La capa que protege la carga superficial es la llamada capa de Stern. Existen dos tipos de iones en esta capa: aquellos que se encuentran totalmente solvatados por moléculas polares y se sujetan solamente por fuerzas electrostáticas (el centro de estos iones a una distancia de aproximación cercana definida por el tamaño de la capa de solvatación se denomina capa externa de Helmholtz), y los otros iones que no se encuentran solvatados se adsorben directamente sobre la superficie del electrodo por enlaces químicos (localizados en la denominada capa interna de Helmholtz) [12].

La acumulación de carga en la superficie del electrodo cambia las cinéticas de adsorción y desorción, debido al balance de energía térmico y fuerzas electrostáticas de los iones. Como resultado, una parte de la carga opuesta es almacenada en una capa de difusión, llamada también capa de Gouy-Chapman. Por definición, el transporte de masa de iones en la capa de Gouy-Chapman está influenciado por la carga de la superficie del electrodo [12].

2.3. Procesos de electrooxidación del agua

2.3.1. Aspectos termodinámicos

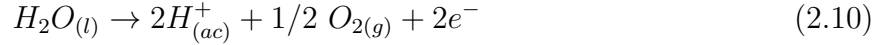
La electrólisis del agua se puede definir como un proceso catalizado en las interfases sólido-líquido-gas de una celda electrolítica, y viene expresado de acuerdo con la reacción global (2.8):



El proceso global de electrólisis del agua puede ser dividido en dos semirreacciones redox; el proceso de reducción en el cátodo (reacción de evolución de hidrógeno):



y el proceso de oxidación (reacción de evolución de oxígeno) en el ánodo:



Por la primer ley de la termodinámica, se sabe que el trabajo realizado para promover esta reacción se relaciona con la energía eléctrica mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G_T = w_{elect,rev} \quad (2.11)$$

Si la energía libre de Gibbs (ΔG_T) se expresa en función del voltaje o diferencia de potenciales reversible de la celda, $\Delta E_{rev,T}$, se tiene que:

$$\Delta G_T = zF\Delta E_{rev,T} \quad (2.12)$$

donde z es el número de electrones que participan en las semirreacciones y F es la constante de Faraday ($96,5 \text{ kJ mol}^{-1} = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$). A condiciones estándar de presión (1 atm) y temperatura (298 K) la ecuación (2.8) está asociada con un ΔG de -237 kJ mol^{-1} . A partir de la ecuación (2.12), reemplazando los valores correspondientes, se tiene que el voltaje de celda o diferencia de potenciales reversible para electrolizar una mol de agua es:

$$\Delta E_{rev,298K} = -\frac{\Delta G_{298K}}{z \cdot F} = \frac{237 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96.485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.13)$$

2.3.2. Aspectos cinéticos

La densidad de corriente (j , cantidad de corriente generada por unidad de área superficial) y el potencial aplicado sobre un electrodo pueden ser relacionados por medio de la conocida ecuación de Butler-Volmer [13]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c z F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad (2.14)$$

Cuando se aplican altos sobrepotenciales anódicos, η_a , la corriente total es principalmente atribuida a la parte anódica y se anula la componente catódica; por lo tanto, la ecuación (2.14) puede ser simplificada de la siguiente forma:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

La expresión (2.15) se conoce como ecuación de Tafel, que reescrita en su forma logarítmica se presenta en la ecuación (2.16).

$$\log_{10}(j) = \log_{10}(j_0) + \frac{\eta_a}{b} \quad (2.16)$$

donde j_0 es la corriente de intercambio, que refleja la interacción de transferencia de cargas entre el electrocatalizador y el reactante; y b la pendiente de Tafel. Esta última propiedad se

define como la velocidad de incremento de la corriente en función del sobrepotencial, y es un valor que mayormente depende del coeficiente de transferencia de carga (α). A condiciones estándar b presenta la siguiente forma [13]:

$$b = \frac{d\eta}{d \log_{10}(j)} = \frac{2,303RT}{\alpha_a F} = \frac{0,059}{\alpha_a} \quad (2.17)$$

Es importante mencionar que previo a medir experimentalmente la pendiente de Tafel se deben realizar correcciones en la ventana de potencial de la curva de polarización asociada a la evolución de oxígeno, esto debido a posibles pérdidas óhmicas que puedan darse en el proceso. Para esto se utiliza la metodología descrita en [14], asumiendo que el potencial experimental (E_{exp}) observado a cualquier corriente dada está determinado por la siguiente ecuación:

$$E_{exp} = a + b \ln j + jR_i \quad (2.18)$$

donde a es la constante de Tafel y R_i ($\Omega \text{ cm}^2$) es la resistencia por área específica del sistema, asumiendo que esta última es constante e independiente de la corriente. Diferenciando la ecuación (2.18) con respecto a la densidad de corriente se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dE_{exp}}{dj} = \frac{b}{j} + R_i \quad (2.19)$$

Con la ecuación (2.19) fácilmente se puede obtener el valor de R_i y b graficando dE_{exp}/dj vs $1/j$. Con esto la corrección de los potenciales experimentales se realiza aplicando la siguiente expresión:

$$E_{corr} = E_{exp} - jR_i \quad (2.20)$$

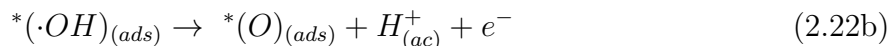
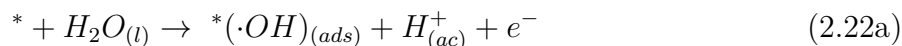
En el cálculo numérico, dE_{exp}/dj puede ser reemplazado por $\Delta E_{exp}/\Delta j$ calculado a partir de dos puntos consecutivos [14].

La pendiente de Tafel entrega información de gran utilidad cuando se quiere calcular la etapa controlante del mecanismo de reacción en un sistema electroquímico. Estas reacciones se pueden dar por reacciones de transferencia de electrones o reacciones químicas de asociación y disociación.

Una herramienta para evaluar cuál es la etapa controlante en un mecanismo de reacción electroquímica es el coeficiente de transferencia derivado por Bockris & Reddy [15]. Para reacciones multielectrones el coeficiente de transferencia de carga se calcula mediante la ecuación (2.21), donde n_b es el número de electrones que se transfieren hacia el electrodo antes de la etapa controlante; β es el factor de simetría, ν es el número de reacciones controlantes que puedan ser parte del mecanismo de reacción y n_T es el número de electrones que participan en la reacción controlante.

$$\alpha_a = \frac{n_b}{\nu} + n_T \beta \quad (2.21)$$

Cabe indicar que la ecuación (2.21) no considera efectos que ocurren al interior de la doble capa o fenómenos de adsorción de reactivos o productos en el electrodo [15]. Con esta herramienta se analiza el mecanismo de evolución de oxígeno a partir de la oxidación del agua en medio ácido, propuesto por Bockris [16], donde * es un sitio activo libre del catalizador.



Si la primera reacción con transferencia de electrones (2.22a) es la etapa controlante (reacción más lenta), n_b será igual a 0, v tendrá el valor de 1, mientras que n_T y β serán 1 y 0,5, respectivamente, como consecuencia α tomará el valor de 0,5 y la pendiente de Tafel será 120 mV dec⁻¹.

Cuando la segunda etapa del mecanismo, es decir la reacción (2.22b) es la etapa controlante, los valores de n_b y v serán iguales a 1; mientras que n_T y β serán 1 y 0,5, respectivamente; por lo tanto, α será 1,5 y la pendiente de Tafel tomará el valor de 40 mV dec⁻¹.

En caso de que la tercera reacción sea la etapa controlante, una reacción química según la ecuación (2.22c), n_b y v serán 2 y 1, y n_T y β serán iguales a 0, respectivamente, con lo que α toma un valor de 2 y una pendiente de Tafel igual a 30 mV dec⁻¹.

Este análisis muestra que una pendiente de Tafel pequeña sugiere que la etapa controlante del mecanismo se da en la parte final de la reacción de transferencia de multielectrones, lo cual es comúnmente signo de un buen electrocatalizador [13].

2.4. Procesos de oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos

Las reacciones de electrooxidación ocurren principalmente en el compartimiento anódico, mediante la combustión o conversión de los contaminantes orgánicos. Estos contaminantes pueden ser degradados de dos formas: (i) ya sea por oxidación directa de los contaminantes en el ánodo; esto es posible teóricamente a bajos potenciales, antes de la evolución de oxígeno, donde la cinética de reacción depende de la actividad catalítica del electrodo o (ii) por la interacción entre el contaminante y especies intermediarias electroactivas generadas en la superficie del ánodo; tales como: cloruros, ozono, peróxido de hidrógeno, reactivo Fenton, entre otros, denominada oxidación indirecta [17]. La figura 2.2 muestra un esquema de los procesos mencionados.

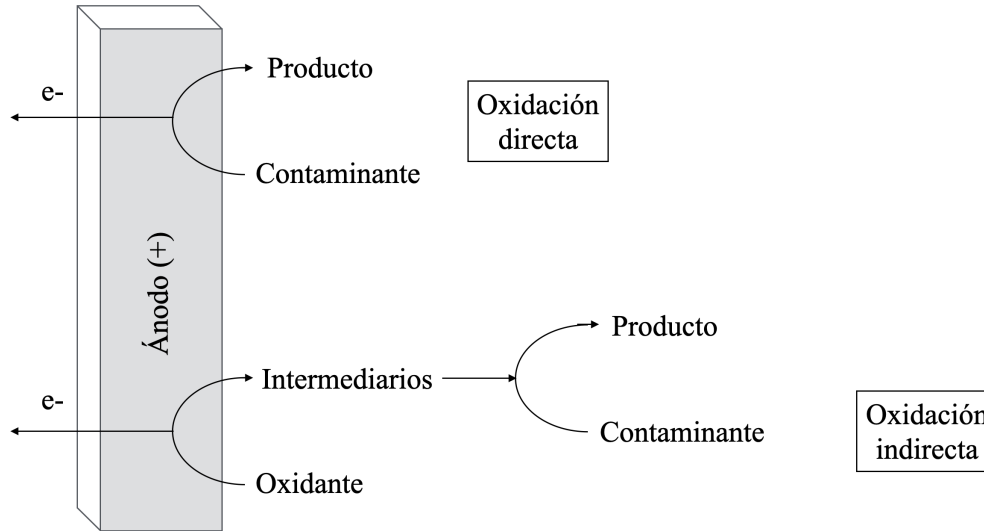
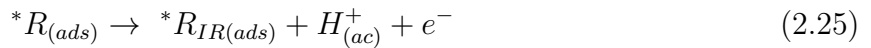


Figura 2.2: Procesos electroquímicos para remoción de contaminantes.
Adaptado de [17].

El primer paso para llevar a cabo la oxidación electroquímica directa de contaminantes orgánicos (R) en un electrodo consiste en transportar el compuesto desde el seno de la solución hasta la superficie del ánodo:

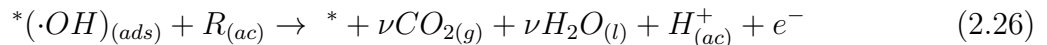


Posteriormente, el compuesto orgánico es adsorbido en sitios activos libres presentes sobre la superficie del electrodo y luego los radicales intermediarios, R_{IR} (formados a potenciales suficientemente altos), son estabilizados como radicales orgánicos [18]:

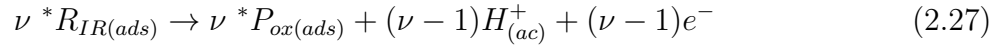


En medio ácido, a potenciales mayores de 1,23 V vs EHE la molécula de agua es oxidada en la superficie del electrodo produciendo radicales hidroxilos adsorbidos (reacción 2.22a). Materiales con bajo sobrepotencial de evolución de oxígeno, tales como electrodos basados en IrO_2 o RuO_2 , evidencian una fuerte interacción entre los radicales hidroxilos adsorbidos y la superficie del electrodo [19]; de esta forma el oxígeno del radical hidroxilo se incorpora a la red del óxido metálico en un proceso que provoca la oxidación del compuesto orgánico y además compite paralelamente con la evolución de oxígeno gaseoso, tal como lo descrito en las reacciones (2.22b) y (2.22c).

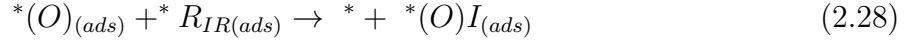
Por su parte, materiales con alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, tales como ánodos basados en PbO_2 o SnO_2 , pueden degradar compuestos orgánicos hasta CO_2 y H_2O :



La conversión de compuestos orgánicos en materiales con bajo sobrepotencial de evolución de oxígeno es incompleta, debido especialmente a la formación de especies poliméricas, generadas por la combinación de especies intermediarias de radicales orgánicos producidos en el proceso de oxidación [18]:



Adicionalmente, existen reportes de oxidación incompleta de radicales orgánicos intermediarios a especies intermediarias I :



Los productos de oxidación P_{ox} e I formados en estos mecanismos experimentan procesos de adsorción-desorción en la interfase:



Finalmente, estas especies son transportadas al seno del electrolito:



Actualmente, el mercado ofrece gran variedad de materiales electródicos que cumplen distintas características para optimizar los procesos de degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales; sin embargo, muchos de estos materiales aún no logran competir con tecnologías de similares características técnicas debido principalmente a inconvenientes asociados con inestabilidad del electrocatalizador y elevados costos [20].

Los ánodos basados en óxidos metálicos presentan interesantes ventajas técnicas que podrían potenciar su uso en varias aplicaciones para atacar problemas de costo-calidad [20], lo cual se detalla en el próximo capítulo.

Capítulo 3

Estado del arte

3.1. Materiales anódicos para oxidación electroquímica de compuestos orgánicos

El rendimiento global de los procesos electroquímicos está determinado por la compleja interacción de parámetros que pueden optimizarse para obtener un proceso eficaz y económico de degradación de contaminantes [21]. Los principales factores que determinan el rendimiento de la electrólisis son:

- *Potencial del electrodo y densidad de corriente.* Determinan las reacciones que ocurren y sus velocidades, además de la eficiencia del proceso.
- *Distribución de corriente.* Determina la distribución espacial del consumo de reactivos, la cual debe ser lo más homogénea posible.
- *Transporte de masa.* Un alto coeficiente de transporte de masa conduce a una mayor uniformidad de la concentración de contaminantes en la capa de reacción cerca de la superficie del electrodo, y en general, una mayor eficiencia.
- *Material del electrodo.* El material ideal para la degradación de contaminantes debe ser totalmente estable en el medio de electrólisis, de bajo costo, presentar alta selectividad hacia la oxidación de contaminantes y baja actividad hacia reacciones secundarias.

La naturaleza del material electródico influye en gran medida en la selectividad y eficiencia del proceso de oxidación de compuestos orgánicos. Comninellis [19] propone clasificar los materiales en electrodos de tipo “activos” y “no activos”.

En ánodos “activos” una mayor cantidad de sitios de oxidación se encuentran disponibles en la superficie del electrodo, y los radicales hidroxilos quimiadsorbidos interactúan fuertemente con el ánodo (entalpías típicamente mayores a 80 kJ mol^{-1}); por otro lado, en ánodos de tipo “no activos” los radicales hidroxilos fisiadsorbidos presentan una interacción menor con la superficie del electrodo (entalpías típicamente de 40 kJ mol^{-1} o menos).

Tanto en electrodos “activos” como “no activos” la oxidación de compuestos orgánicos compite con la evolución paralela de oxígeno, lo que afecta a la eficiencia del proceso. Podemos decir entonces que, mientras más fuerte sea la interacción de radicales ($\cdot\text{OH}$) con la superficie del electrodo (M), mayor será la actividad electroquímica para evolución de oxígeno (bajos sobrepotenciales anódicos). En consecuencia, es posible clasificar los diferentes materiales anódicos de acuerdo a su poder oxidativo (que corresponde al potencial *onset* de evolución de oxígeno) en medio ácido [10]. Ejemplos de estos materiales se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Poder oxidativo de diferentes materiales en medio ácido [10].

Electrodo	Potencial de evolución de oxígeno (V)	Sobrepotencial de evolución de oxígeno (V)	Entalpía de adsorción de M-OH	Poder de oxidación del electrodo
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA®-Cl ₂)	1,4 - 1,7	0,18	Quimisorción de radicales $\cdot\text{OH}$	
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ (DSA®-O ₂)	1,5 - 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 - 1,9	0,3	↑↑	↓↓
Ti/PbO ₂	1,8 - 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9 - 2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2 - 2,6	1,3	Fisorción de radicales $\cdot\text{OH}$	

En la tabla 3.1 se observa que el potencial y el sobrepotencial para evolución de oxígeno (ambos medidos en referencia al *EHE*), así como la entalpía de adsorción de radicales hidroxilos en la superficie del electrodo están directamente relacionados; es decir, a mayor sobrepotencial para evolución de oxígeno, menor la adsorción química de grupos M-OH y mayor será el poder de oxidación del electrodo; mientras que ánodos con bajos sobrepotenciales se consideran buenos catalizadores de la *OER*.

Los electrodos basados en boro dopado con diamante (también llamados BDD, por sus siglas en inglés *Boron-Doped Diamond*) presentan importantes características técnicas que incluyen superficies inertes con bajo poder de adsorción, estabilidad de corrosión y muy elevado sobrepotencial para la *OER*, lo cual convierte estos materiales en buenos candidatos para aplicaciones en tratamiento de aguas. Muchos trabajos han demostrado completa mineralización de compuestos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, surfactantes, fenoles, entre otros. Sin embargo, a pesar de sus numerosas ventajas, los BDD son altamente costosos y presentan problemas de agrietamiento debido a que los sustratos utilizados aún no son completamente satisfactorios, lo cual produce desprendimiento de la capa de diamante luego de largos periodos de electrólisis [17].

Los ánodos dimensionalmente estables (también llamados DSA®, por sus siglas en inglés *Dimensionally Stable Anodes*) se clasifican como ánodos del tipo “activos” dadas sus características operacionales (ver tabla 3.1). Al presentar bajos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno, el consumo de energía eléctrica será menor; además, estos se caracterizan por su estabilidad a largo plazo, lo cual es esencial para aplicaciones prácticas y éxito de comercialización [22].

3.2. Ánodos dimensionalmente estables (DSA®)

Este tipo de electrodos consiste en un soporte de titanio, recubierto por una fina capa de óxidos metálicos, generalmente de Ti, Ru, Ir, Sn, Ta o Sb, o una mezcla de estos. Una propiedad electrocatalítica de mucho interés en estos ánodos es su alta actividad para oxidación de compuestos orgánicos mediante la intervención de especies intermediarias provenientes de la oxidación del agua y baja selectividad para la *OER* a bajos potenciales [23]. Algunos ejemplos de tratamiento de contaminantes orgánicos utilizando electrodos de tipo DSA® se listan en la tabla 3.2.

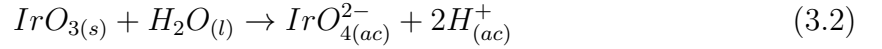
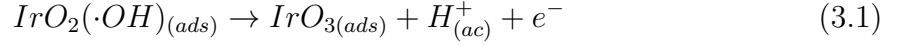
Tabla 3.2: Degradación de contaminantes en ánodos de tipo DSA®.

Ánodo	Contaminantes	Parámetros de operación ²	Eficiencia	Referencia
Ti/IrO ₂ -RuO ₂	Colorante y fenoles	E.S: NaCl (0,5 mM) j = 50 mA cm ⁻² t _{el} = 7,5 h	30 % DQO	[24]
	Lixiviados de vertedero	j = 32 mA cm ⁻² pH = 3 t _{el} = 4 h	90 % DQO	[25]
	Efluentes de acuicultura	E.S: NaCl (1,7 g L ⁻¹) j = 30 mA cm ⁻² pH = 7 t _{el} = 1 h	95 % Nitritos	[26]
	Antibióticos (tetraciclina)	E.S: Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pH = 6 t _{el} = 8 h	33 % DQO	[27]
Ti/IrO ₂	Fenoles	E.S: NaCl (10 g L ⁻¹) j = 119 mA cm ⁻² pH = 3,4 t _{el} = 3 h	85 % DQO	[28]
Ti/Ir-Pb	Naranja de metilo	E.S: Na ₂ SO ₄ (50 mM) j = 70 mA cm ⁻² pH = 7 t _{el} = 4 h	96 % Color	[29]
Ti/RuO ₂	Agua residual textil	j = 20 mA cm ⁻² pH = 5,5 t _{el} = 80 min	97 % Color	[30]

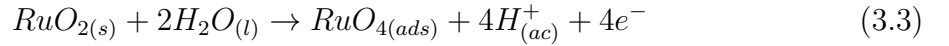
² E.S: Electrolito de soporte
t_{el}: Tiempo de electrólisis

Los ánodos DSA® basados en óxidos de rutenio (RuO_2) e iridio (IrO_2) son conocidos por su alta actividad electrocatalítica para evolución de oxígeno, por lo que han sido utilizados para oxidación anódica selectiva de diferentes contaminantes orgánicos hallados en efluentes industriales [18]. La generación de especies oxidantes en estos ánodos se describe brevemente a continuación:

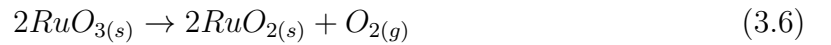
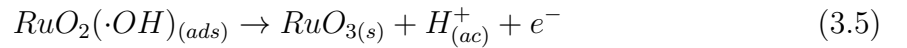
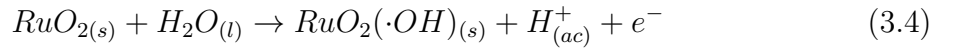
- El IrO_2 es un catalizador bastante estable que se asocia con diferentes estados de oxidación bajo la aplicación de potenciales aproximados de 1,6 V vs EHE (1,4 V vs Ag/AgCl), según las semirreacciones [31]:



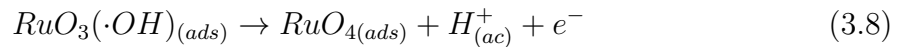
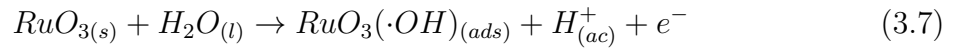
- El RuO_2 muestra alta actividad electrocatalítica para la *OER*, lo que significa buena generación de especies intermediarias para la oxidación de moléculas orgánicas; sin embargo, de acuerdo con Krstajić [32], estos óxidos tienden a disolverse a potenciales de 1,39 V vs EHE (1,18 V vs Ag/AgCl), de acuerdo a la siguiente reacción:



Siguiendo el mecanismo de oxidación del agua sobre RuO_2 , según las siguientes semirreacciones:



la disolución anódica del catalizador RuO_2 puede ir también en paralelo a la semirreacción (3.6), por lo que la reacción global (3.3) se puede dar también de acuerdo a lo siguiente [32]:



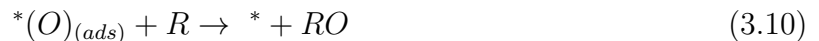
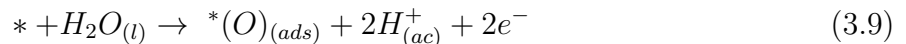
Con el objetivo de aprovechar las propiedades electrocatalíticas y mejorar la estabilidad del RuO_2 se ha propuesto mezclar este óxido con IrO_2 para obtener un efecto sinérgico [33], lo cual minimiza costos, optimiza la actividad del electrodo y reduce los problemas de corrosión, ofreciendo mejor desempeño para oxidar compuestos orgánicos [13].

3.3. Modelos matemáticos propuestos de cinética de oxidación electroquímica

Un modelo matemático consiste básicamente en un conjunto de ecuaciones que relacionan entradas y salidas cuyo objetivo es lograr reproducir el comportamiento experimental o físico de algún proceso. La mayoría de los procesos electroquímicos pueden llegar a tener muy altos niveles de complejidad, y solo será posible determinar ciertas características significativas. Por esta razón, hay que tener especial cuidado con los resultados obtenidos, ya que no equivalen exactamente a lo que sucede en los sistemas reales.

En años recientes varios modelos que describen la degradación electroquímica de compuestos orgánicos han sido desarrollados. Estos modelos permiten describir los procesos físicos y químicos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo y sus vecindades, y su validación con datos experimentales permite respaldar los supuestos en los que se basan [34]; así mismo, proporcionan expresiones analíticas simples capaces de simular la cinética de oxidación de contaminantes orgánicos en aguas residuales y la cinética de generación de oxígeno que influye en este proceso. A continuación se describen brevemente algunos modelos encontrados en publicaciones recientes.

Simond, Schaller y Comninellis [35] proponen un modelo cinético considerando la formación de óxidos de valencia superior en la superficie del electrodo generados a partir de la electrólisis del agua, donde luego las especies intermediarias formadas se consideran responsables de la oxidación del compuesto orgánico:



De acuerdo con estos autores, la reacción de oxidación se asume de primer orden con respecto al compuesto orgánico presente y los sitios activos disponibles, con la evolución de oxígeno ocurriendo en paralelo (ver reacción 2.22c). La adsorción del orgánico sobre la superficie del electrodo se asume despreciable.

En estas circunstancias, la oxidación electroquímica es controlada por las cinéticas de los procesos que ocurren en la superficie del electrodo, acorde a las siguientes expresiones, bajo condiciones galvanostáticas:

$$r_{3.9} \rightarrow j/nF \quad (3.11)$$

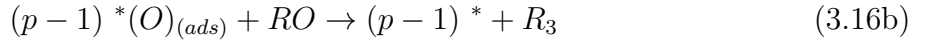
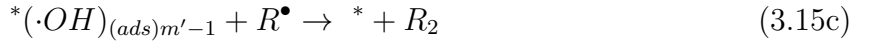
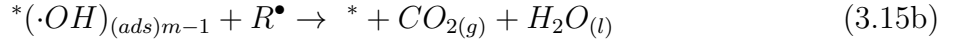
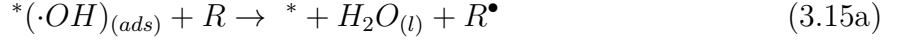
$$r_{3.10} \rightarrow k_{3.10}\theta\Gamma_s C^s \quad (3.12)$$

$$r_{2.22c} \rightarrow k_{2.22c}\theta\Gamma_s \quad (3.13)$$

Este modelo permite evaluar la eficiencia de corriente (i_{eff}) para la reacción de oxidación del orgánico en función de las constantes cinéticas presentadas en las ecuaciones anteriores, mediante la razón entre las velocidades de reacción:

$$i_{eff} = \frac{r_{3.10}}{r_{3.10} + r_{2.22c}} \quad (3.14)$$

Scialdone *et. al.* [36] desarrollaron un modelo teórico extensivo a lo propuesto por Cominnellis [19], que involucra tanto la oxidación directa como indirecta y las rutas intermedias de oxidación, a través de radicales hidroxilos e intermediarios de oxígeno adsorbidos para electrodos de óxidos metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



donde m es el número de radicales hidroxilos necesarios para convertir R en CO_2 u otro compuesto estable y p son los moles de oxígeno quimiadsorbidos. En este modelo se presentan relaciones entre eficiencia de corriente y parámetros de operación, tales como: concentración de compuestos orgánicos y condiciones hidrodinámicas para estas rutas de oxidación, considerando casos de control por transferencia de masa, control por transferencia de carga y régimen de control mixto en un electrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅.

El grupo de Oliveira [37] plantea un modelo cinético que explica la fuerte dependencia de la velocidad de consumo de compuestos aromáticos y sus intermediarios por electrogeneración de radicales hidroxilos con el objetivo de obtener información referente a la selectividad de oxidación con reacciones secundarias que puedan ocurrir en el proceso. El consumo de moléculas orgánicas por especies $(\cdot OH)$ se relaciona de acuerdo a las siguientes reacciones:



donde $P_{R,i}$ ($i = 1, 2 \dots n$) corresponde a las especies intermediarias o quimisorbidas formadas por las reacciones del orgánicos con los radicales hidroxilos. Con este modelo, el efecto de la presencia de especies orgánicas electroactivas y no electroactivas puede ser evaluado en función de la variación de constantes de velocidad aparentes (Δk_{ap}) asociadas al consumo de especies orgánicas presentes:

$$\frac{1}{\Delta k_{ap}} = \frac{zF}{j} \left(\frac{2k_{3.10} + CS}{k_{2.22a}} + \left(\frac{2k_{3.10} + CS}{k_{2.22a}} \right)^2 \frac{k_{2.22a}}{n_{R,P} k_{R,P}} \frac{1}{C_R^0} \right) \quad (3.19a)$$

$$\text{donde } CS = n_R k_R [R] + \sum n_{P_{R,i}} k_{P_{R,i}} [P_{R,i}] \quad (3.19b)$$

Para mayor detalle del tratamiento matemático y descripción de las variables correspondientes a la ecuación (3.19a) ver referencia [37]. Este modelo fue evaluado con diferentes mezclas de compuestos orgánicos en electrodos de platino, pero de acuerdo con el autor, podría ser extrapolado a otros materiales con alta entalpía de adsorción de especies ($\cdot\text{OH}$); es decir ánodos con bajo sobrepotencial para la *OER*, tales como electrodos basados en RuO_2 y/o IrO_2 [18].

Polcaro y colaboradores [38] formularon un modelo que toma en cuenta el efecto sinérgico de la oxidación directa por radicales hidroxilos adsorbidos en sitios activos de electrodos de RuO_2 en combinación con oxidación indirecta producida por iones cloruros u otros agentes oxidantes (OX) presentes en la solución, considerando la difusión de los oxidantes desde la superficie del ánodo al seno de la solución, las reacciones que puedan ocurrir de estos oxidantes con los compuestos orgánicos presentes en la solución y la reducción catódica de los oxidantes (asumiendo que la concentración de estas especies en la superficie del cátodo es cero).

$$\frac{dC_{OX}^b}{dt} = \frac{A_a}{V} k_m (C_{ox}^s - C_{ox}^b) - \sum_i \nu_{i,1} r_{i,1} + \sum_i \nu_{i,2} r_{i,2} - \frac{A_c}{V} k_m C_{ox}^b \quad (3.20)$$

donde $\nu_{i,1}$ y $\nu_{i,2}$ representan los coeficientes estequiométricos de los agentes oxidantes e intermediarios, respectivamente. El desarrollo de la ecuación (3.20) se pueden revisar en la referencia [38]. Este modelo predice buenos resultados para la degradación de 2,6-diclorofenol (DCF) y ácido p-hidroxibenzoico (PHB); además, sugiere que la oxidación directa se favorece utilizando altas densidades de corriente y coeficientes de transferencia de masa, mientras que las reacciones indirectas se obstaculizan con altos valores de k_m cuando se utilizan celdas sin división entre las zonas de ánodo y cátodo, debido al rápido consumo de oxidantes solubles en la superficie del cátodo.

Recientemente, Marshall y Kariman [23, 39] propusieron un modelo microcinético que simula la oxidación electroquímica de 4-nitrofenol sobre un electrodo de 90% p/p SnO_2 - Sb_2O_5 - 10% p/p IrO_2 donde se considera la evolución paralela de oxígeno utilizando el mecanismo propuesto por Comninellis [19]. Con esta metodología se predice adecuadamente el comportamiento cinético (curvas j vs η) de la *OER* y de la oxidación de orgánicos presentes con múltiples sets de constantes cinéticas, para de esta forma estudiar la influencia de especies intermediarias en la oxidación electroquímica del orgánico. Los resultados de este modelo indican que la oxidación del orgánico está limitada casi en su totalidad por la cinética del proceso a bajos sobrepotenciales y solo se limita por transferencia de masa cuando la constante de velocidad para oxidación del contaminante es extremadamente grande.

En este último estudio, aunque se describe correctamente los fenómenos de oxidación electroquímica de contaminantes, no se visualiza claramente el efecto que tiene la variación de pH del electrolito sobre las constantes cinéticas, lo cual podría tener un impacto en el proceso tal como lo indica Lyons [40] en su trabajo con electrodos de similares características.

La tabla 3.3 resume el análisis crítico sobre las ventajas, desventajas, limitaciones y potencialidades de los modelos matemáticos previamente expuestos.

Tabla 3.3: Análisis crítico de los modelos matemáticos para simulación de la degradación electroquímica de compuestos orgánicos.

Autor	Ventajas	Desventajas	Limitaciones	Potencialidades
Comminellis <i>et. al.</i> [35]	Permite evaluar la eficiencia de corriente para la reacción de oxidación del orgánico en función de constantes cinéticas.	No permite diferenciar claramente las especies intermediarias que participan en la oxidación del compuesto orgánico.	Se debe asumir oxidación del orgánico como reacción de primer orden.	Incorpora la difusión como un coeficiente global de transferencia de masa (k_m)
Scialdone <i>et. al.</i> [36]	Involucra la oxidación directa, indirecta y sus rutas intermedias, a través de intermediarios de la <i>OER</i> .	El modelo teórico no especifica claramente las diferentes rutas de oxidación del orgánico.	Es una extensión del modelo propuesto por Comminellis y asume oxidación del orgánico con cinética de orden uno.	Se consideran casos de control por transferencia de masa, control por transferencia de carga y régimen de control mixto.
Oliveira <i>et. al.</i> [37]	Explica la fuerte dependencia de la velocidad de consumo de compuestos aromáticos y sus intermediarios.	Asume que muchos parámetros cinéticos son parte de constantes aparentes.	Supone que la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ está controlada por los productos de reacción.	Permite obtener información referente a la selectividad de oxidación con reacciones secundarias que puedan ocurrir en el proceso.
Polcaro <i>et. al.</i> [38]	Toma en cuenta el efecto sinérgico de la oxidación directa por radicales hidroxilos adsorbidos en sitios activos.	No se define el mecanismo de reacción para los intermediarios.	La oxidación del orgánico debe ser expresada con una cinética de pseudo primer orden.	Considera la difusión de los oxidantes que participan en la reacción con los compuestos orgánicos presentes en la solución.
Marshall <i>et. al.</i> [39]	Predice adecuadamente el comportamiento cinético de la <i>OER</i> y la oxidación de compuestos orgánicos.	Las constantes cinéticas para simulación de los resultados requieren un ajuste matemático complejo.	No se visualiza claramente el efecto que tiene la variación de pH del electrólito sobre las constantes cinéticas.	Se considera la evolución paralela de oxígeno.

Según se explicó en la sección 3.2, los materiales anódicos basados en óxidos metálicos son muy estables para trabajar en condiciones de alta acidez y sus costos son relativamente bajos en comparación con otros materiales. Por lo cual, se espera que el aporte de esta tesis sea desarrollar una herramienta matemática partiendo del modelo microcinético propuesto por Marshall [23], que toma el sistema de ecuaciones propuesto por Bockris [16] (reacciones 2.22a - 2.22c) como referencia, que permita caracterizar el mecanismo de la evolución de oxígeno a partir de sus constantes cinéticas y analizar la dinámica de especies intermediarias generadas sobre un electrodo DSA[®] basado en óxidos de rutenio e iridio, considerando tanto el efecto del pH como de la temperatura en el sistema, para luego acoplar la oxidación electroquímica de un contaminante orgánico (reacción 3.10) y determinar las condiciones óptimas de operación.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Ensayos experimentales

La simulación matemática del mecanismo de reacción de evolución de oxígeno (reacciones 2.22a - 2.22c) presentado en la sección 2.3.2 requiere de la determinación de sus constantes cinéticas, las cuales fueron ajustadas a partir de las curvas experimentales de densidad de corriente-potencial.

Los datos experimentales se obtuvieron a partir de la técnica de voltametría de barrido lineal, la cual consiste en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo donde se registra la corriente que circula en la celda electroquímica, la cual está relacionada con los fenómenos de oxidación y transferencia de masa presentes.

Las voltametrías se realizaron con un potenciostato Gamry Reference 3000[®]. El rango de temperaturas estudiado fue de 25°C a 40°C, en una ventana de potencial aplicado de 0,5 a 1,5 V vs Ag/AgCl, utilizando una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹ a diferentes condiciones de pH y temperatura. Las constantes y parámetros de operación adicionales se detallan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros de operación para modelamiento de la OER.

Parámetro	Valor	Unidad	Comentario	Referencia
[H ₂ O]	55.388,89	mol m ⁻³	Electrolito: solución acuosa	Este trabajo
Γ	1x10 ⁻⁴	mol m ⁻²	Densidad de sitios activos	[41]
D _{O₂}	2,42x10 ⁻⁹	m ² s ⁻¹	Coefficiente de difusión de O ₂	[23]
R _g	8,314	J mol ⁻¹	Constante de gases ideales	[23]
F	96.485,34	C mol ⁻¹	Constante de Faraday	[23]
δ	3,7x10 ⁻⁵	m	Espesor capa de difusión	Este trabajo
α	0,5	-	Coefficiente de transferencia de carga	[23]

Para determinar el espesor de la capa de difusión (δ) en este trabajo se usó la técnica de corriente límite con la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{zFDC^b}{j_{lim}} \quad (4.1)$$

donde la corriente límite (j_{lim}) fue calculada experimentalmente, siguiendo la metodología descrita en [42], utilizando la oxidación del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y 0,01 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en Na_2SO_4 0,5 M), D es el coeficiente de difusión del Fe^{3+} ($5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43]) y C^b su concentración en el seno del electrolito.

La celda electroquímica consistió en una celda de vidrio recubierta con una chaqueta para mantener la temperatura de operación deseada, conteniendo 50 mL de sulfato de sodio (Na_2SO_4 , Merck®) 0,5 M como electrolito. Se utilizó un ánodo de óxidos mixtos de rutenio e iridio sobre titanio ($\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$) como electrodo de trabajo con un área activa de $1,1 \text{ cm}^2$ y como cátodo se utilizó un alambre de platino. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl 3,5 M KCl sumergido en un capilar de Luggin³. La figura 4.1 muestra el montaje experimental descrito.

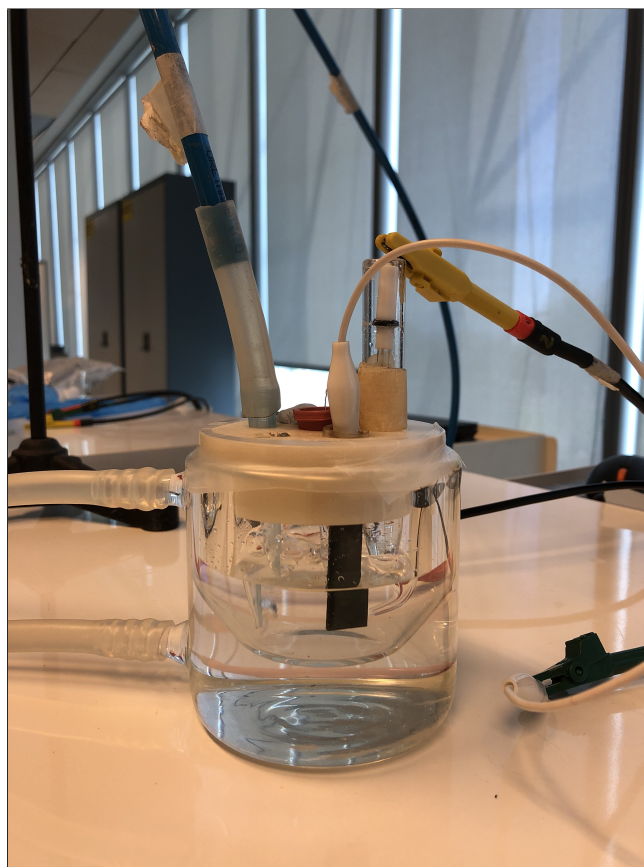


Figura 4.1: Montaje de la celda electroquímica utilizada en las pruebas de voltametría cíclica.

³ A partir de aquí todos los potenciales se miden respecto a este electrodo, a menos que se indique lo contrario.

Para obtener datos de la cinética de oxidación electroquímica del contaminante orgánico se utilizó una solución acuosa de 10 mg L⁻¹ de colorante naranja de metilo (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, PM = 327,33 g mol⁻¹ en grado analítico, Merck®) con Na₂SO₄ 0,5 M en una solución buffer (0,05 M KH₂PO₄ + 0,1 M K₂HPO₄) como electrolito de soporte y agitación de 280 RPM (revoluciones por minuto), aproximadamente, utilizando un agitador magnético. Se aplicó un flujo constante de nitrógeno gaseoso por 15 minutos antes de cada prueba, para eliminar la mayor cantidad posible de oxígeno del sistema. El ajuste del pH se realizó mediante el uso de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 M.

La variación de concentración del colorante en el tiempo fue monitoreada midiendo el cambio de absorbancia de la muestra cada 15 minutos durante 90 minutos en total en un espectrofotómetro UV-visible utilizando una longitud de absorción máxima de 508 nm, determinada experimentalmente.

La remoción del naranja de metilo fue calculada utilizando la ecuación (4.2), donde C₀ es la concentración inicial de la solución, y C_t es la concentración correspondiente al tiempo de electrólisis *t*.

$$\%_{remoción} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

Las constantes y parámetros de operación para la *OER* con presencia del compuesto orgánico, adicionales a los presentados en la tabla 4.1, se detallan en la tabla 4.2.

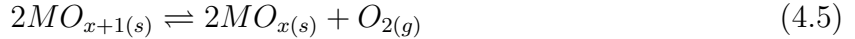
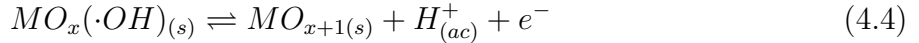
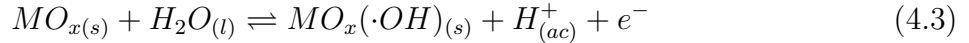
Tabla 4.2: Parámetros de operación para modelamiento de la *OER* con presencia de orgánico.

Parámetro	Valor	Unidad	Comentario	Referencia
D _R	0,91x10 ⁻⁹	m ² s ⁻¹	Coefficiente de difusión del orgánico	[44]
A	1,1	cm ²	Área de trabajo del electrodo	Este trabajo
V	500	cm ³	Volumen de la solución	Este trabajo
t	90	min	Tiempo aplicado de electrólisis	Este trabajo

4.2. Descripción del modelo matemático

Partiendo del sistema de ecuaciones propuesto por Cominellis [19], la cinética de la reacción de evolución de oxígeno puede ser expresada a través de un modelo microcinético, tomando en cuenta el balance de especies que pueden adsorberse, desorberse o reaccionar con sitios activos libres presentes en el catalizador.

Al considerar electrodos basados en óxidos mixtos, representados por MO_x con M siendo los metales rutenio e iridio, el mecanismo presentado en la sección 2.3.2 puede ser descrito de la siguiente forma:



En electrodos de tipo “activos”, los óxidos superiores (MO_{x+1}) formados a partir del proceso electrocatalítico de la oxidación de radicales ($\cdot OH$) -fuertemente adsorbidos a la superficie del electrodo- (reacción 4.4) participan en la degradación del compuesto orgánico (R) presente en el agua residual de forma selectiva (RO, reacción 4.6) o convirtiéndolos en compuestos de cadena más corta, para luego ser oxidados mediante otros métodos convencionales.



4.2.1. Reacción de evolución de oxígeno

El mecanismo de la reacción de evolución de oxígeno descrito en la sección 4.2 (reacciones 4.3 a 4.5) se explica a modo de ejemplo en la figura 4.2, donde se considera a los sitios activos disponibles como ácidos de Lewis [45]. Al inicio del mecanismo las moléculas de agua, por su característica polar, son atraídas a la superficie del electrodo y a medida que el potencial aplicado aumenta esta se cargará positivamente.

Cuando el potencial aplicado supera 1,23 V vs EHE (a pH = 0) procederá la electrólisis del agua formando un radical hidroxilo ($\cdot OH$) con un protón libre cargado positivamente (H^+) debido a la pérdida de su electrón. En el paso 1, debido a la naturaleza del electrodo, estos radicales hidroxilos son adsorbidos químicamente sobre el catalizador.

En la superficie del electrodo la molécula de oxígeno proveniente del radical hidroxilo se adsorberá fuertemente al óxido metálico (MO_x) formando un óxido superior (MO_{x+1}), que presentará características de ácido de Lewis, correspondiente al paso 2. Finalmente, en el paso 3, los óxidos superiores formados podrán perder un átomo de oxígeno, el cual puede encontrarse con otra partícula atómica similar y dar origen a oxígeno molecular.

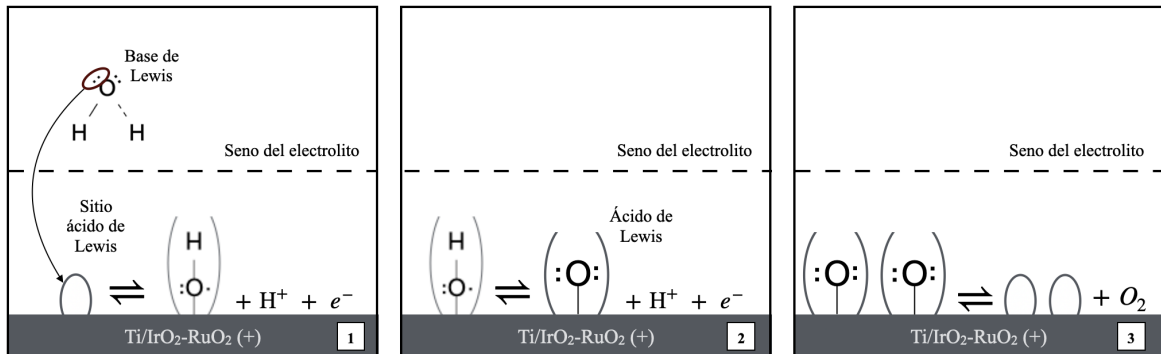


Figura 4.2: Representación esquemática del mecanismo de la reacción de evolución de oxígeno en un electrodo DSA®.

Asumiendo que todas las reacciones para la *OER* son reversibles, las velocidades de reacción para cada etapa corresponden a las siguientes ecuaciones:

$$r_1 = k_1[MO_x][H_2O] - k_{-1}[MO_x(\cdot OH)][H^+] \quad (4.7)$$

$$r_2 = k_2[MO_x(\cdot OH)] - k_{-2}[MO_{x+1}][H^+] \quad (4.8)$$

$$r_3 = k_3[MO_{x+1}] - k_{-3}[MO_x][O_2]^{0,5} \quad (4.9)$$

Las ecuaciones (4.7) y (4.8) al estar asociadas a reacciones electroquímicas son consideradas dependientes del potencial y sus constantes cinéticas son modeladas por una cinética de tipo Butler-Volmer, es decir:

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp[\alpha \cdot \gamma \cdot (E_{ap} - E_e)] \quad (4.10)$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \cdot \exp[-(1 - \alpha) \cdot \gamma \cdot (E_{ap} - E_e)] \quad (4.11)$$

donde k_i y k_{-i} ($i = 1, 2$) son las constantes de reacción directa e inversa, γ es igual a F/R_gT , E_{ap} y E_e corresponden al potencial aplicado en el electrodo y de equilibrio, respectivamente.

El total de sitios activos (Γ) en el electrodo considera tanto los sitios libres como los ocupados por las especies intermediarias de la *OER*, y puede ser representado por:

$$\Gamma = [MO_x] + [MO_{x+1}] + [MO_x(\cdot OH)] \quad (4.12)$$

De esta manera, las fracciones de sitios ocupados por las especies intermediarias se pueden definir como:

$$\theta_{OH} = \frac{[MO_x(\cdot OH)]}{\Gamma} \quad (4.13)$$

$$\theta_O = \frac{[MO_{x+1}]}{\Gamma} \quad (4.14)$$

Utilizando las ecuaciones (4.13)-(4.14) y ordenando la ecuación (4.12) se calcula la concentración de sitios ácidos libres MO_x , así como la concentración de especies adsorbidas $MO_x(\cdot OH)$ y MO_{x+1} :

$$[MO_x] = \Gamma \cdot (1 - \theta_{OH} - \theta_O) \quad (4.15)$$

$$[MO_x(\cdot OH)] = \Gamma \cdot \theta_{OH} \quad (4.16)$$

$$[MO_{x+1}] = \Gamma \cdot \theta_O \quad (4.17)$$

Para calcular los recubrimientos de las especies en la superficie del electrodo, se considera la cinética en estado estacionario⁴ y se resuelven simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = r_1 - r_2 = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \quad (4.19)$$

La densidad de corriente para el sistema global se determina a partir de las dos primeras semi-reacciones del mecanismo:

$$j = F(r_1 + r_2) \quad (4.20)$$

Por su parte, el flujo de oxígeno desde la superficie del electrodo hasta la vecindad del electrolito se modela utilizando la primera ley de Fick:

$$J = D \cdot \frac{dC}{dx} = D_{O_2} \cdot \frac{C_{O_2}^s - C_{O_2}^b}{\delta} \quad (4.21)$$

donde $C_{O_2}^s$ y $C_{O_2}^b$ representan las concentraciones de oxígeno en la vecindad de la superficie del electrodo y el seno del electrolito, respectivamente y D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno.

Por otro lado, la ley de Faraday relaciona la cantidad de materia en la superficie de un electrodo en función de la corriente. Así, reordenando nos queda:

$$\frac{m}{PM \cdot t \cdot A} = \frac{j}{z \cdot F} = J \quad (4.22)$$

La ecuación (4.22) representa la cantidad de oxígeno que se produce en la vecindad de la superficie del electrodo por unidad de tiempo, asumiendo que no habrá oxígeno en la zona del seno del electrolito debido al flujo constante de gas nitrógeno que fue empleado previo a cada ensayo. Igualando las expresiones (4.21) y (4.22) se obtiene una ecuación que expresa la densidad de corriente en función de la concentración de oxígeno superficial:

$$j = \frac{z \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2}^s}{\delta} \quad (4.23)$$

Se igualan las ecuaciones (4.20) y (4.23), y como resultado se obtiene la concentración de oxígeno superficial en función de la corriente generada electroquímicamente debido al potencial aplicado:

$$C_{O_2}^s = \frac{\delta(r_1 + r_2)}{z \cdot D_{O_2}} \quad (4.24)$$

Esta última expresión es reemplazada en la velocidad de reacción del tercer paso del mecanismo (ecuación 4.9).

⁴ Aplicando bajas velocidades de barrido se puede asumir que al usar la voltametría cíclica cada potencial exhibe un pseudo equilibrio de las especies que reaccionan en la superficie del electrodo.

Finalmente, sustituyendo en la ecuación (4.20) las variables correspondientes de las ecuaciones (4.7) y (4.8) se obtiene la expresión (4.25) que modela la densidad de corriente en estado estacionario, en función del potencial o sobrepotencial aplicado (curva de polarización), temperatura y pH de la solución:

$$j = F\{k_1^0 \exp[\alpha\gamma(E_{ap} - E_e)]\Gamma(1 - \theta_{OH} - \theta_O)[H_2O] - k_{-1}^0 \exp[-(1 - \alpha)\gamma(E_{ap} - E_e)]\Gamma(\theta_{OH})[H^+] + k_2^0 \exp[\alpha\gamma(E_{ap} - E_e)]\Gamma(\theta_{OH}) - k_{-2}^0 \exp[-(1 - \alpha)\gamma(E_{ap} - E_e)]\Gamma(\theta_O)[H^+]\} \quad (4.25)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones (4.18)-(4.19) se necesita conocer los valores de las constantes de velocidades de reacción k_i y k_{-i} ($i = 1, 2, 3$) de las ecuaciones (4.7) a (4.9), por lo que se procedió a realizar un ajuste cinético utilizando datos experimentales de densidades de corriente en función del potencial aplicado con la ecuación (4.25). El detalle de este procedimiento es descrito en la sección 4.3.

4.2.2. Oxidación electroquímica del contaminante orgánico

Para incorporar la presencia de contaminantes en el sistema se incluyó la reacción del compuesto orgánico al mecanismo de reacción de la *OER* con el objetivo de estudiar la variación de la cinética sobre el electrodo en estado estacionario, considerando la eficiencia de corriente debido a que las reacciones de evolución de oxígeno y oxidación electroquímica del contaminante compiten por el mismo intermediario (MO_{x+1}); adicionalmente, se tomaron en cuenta los fenómenos de transporte de masa que ocurren entre el seno del electrolito y la vecindad de la superficie del electrodo para el orgánico presente.

Reacción de evolución de oxígeno con presencia de orgánico

En presencia del compuesto orgánico, de acuerdo al mecanismo de oxidación electroquímica, se adiciona la cinética de reacción del contaminante con los óxidos superiores MO_{x+1} (ecuación 4.6), considerando que esta se da de forma irreversible y asumiendo que la adsorción de especies orgánicas no compite por sitios activos con la formación de radicales hidroxilos adsorbidos, de acuerdo con lo siguiente:

$$r_4 = k_4[MO_{x+1}]C_R^\nu \quad (4.26)$$

donde ν es el orden de reacción para la oxidación del contaminante en el sistema. En este caso, para el cálculo de las fracciones de especies intermediarias se modifica la ecuación (4.19) adicionando la velocidad de reacción correspondiente a la expresión (4.26):

$$\frac{d\theta_O}{dt} = r_2 - r_3 - r_4 = 0 \quad (4.27)$$

Con esto se sigue el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.1 y se ajusta la curva de polarización densidad de corriente - potencial de la *OER* con presencia de un compuesto orgánico de acuerdo a la ecuación (4.25) para obtener la constante de velocidad de reacción (k_4) correspondiente a la expresión (4.26).

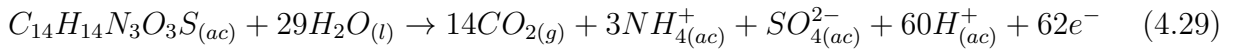
Eficiencia de corriente

La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos presentes en el electrolito compite con la reacción de evolución de oxígeno; por lo tanto, se necesita conocer la eficiencia de corriente instantánea (ICE, por sus siglas en inglés), es decir, la fracción de corriente utilizada para la oxidación del orgánico frente a la corriente total que se produce durante la electrólisis.

Para integrar este elemento al modelo cinético, se calculó la densidad de corriente necesaria para la mineralización electroquímica del compuesto orgánico, utilizando la siguiente expresión [17]:

$$j_R = zFk_m C_R^b \quad (4.28)$$

siendo z igual a 62 electrones por mol de naranja de metilo, asumiendo que la mineralización completa del colorante transcurre según la siguiente reacción [29]:



k_m corresponde al coeficiente de transferencia de masa para el compuesto orgánico, el que puede ser calculado a partir de su coeficiente de difusión (D_R) y el espesor de la capa de difusión (δ), utilizando la siguiente ecuación:

$$k_m = \frac{D_R}{\delta} \quad (4.30)$$

y C_R^b puede ser calculado a partir de ensayos experimentales de degradación electroquímica a diferentes potenciales aplicados.

El *ICE* para la oxidación electroquímica del compuesto orgánico viene dado por la siguiente expresión:

$$ICE = \frac{j_R}{j_{total}} \quad (4.31)$$

Transporte de masa

El transporte de masa del compuesto orgánico entre la zona del seno del electrolito y la vecindad de la superficie del electrodo se representa a través de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.32)$$

Con lo cual es posible calcular la variación de concentración del compuesto orgánico en función del tiempo a condiciones potencioestáticas. A fin de facilitar la resolución de esta ecuación se utilizó el método de líneas, donde la concentración en cualquier punto n de un segmento determinado viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dC_{R,n}}{dt} = D_R \cdot \frac{C_{R,n+1} - 2C_{R,n} + C_{R,n-1}}{\Delta x^2} \quad (4.33)$$

donde $\Delta x (= \delta/n)$, es el tamaño del segmento entre los límites de la capa de difusión o de Nernst. Un esquema de la discretización espacial aplicada se muestra en la figura 4.3.

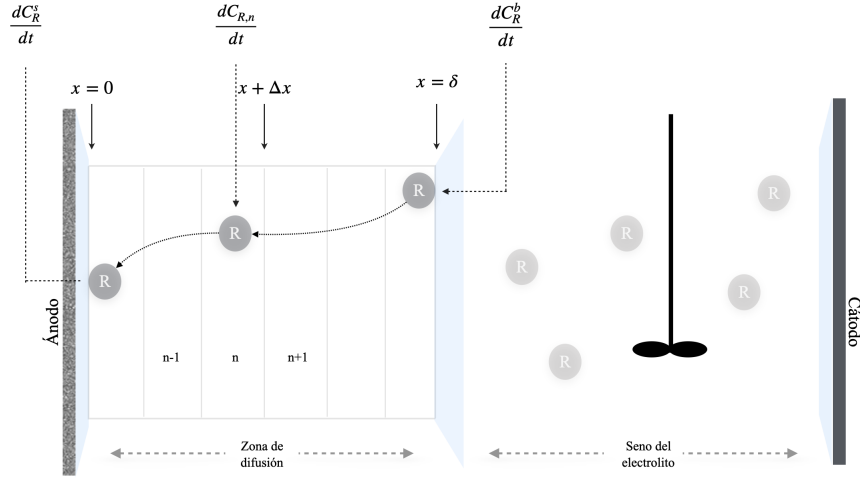


Figura 4.3: Esquema del transporte de masa para degradación del contaminante orgánico.

La condición de borde aplicada para la concentración en el segmento adyacente a la superficie del electrodo viene dada por:

$$\frac{dC_R^s}{dt} = D_R \cdot \frac{C_{R,n=2}^s - C_R^s}{\Delta x^2} - \frac{k_4 \cdot \Gamma \cdot \theta_O \cdot C_R^{s,t}}{\Delta x} \quad (4.34)$$

donde se asume que el recubrimiento de especies intermediarias MO_{x+1} , representado por θ_O , es constante durante el tiempo de electrólisis correspondiente al potencial aplicado y k_4 puede ser obtenido a partir del ajuste de la curva de polarización de la *OER* experimental con presencia del orgánico. La condición de borde para concentración en el seno del electrolito puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_R^b}{dt} = D_R \cdot \frac{A}{V} \cdot \frac{C_{R,n-1} - C_R^b}{\Delta x} \quad (4.35)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones se realizó utilizando la función *ode15s*, incluida en el software Matlab®, y el código se encuentra descrito en el anexo D.3.

4.3. Ajuste de parámetros cinéticos

Con la finalidad de hallar las constantes cinéticas k_i y k_{-i} que forman parte del mecanismo de la *OER*, con y sin presencia del compuesto orgánico, se aplicó una rutina de optimización para un sistema no lineal de ecuaciones por ajuste de mínimos cuadrados.

La estrategia consistió en calcular la corriente en función del potencial aplicado y minimizar la diferencia entre la función objetivo (ecuación 4.25) y la curva de polarización experimental. Esto queda representado por el problema de optimización:

$$\min \sum (j_{mod}(E, T, pH) - j_{exp}(E, T, pH)) \quad (4.36)$$

El solucionador del problema se basa en un método de gradiente conjugado precondicionado, con lo cual busca ajustar la región de confianza de la función objetivo de acuerdo con reglas estándar propias [46]. Para esto se utilizó la función *lsqnonlin* de Matlab® (el algoritmo en que se basa esta función se detalla en la referencia [47]), siguiendo los pasos que se muestran en la figura 4.4.

Una de las ventajas que tiene esta función es que permite definir límites a las variables que se desean optimizar, lo cual mejora la búsqueda de soluciones en problemas complejos de ajuste por minimización de una función objetivo; además, el resultado incluye en su estructura la matriz jacobiana de la solución.

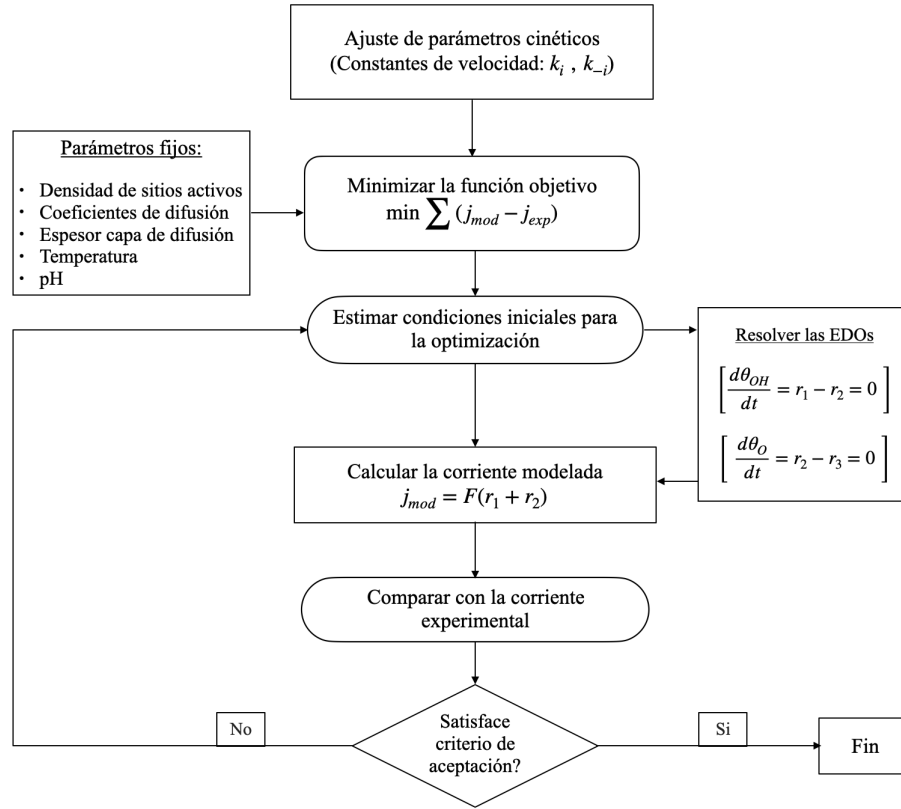


Figura 4.4: Algoritmo implementado para la optimización.

Los valores de adivinanzas iniciales proporcionados al optimizador fueron escogidas a partir del trabajo de *Marshall et.al.* [23]. Una vez que los resultados cumplieron con los criterios de aceptación, los valores de las constantes cinéticas para diferentes condiciones de temperatura y pH fueron evaluadas estadísticamente en función del coeficiente de determinación R^2 y del error cuadrático medio (MSE, por sus siglas en inglés). La calidad del ajuste cuantifica el porcentaje de la varianza que es descrita por el modelo implementado, así como el error del modelo en función del promedio de los errores cuadráticos. El código de esta optimización se encuentra descrito en el anexo D.1.

Validación del ajuste de las constantes cinéticas

Con el objetivo de validar las constantes de velocidad obtenidas se compararon las energías libres de las semi-reacciones de formación de intermediarios, de acuerdo a la metodología reportada en [48] para un mecanismo de la *OER* similar al de este trabajo, de acuerdo a las ecuaciones descritas a continuación:

$$\Delta G(E_{ap}, pH) = \Delta G_0 + \Delta G_{E_{ap}} + \Delta G_{pH} \quad (4.37a)$$

$$\Delta G_0 = \Delta E_{rxn} + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (4.37b)$$

$$\Delta E_{ap} = e \cdot E_{ap} \quad (4.37c)$$

$$\Delta G_{pH} = RT \cdot \ln[H^+] \quad (4.37d)$$

donde ΔG_0 es una energía asociada al potencial de carga cero y cambios de entropía, ΔE_{ap} es el efecto del potencial aplicado en el electrodo (se refiere al potencial *onset* de evolución de oxígeno) y ΔG_{pH} es la energía aportada por la concentración de H^+ (o pH) en el sistema. Esto se resolvió según el siguiente procedimiento:

1. Se calculó el $\Delta G(E_{ap}, pH)$ de cada intermediario utilizando la ecuación (2.7) en su forma linealizada con valores de $k_{i,i=1,2}^0$ a diferentes temperaturas de operación.
2. Se determinó el valor de ΔG_0 a partir de la ecuación (4.37a).
3. Se comparó el ΔG_0 obtenido con los valores reportados en la literatura (tabla 4.3) para óxidos de iridio y rutenio.

Tabla 4.3: Datos teóricos para energías de las especies intermediarias del mecanismo de la *OER* [49].

Especie	Intermediario	ΔE_{rxn}	$\Delta ZPE - T\Delta S$	$\Delta G_0 / eV$
RuO ₂	*OH	0,96	0,35	1,31
	*O	2,68	0,05	2,73
IrO ₂	*OH	-0,1	0,35	0,25
	*O	1,61	0,05	1,66

Capítulo 5

Resultados y discusiones

Como se indicó en la sección 3.2, en electrodos de tipo “activo”, como el caso del Ti/RuO₂-IrO₂, la oxidación del contaminante presente en la solución tratada ocurre de forma directa por medio de especies intermediarias superficiales provenientes de la *OER*, formadas a voltajes superiores del potencial estándar de oxidación del agua (1,23 V vs EHE). Por esta razón, es necesario entender primeramente los fenómenos que ocurren durante el mecanismo de la reacción de evolución de oxígeno con y sin presencia de compuestos orgánicos.

En los resultados de este trabajo se muestran inicialmente las voltametrías lineales de evolución de oxígeno sin presencia de compuestos orgánicos evaluadas a diferentes condiciones de pH y temperatura, con el objetivo de estudiar el comportamiento de las curvas de polarización y su impacto en la cinética del mecanismo descrito en la sección 4.2, para la cual fue necesario primeramente realizar correcciones a los datos experimentales debido a resistencias óhmicas como consecuencia de fenómenos adyacentes al proceso. Así mismo, estas curvas se utilizan para ajustar los datos experimentales con el modelo microcinético y obtener las constantes cinéticas k_i y k_{-i} ($i = 1, 2, 3$) de las ecuaciones (4.7) a (4.9).

A partir de recopilación bibliográfica y resultados obtenidos del ajuste cinético, las constantes cinéticas fueron comparadas en función de las energías libres de Gibbs correspondientes a las reacciones de los intermediarios con un mecanismo similar al presentado en este trabajo. Posteriormente, se obtuvieron las condiciones óptimas de operación para favorecer la generación de intermediarios MO_{*x*+1} que participan en la oxidación electroquímica de contaminantes presentes en la solución.

Luego de esto, se utilizó el modelo microcinético a fin de simular curvas de polarización con presencia de un compuesto orgánico, para lo cual se incluyó el colorante naranja de metilo en solución y de este modo se obtuvo la constante cinética asociada al proceso de degradación de este contaminante. Con esta constante cinética obtenida se evaluó la degradación del colorante en función del tiempo, incluyendo los fenómenos de transferencia de masa.

Finalmente, se compararon las constantes de velocidad obtenidas a partir del ajuste de una curva experimental del mecanismo de evolución de oxígeno incluyendo la presencia del orgánico con los resultados experimentales para la degradación del naranja de metilo en función del tiempo aplicando varios potenciales, y se agregó un factor de corrección para considerar fenómenos que el modelo planteado no permite visualizar correctamente.

5.1. Curvas de polarización experimental para la reacción de evolución de oxígeno

En la figura 5.1 se presentan las curvas de polarización, de los resultados experimentales promedios, asociadas a la evolución de oxígeno sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ a diferentes condiciones de pH y temperatura. El set de repeticiones que se realizó a los diferentes ensayos experimentales se muestra en el anexo A.

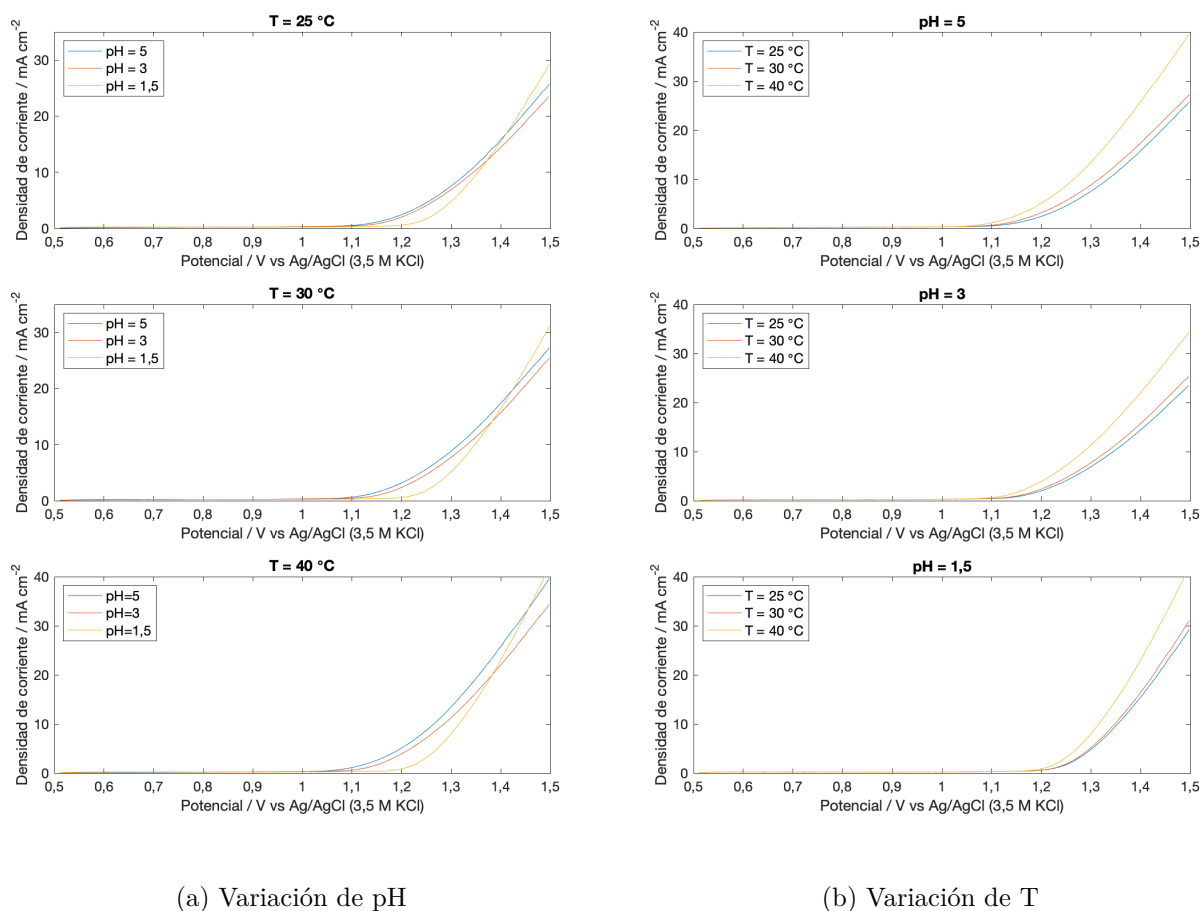


Figura 5.1: Curvas de polarización para la evolución de oxígeno sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M, velocidad de barrido: 25 mV s⁻¹

Con el fin de caracterizar los efectos del pH y la temperatura en la cinética de evolución de oxígeno sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂, se analizaron las densidades de corriente promedio obtenidas en un rango de potencial entre 1 y 1,5 V, como se muestra en la tabla 5.1.

Al comparar el comportamiento a las diferentes condiciones de temperatura y pH a las que fue expuesto el sistema, se observa que a temperatura constante y reduciendo el pH de la solución la densidad de corriente en el rango de potencial de 1 a 1,5 V disminuye en promedio aproximadamente 2,6% (calculado con los datos de la tabla 5.1), lo cual podría explicarse debido a que al reducir el pH del electrolito la concentración de H⁺ aumenta y

consecuentemente el mecanismo de la *OER* disminuiría sus velocidades para generación de especies intermediarias necesarias para la formación de oxígeno molecular (reacciones 4.3 y 4.4). Sin embargo, como se observa en la figura 5.1 (a) a potenciales mayores de 1,4 V la densidad de corriente con pH 1,5 a cualquier temperatura es mayor a la de las curvas a pH 5 y 3, siendo esto una ventaja ya que se forman más especies intermediarias en la superficie que podrían ser aprovechadas para degradar el contaminante.

Tabla 5.1: Densidad de corriente promedio (en mA cm⁻²) en el rango de potencial 1 a 1,5 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl).

pH	T (°C)	25	30	40
	5		7,93	8,88
3		7,21	7,91	11,20
1,5		7,16	7,62	10,68

Así mismo, a medida que el pH disminuye, el potencial de equilibrio de la *OER* aumenta, lo cual se explica mediante la ecuación de Nernst para el potencial de oxidación del agua:

$$E_e = E^0 - 0,0591 \cdot \text{pH} \quad (5.1)$$

donde E^0 es el potencial estándar de la *OER* igual a 1,23 V vs EHE (a 25°C); como consecuencia, el cambio del pH induce una modificación en el potencial de equilibrio del electrodo con el que se está trabajando, siendo este menor cuando el pH aumenta y viceversa.

Por otro lado, la figura 5.1 (b) muestra que los efectos de mantener constante el pH y aumentar la temperatura reflejan un incremento promedio de 47,92% en la densidad de corriente promedio (calculado con los datos de la tabla 5.1), que podría explicarse por el término asociado a las energías de reacción descrito en la sección 4.3, en donde se observa que el incremento de la temperatura disminuye los ΔG_0 , facilitando la evolución de oxígeno.

Además, no se aprecia un efecto de la temperatura sobre el potencial de equilibrio de la *OER*; por lo tanto, trabajar con temperaturas mayores de 25°C podría no suponer un beneficio significativo para la remoción de contaminantes, ya que no se permite contrarrestar de manera efectiva la evolución de oxígeno, como si lo hace una disminución de pH.

Con el fin de reforzar la discusión anterior usando un parámetro cinético para la *OER*, se comparó la densidad de corriente de intercambio (j_0) obtenida a las distintas condiciones de operación previamente indicadas. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.2, donde se observa que el parámetro cinético j_0 presenta un comportamiento similar a lo reportado en la tabla 5.1 para la densidad de corriente promedio. En efecto, a medida que se reduce el pH de la solución la densidad de corriente de intercambio disminuye, lo cual se asocia a una menor generación de oxígeno gas al inicio de la reacción considerando que menores corrientes de intercambio se asocian a cinéticas electroquímicas más lentas.

Tabla 5.2: Densidades de corriente de intercambio obtenidas (en mA cm^{-2}) para los resultados de la figura 5.1.

T (°C) \ pH	25	30	40
5	321,2	230,2	140,3
3	42,94	36,60	32,46
1,5	29,08	29,37	19,97

5.1.1. Determinación de la pendiente de Tafel

A fin de obtener las pendientes de Tafel, según lo descrito en la sección 2.3.2, se decidió considerar una temperatura constante de 25°C ($298,15\text{ K}$) en el rango de pH escogido. Para estudiar esto, primeramente fue necesario realizar correcciones a los potenciales de la curva de polarización para la evolución de oxígeno, siguiendo la metodología descrita en [14], ya que los resultados observados al aplicar altos voltajes pueden verse distorsionados debido a resistencias como consecuencia de la formación de burbujas [14] y/o procesos de adsorción en la superficie del electrodo [50].

Un ejemplo de esto se presenta en la figura 5.2 (a) y la determinación de resistencias por caídas óhmicas se muestra en la figura 5.2 (b). Las correcciones de los demás ensayos se presentan en el anexo B.

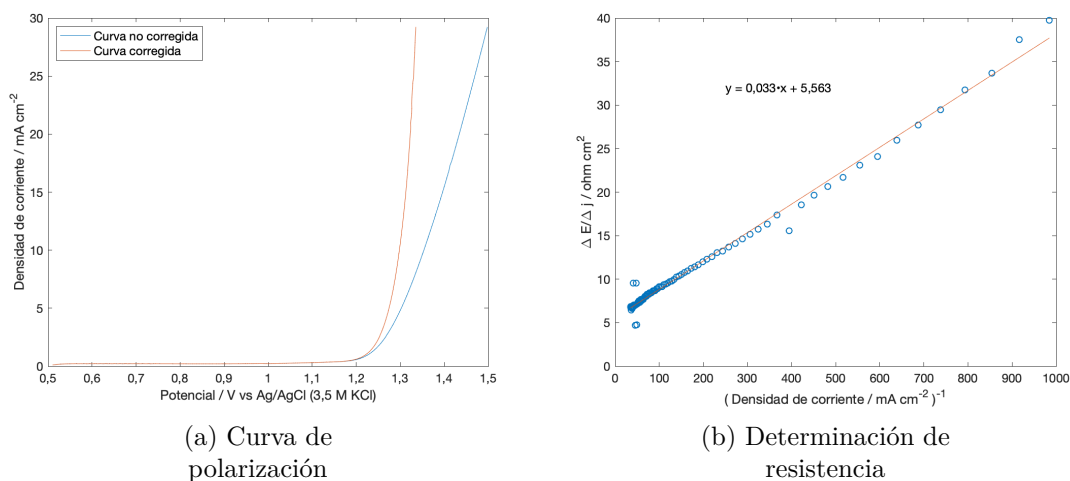


Figura 5.2: Corrección de curvas de polarización por pérdidas óhmicas a 25°C y $\text{pH} = 1,5$. Electrolito de soporte: Na_2SO_4 $0,5\text{ M}$.

Una vez corregidas las curvas de polarización experimentales se determina el potencial para la *OER* o también llamado potencial *onset*, es decir el voltaje al cual la curva de polarización empieza un comportamiento lineal luego de realizar las correcciones correspondientes, y posteriormente se calcula la pendiente de Tafel para los diferentes ensayos realizados, como se observan en la figura 5.3.

Para calcular la pendiente de Tafel a las diferentes condiciones de pH los rangos de potencial fueron establecidos partiendo del potencial *onset*, presentados en la tabla 5.3 para cada caso particular, debido a que antes de este potencial los resultados experimentales se asocian a fenómenos no faradaicos como la formación de la doble capa electroquímica y comportamientos pseudo-capacitivos. Todos los análisis posteriores toman en cuenta esta consideración.

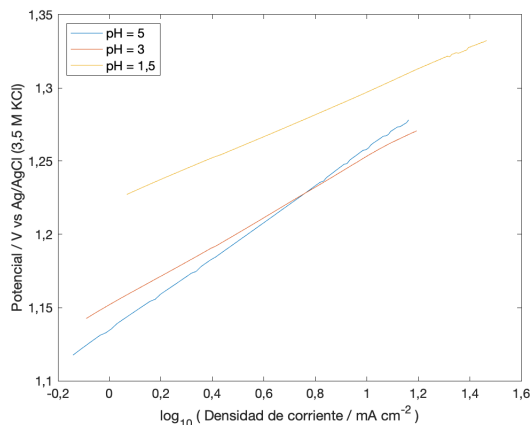


Figura 5.3: Curvas de Tafel a diferentes condiciones de pH a 25°C.
Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M.

La tabla 5.3 resume los resultados experimentales obtenidos de las curvas de polarización para la caracterización de la *OER* a las diferentes condiciones de pH consideradas en este trabajo sobre el electrodo de Ti/RuO₂-IrO₂.

Tabla 5.3: Parámetros cinéticos obtenidos a 25°C en Na₂SO₄ 0,5 M.

pH	Potencial de equilibrio / V	Potencial OER (<i>onset potential</i>) / V	Sobrepotencial / V	Pendiente de Tafel / mV dec ⁻¹
5	0,72	1,12	0,40	124
3	0,84	1,15	0,31	101
1,5	0,93	1,23	0,30	76

Los resultados de la tabla 5.3, en referencia al electrodo Ag/AgCl (3,5 M KCl), indican que con pH igual a 5 la reacción de evolución de oxígeno posee una pendiente de Tafel aproximadamente de 120 mV; por lo tanto, en estas condiciones el proceso se vería limitado por el primer paso del mecanismo, es decir por la generación de radicales ·OH. En soluciones con pH igual a 1,5 se calculó una pendiente igual 76 mV, similar al valor reportado de 74 mV (a 80°C en H₂SO₄ 1 M) sobre un electrodo Ru-Ir obtenido por Miles [51]. El comportamiento presentado en la tabla 5.3 se reporta de forma similar en el trabajo de Nishimoto [52] para un electrodo basado en IrO₂ (a 25°C en NaClO₄ 0,1 M). En conclusión, considerando el análisis descrito en la sección 2.3.2, se determinó que la formación de especies ·OH (reacción 4.3) es la etapa limitante del proceso en el rango de pH estudiado, ya que la pendiente de Tafel no alcanza valores menores de 40 mV.

Con pH ácido igual a 1,5 se observa también que el sobrepotencial, calculado a partir de la diferencia entre el potencial *OER* experimental y el potencial de equilibrio o de Nernst (ecuación 5.1), es similar al sobrepotencial obtenido a pH 3; no obstante, el potencial *onset* a pH 1,5 es mayor para la *OER* lo que favorecería la degradación de contaminantes orgánicos, ya que se “desperdiciaría” menos corriente en evolucionar oxígeno. Este fenómeno se explica con mayor detalle en la siguiente sección.

5.2. Cinética de la reacción de evolución de oxígeno

Para analizar la cinética sobre el electrodo de Ti/RuO₂-IrO₂ y los efectos que pueda tener la variación del pH en ella, se ajustaron las curvas de polarización experimentales al modelo teórico descrito en la sección 4.2.1 con el fin de obtener las constantes de velocidad correspondientes al mecanismo de la evolución de oxígeno. Los resultados del ajuste se muestran en la figura 5.4.

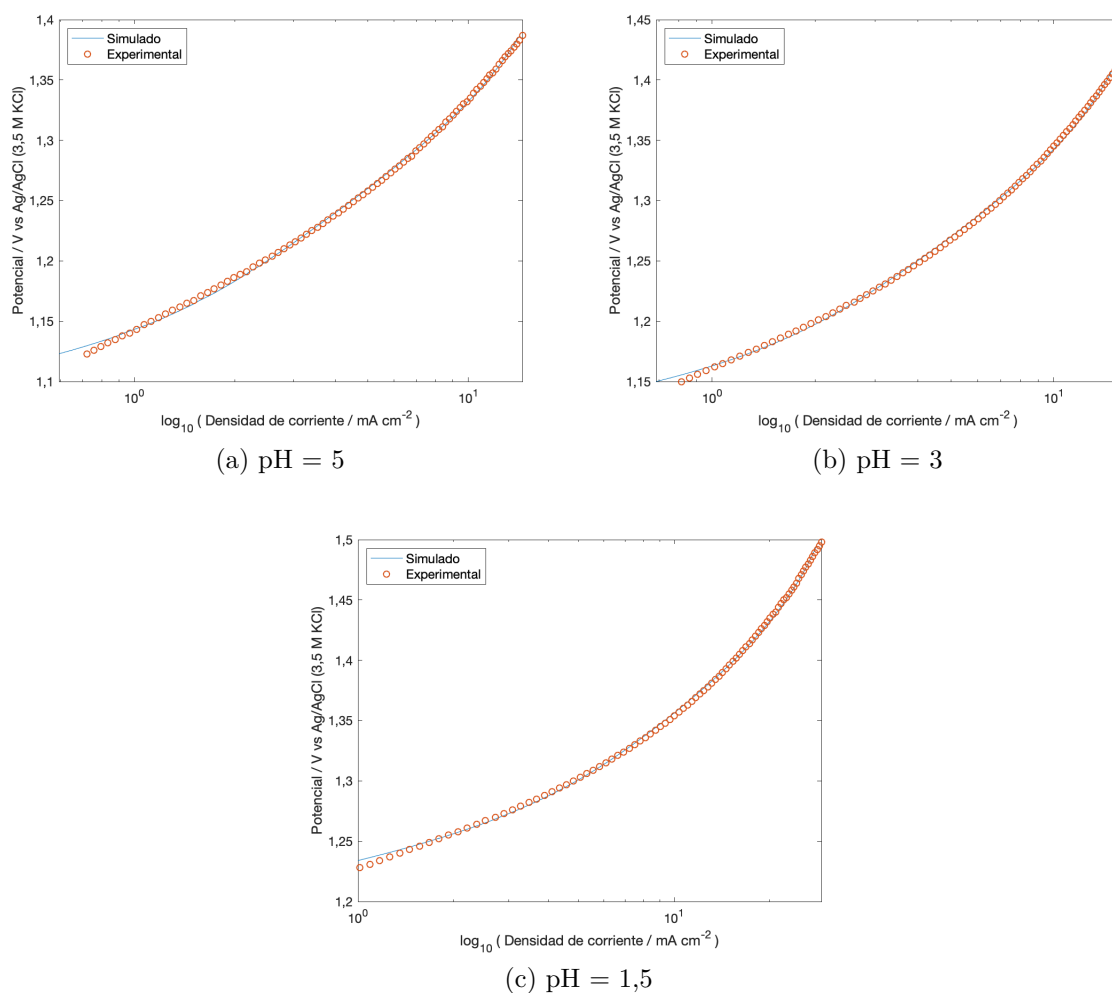


Figura 5.4: Ajuste de los datos experimentales de la OER a 25°C.
Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M.

La figura 5.4 muestra un muy buen ajuste de la simulación a los datos experimentales de la curva de polarización. La calidad estadística de este ajuste en función del coeficiente de determinación (R^2) y MSE se resume en la tabla 5.4.

Además, se procedió a realizar un test de hipótesis nula sobre los parámetros obtenidos (constantes de velocidad de reacción), con el fin de determinar si estos son significativos utilizando la distribución t de Student de dos colas para calcular el p-valor. Los resultados de este análisis se muestran en el anexo C.

Tabla 5.4: Resultados de parámetros estadísticos.

pH	R^2	MSE
5	0,99	$1,02 \times 10^{-2}$
3	0,99	$1,85 \times 10^{-2}$
1,5	0,99	$4,45 \times 10^{-2}$

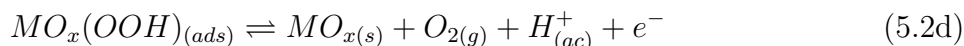
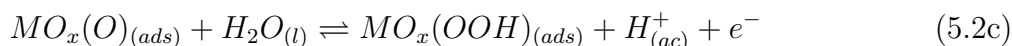
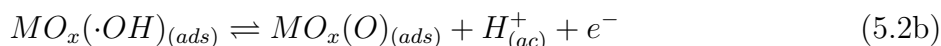
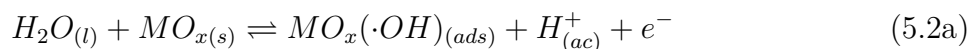
Según los resultados de la simulación, que se presentan en la tabla 5.5, las constantes de velocidad para las reacciones directas del mecanismo de la *OER* aumentan a medida que disminuye el pH, mientras que las constantes de velocidad para las reacciones inversas disminuyen para los dos primeros pasos del mecanismo y se mantiene relativamente constante para el tercer paso, lo cual corresponderá a un incremento en la velocidad de cada reacción para formación de productos intermediarios y producción de oxígeno.

Tabla 5.5: Constantes cinéticas del mecanismo de la OER obtenidas en función del pH.

k_i	Unidad	pH = 5	pH = 3	pH = 1,5
k_{1f}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	9,771	15,993	19,089
k_{1b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	0,467	$2,378 \times 10^{-2}$	$7,001 \times 10^{-4}$
k_{2f}^0	(s^{-1})	$2,343 \times 10^3$	$2,616 \times 10^4$	$1,027 \times 10^5$
k_{2b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$2,195 \times 10^5$	$3,000 \times 10^4$	$9,978 \times 10^3$
k_{3f}	(s^{-1})	10,661	10,331	18,836
k_{3b}	$\left(\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}\right)$	$1,197 \times 10^7$	$1,337 \times 10^7$	$1,152 \times 10^7$

A su vez, de acuerdo con la ecuación (2.7), al aumentar las constantes de velocidad las energías libres de Gibbs asociadas a este parámetro cinético disminuirán, lo cual favorecerá la formación de los intermediarios asociados a cada paso del mecanismo.

En bibliografía podemos encontrar información referente a energías de reacción calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad⁵ para un mecanismo de la *OER* presentado en las semi-reacciones (5.2a) - (5.2d) [49], el cual fue tomado como referencia, ya que las dos primeras semi-reacciones son similares tanto en lo reportado en [49] como lo considerado en este trabajo.



Con el propósito de calcular las energías libres de Gibbs correspondientes a las reacciones de los intermediarios, según lo explicado en la sección 4.3, se evaluó el efecto de la variación de temperatura a fin de obtener un comportamiento tipo Arrhenius de las velocidades de reacción. Los resultados se presentan en la figura 5.5.

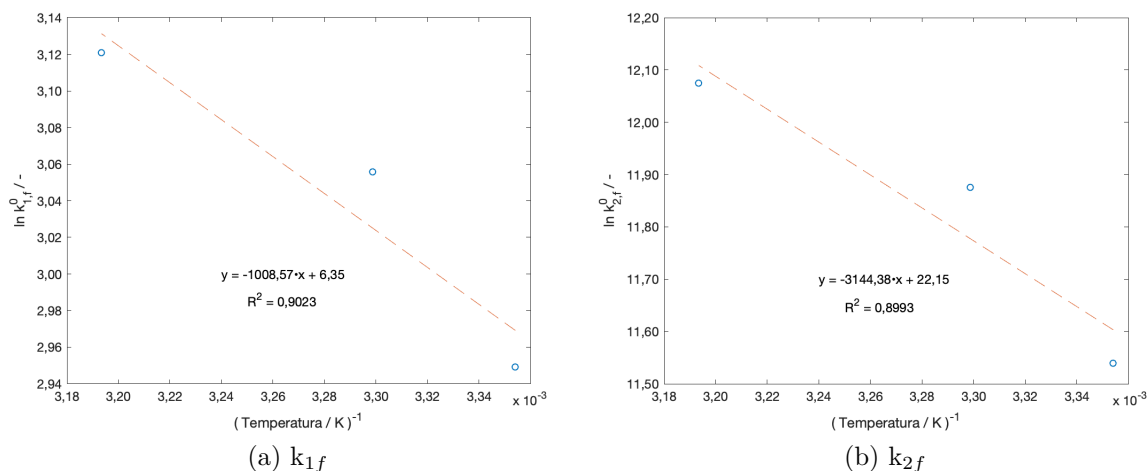


Figura 5.5: Constantes de velocidad en función de temperatura.
Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M, pH = 1,5.

En la figura 5.5 se observa que las constantes de velocidad (proporcionales a las velocidades de reacción) de las reacciones directas para los pasos uno y dos del mecanismo de la *OER* incrementan casi linealmente con el aumento de la temperatura; con lo cual, a partir

⁵ DFT, por sus siglas en inglés, *density functional theory*, es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia [53].

de sus respectivas pendientes se calculan las energías libres de Gibbs ($\Delta G_{298,15K}$) y consecuentemente los valores de ΔG_0 . Los resultados obtenidos son comparados con lo reportado en la bibliografía y se detallan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6: Energías libres para intermediarios de la OER.

Fuente	$\Delta G_0^{OH} / \text{eV}$	$\Delta G_0^O / \text{eV}$
Divanis <i>et. al.</i> [49]	0,78	2,19
Este trabajo	1,43	1,62

Es importante mencionar que los datos para ΔG_0 hallados en literatura y presentados en la tabla 5.6 corresponden a valores promedio de datos para electrodos basados en IrO_2 y RuO_2 por separado (ver tabla 4.3); mientras que los valores de las energías libres para estos intermediarios en este trabajo son tomados a partir de datos experimentales correspondientes a un electrodo comercial mixto de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$. Además, es de esperar que estos valores difieran debido principalmente a que su ajuste se asocia a constantes cinéticas que son obtenidas mediante diferentes mecanismos de reacción para la OER. Sin embargo, tanto los resultados de la literatura como los de este trabajo sugieren que la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ se ve favorecida en este tipo de electrodos (DSA) por sobre la formación de óxidos superiores, dado el menor valor de ΔG_0 para el primero. Esto es corroborado por los resultados discutidos en la siguiente sección.

5.2.1. Intermediarios de la OER

Usando las constantes de velocidad obtenidas a partir del ajuste del modelo matemático a los resultados experimentales (tabla 5.5) es posible determinar la fracción de especies intermediarias (θ_O y θ_{OH}) sobre la superficie del electrodo en estado estacionario a diferentes potenciales aplicados. Los resultados obtenidos a distintos valores de pH se presentan en la figura 5.6.

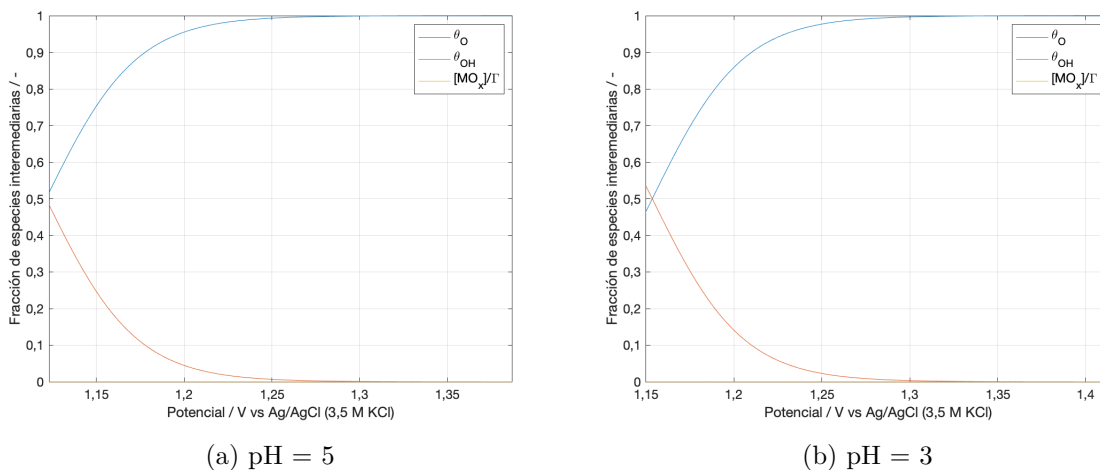
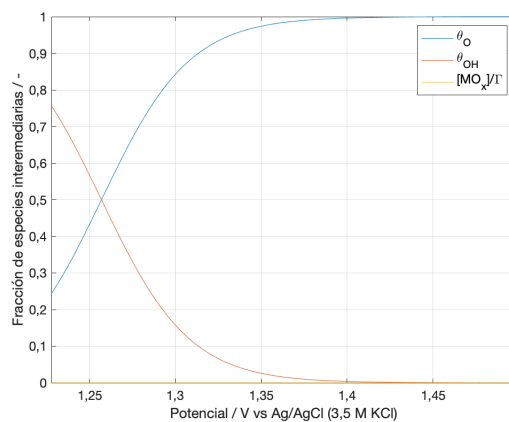


Figura 5.6: Fracción de intermediarios de la OER a 25°C.
Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M (continúa).

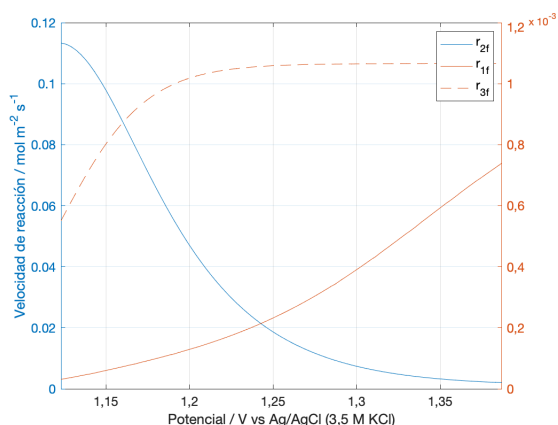


(c) pH = 1,5

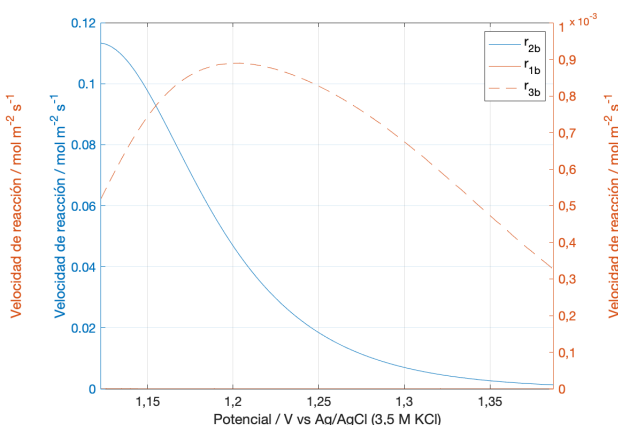
Figura 5.6: Fracción de intermediarios de la OER a 25°C. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M (continuación).

De acuerdo con los resultados de la figura 5.6 la fracción superficial de óxidos superiores, mayormente responsables de la posterior degradación de contaminantes, alcanza su valor máximo ($\theta_O \rightarrow 1$) para todos los valores de pH a potenciales en torno a 1,30 y 1,45 V, mientras que existe presencia superficial de intermediarios $\cdot\text{OH}$ solo por debajo de estos potenciales. Esto no es indicio de que la producción de especies intermedias ($\cdot\text{OH}$ y O) se detiene, tal como se discute a continuación, sino de que se alcanza la saturación de los sitios activos con especies superoxidadas sobre dichos potenciales.

A partir de las constantes cinéticas se puede estudiar en detalle la velocidad de cada semirreacción que forma parte del mecanismo a diferentes condiciones de pH. En la figura 5.7 se presentan los resultados de velocidades de reacción directas e inversas en función del potencial aplicado, donde podemos confirmar que la formación de especies $\cdot\text{OH}$ (paso uno directo del mecanismo) al tener la velocidad más lenta es la etapa limitante del proceso.



(d) $r_{i,f} \rightarrow$ pH = 5



(e) $r_{i,b} \rightarrow$ pH = 5

Figura 5.7: Velocidades de reacción directas e inversas para el mecanismo de evolución de oxígeno a 25°C. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M (continúa).

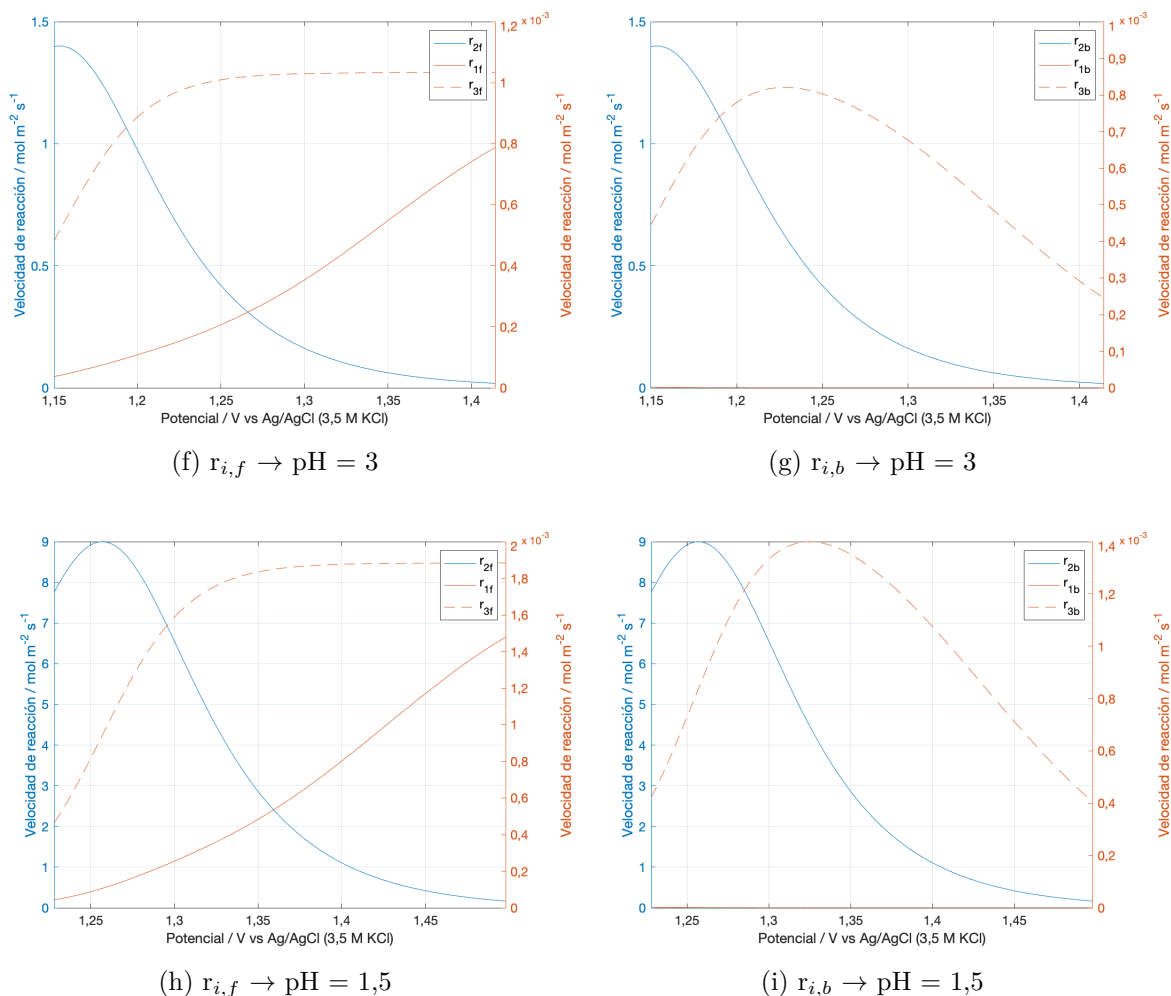


Figura 5.7: Velocidades de reacción directas e inversas para el mecanismo de evolución de oxígeno a 25°C. Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M (continuación).

La figura 5.7 muestra claramente que a menores valores de pH la velocidad de generación de especies intermediarias aumenta, especialmente para las especies MO_{x+1} , lo cual genera mayor flujo de corriente por superficie activa del electrodo y consecuentemente mayor producción de oxígeno gaseoso.

La velocidad de formación superficial de oxígeno, de acuerdo al tercer paso del mecanismo de reacción, depende del total de óxidos superiores presentes en los sitios activos del electrodo. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados presentados en la figura 5.6, se esperaría que a potenciales por sobre 1,30 V esta reacción alcance una velocidad límite (tal como lo indica la figura 5.7), producto de la cobertura completa de la superficie del electrodo con especies MO_{x+1} . Sin embargo, al analizar la cinética de la reacción directa del primer paso del mecanismo (figura 5.7) vemos que la generación de especies $\cdot\text{OH}$ aumenta en función del potencial, lo que promueve a su vez la renovación continua de especies MO_{x+1} . Dado que además la cinética inversa del tercer paso del mecanismo (reacción 4.5) disminuye a medida que aumenta el potencial aplicado, se puede concluir que la cobertura total de la superficie

del electrodo con estas especies no implica una limitante para la velocidad (volumétrica) de producción de oxígeno, ya que los sitios MO_{x+1} se regenerarán con mayor velocidad a medida que aumenta el potencial, lo cual se condice con el aumento sostenido de la densidad de corriente observado (figura 5.1).

Considerando los resultados de la figura 5.7, es claro que a condiciones altas de acidez en la solución ($pH = 1,5$) se favorece la generación de especies intermediarias MO_{x+1} y su regeneración mediante la producción de especies intermediarias $MO_x(\cdot OH)$, lo cual aportaría a la degradación de compuestos orgánicos presentes en el sistema, aunque paralelamente la evolución de oxígeno competirá con los procesos de oxidación del contaminante, lo cual afectará la eficiencia del proceso.

En la siguiente sección se analiza la cinética de generación de intermediarios, así como la evolución de oxígeno en presencia de un compuesto orgánico a partir de curvas experimentales y su ajuste considerando además el efecto del transporte de masa en la degradación del contaminante.

5.3. Oxidación electroquímica del contaminante

5.3.1. Degradación del colorante naranja de metilo

De acuerdo con el análisis realizado en la sección 5.2, el pH óptimo de operación para la oxidación electroquímica de un compuesto orgánico sería 1,5 debido principalmente a que se favorece la generación de especies MO_{x+1} en la superficie del electrodo y aumenta el potencial *onset* para la evolución de oxígeno.

Los datos experimentales de concentración del compuesto orgánico en cada instante de tiempo del proceso de degradación que son presentados y analizados en esta sección, fueron generados a partir del ajuste de los espectros de absorbancia obtenidos mediante espectrofotometría UV-visible. Usando muestras patrones a distintas concentraciones del colorante y sabiendo que la longitud para la detección del naranja de metilo corresponde a 508 nm, se generó la recta de calibración que se presenta en la figura 5.8.

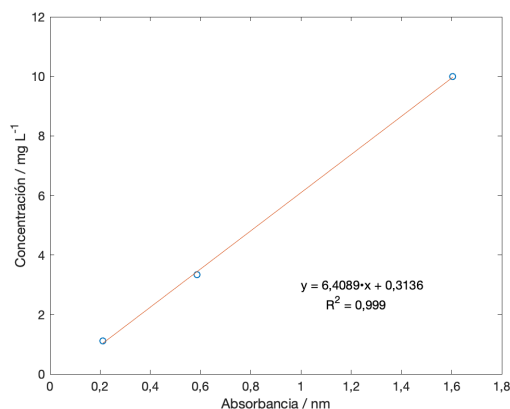


Figura 5.8: Recta de calibración para el análisis espectrográfico del naranja de metilo.

Las curvas de degradación del colorante naranja de metilo se muestra en la figura 5.9 (a), donde se puede observar que aplicando un potencial máximo de 1,5 V se alcanzó un 84 % de descolorización (figura 5.9 b); también se puede apreciar que el proceso en ningún momento se ve limitado por fenómenos de transferencia de masa.

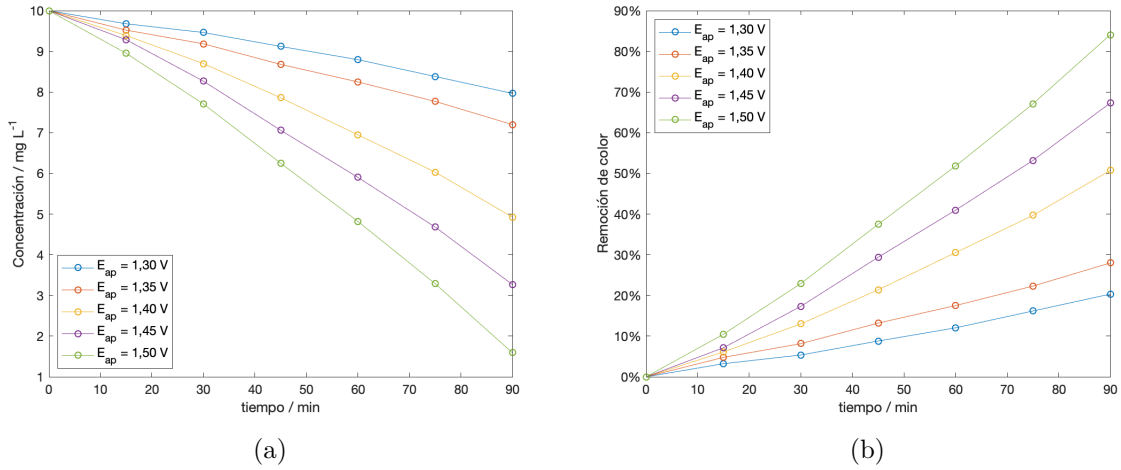


Figura 5.9: Degradación del contaminante sobre electrodos de de Ti/RuO₂-IrO₂ a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M, $C_{0,NM} = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

Para evaluar la cinética de la degradación con respecto a la concentración del contaminante se utilizaron las ecuaciones (5.3) y (5.4) con sus formas integradas (partiendo de concentración inicial C_0 hasta una concentración igual a C y tiempo inicial $t_0 = 0$ hasta un tiempo igual a t), que representan las velocidades de reacción de orden cero y uno, respectivamente.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{NM,ap} \cdot C^0 \Rightarrow C - C_0 = -k_{NM,ap} \cdot t \quad (5.3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_{NM,ap} \cdot C \Rightarrow \ln(C/C_0) = -k_{NM,ap} \cdot t \quad (5.4)$$

donde $k_{NM,ap}$ es la constante de velocidad de reacción aparente para la degradación del naranja de metilo, asumiendo que la fracción de intermediarios que participan en el proceso (óxidos superiores MO_{x+1} para un electrodo de tipo “activo”) permanece constante durante el tiempo de electrólisis, es decir:

$$k_{NM,ap} = k \cdot [MO_{x+1}] \quad (5.5)$$

La figura 5.10 presenta las curvas $(C-C_0)$ vs t y $\ln(C/C_0)$ vs t generadas a partir de los datos de la figura 5.9 (a), y mediante ajuste lineal se obtiene la pendiente de cada una de estas curvas la cual corresponde a la constante cinética $k_{NM,ap}$ para cada caso (ver tabla 5.7). Se observa un mejor ajuste lineal para un comportamiento con cinética de orden cero evaluando los resultados del análisis para los R^2 de este ajuste, tal como se puede observar en la tabla 5.7. Esto indicaría un rol significativo de la fase de adsorción de la molécula del compuesto orgánico en el proceso de la catálisis heterogénea.

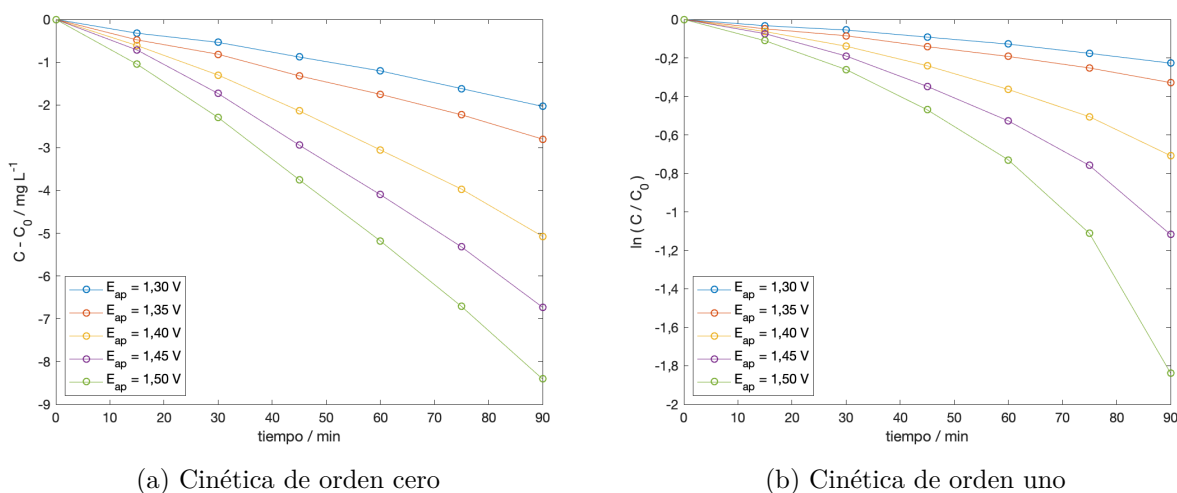


Figura 5.10: Cinética de degradación del contaminante.

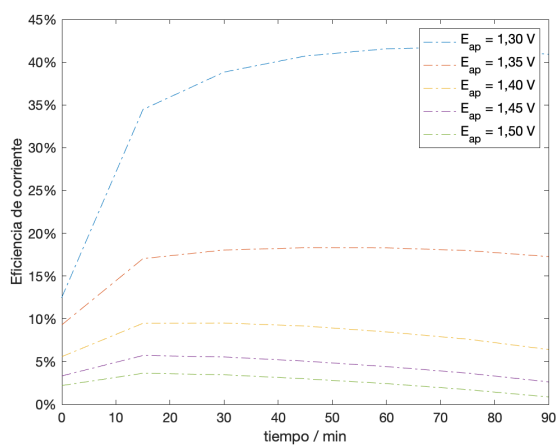
El mejor ajuste de los datos mediante una cinética de orden cero podría ser explicado con los resultados de la figura 5.6 (c) donde se observa que a potenciales mayores de 1,35 V los sitios ácidos disponibles se encuentran prácticamente llenos, lo que significa que la degradación del contaminante no dependerá mayormente de su concentración superficial sino que de la constante cinética de la reacción de degradación.

Tabla 5.7: Resultados del ajuste cinético de las curvas para degradación del contaminante.

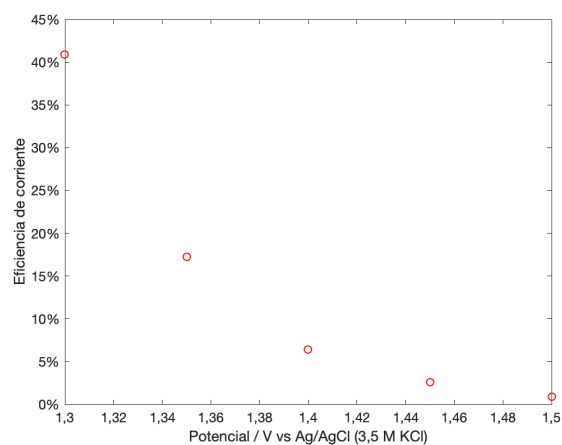
Potencial aplicado / V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl)	Orden cero		Orden uno	
	$k_{NM,ap} / \text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	R^2	$k_{NM,ap} / \text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	R^2
1,30	$1,134 \times 10^{-6}$	0,991	$4,137 \times 10^{-5}$	0,984
1,35	$1,556 \times 10^{-6}$	0,997	$6,000 \times 10^{-4}$	0,990
1,40	$2,872 \times 10^{-6}$	0,991	$1,283 \times 10^{-4}$	0,964
1,45	$3,852 \times 10^{-6}$	0,993	$2,000 \times 10^{-4}$	0,946
1,50	$4,782 \times 10^{-6}$	0,995	$3,167 \times 10^{-4}$	0,901

A medida que el potencial aplicado aumenta, la eficiencia de corriente para la oxidación del contaminante disminuye, según se muestra en la figura 5.11 (a), alcanzando una eficiencia máxima de 40 % en 90 minutos, aplicando un potencial de 1,30 V.

La figura 5.11 (b) muestra la caída de la eficiencia con el potencial, lo que significa que la densidad de corriente generada favorecerá la evolución de oxígeno y que la oxidación del contaminante puede darse también medio de otras posibles subreacciones, tales como la formación de iones tetraóxidos de iridio (reacción 3.2) y tetraóxidos de rutenio (reacción 3.3).



(a) ICE



(b) ICE a $t = 90$ min

Figura 5.11: Eficiencia de corriente para degradación del contaminante.

Según la figura 5.11 (a) la eficiencia de corriente parece incrementar los primeros 15 minutos de oxidación del naranja de metilo lo cual podría ser consecuencia de las altas densidades de corriente alcanzadas en ese periodo de tiempo, como se observa en la figura 5.12, para posteriormente ir disminuyendo.

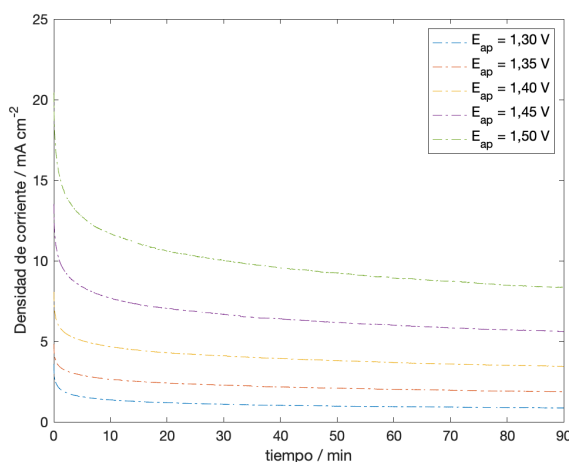


Figura 5.12: Densidad de corriente total en función del tiempo.

Esta disminución en la densidad de corriente durante los primeros 15 minutos (figura 5.12) es de aproximadamente un 50 % en promedio para el rango de potencial 1,30 a 1,50 V, debido a que inicialmente existe un fuerte gradiente de concentración en la vecindad de la superficie del electrodo y posteriormente las corrientes faradaicas descienden por la reducción de especies electroactivas (principalmente para la *OER*), lo cual también explicaría el rápido incremento de la ICE durante los primeros 15 minutos (figura 5.11 a).

5.3.2. Efecto de la presencia del compuesto orgánico en la cinética de la reacción de evolución de oxígeno

En esta sección se analiza en detalle la cinética de la *OER* en presencia del colorante naranja de metilo a pH igual a 1,5. Como muestran los resultados de la voltametría cíclica en presencia del naranja de metilo (figura 5.13) a potenciales superiores de 1,2 V se observa una corriente anódica generada principalmente por la evolución de oxígeno, mayor en la ausencia de compuestos orgánicos.

Esta diferencia de corriente pudo haberse generado por la formación de especies intermediarias poliméricas provenientes de la molécula orgánica que pueden cubrir parte de la superficie del electrodo, bloqueando de esta forma algunos sitios ácidos disponibles para la oxidación de la molécula de agua. Resultados similares muestra la investigación de Chaiyont y colaboradores [54] para la descolorización de naranja de metilo utilizando un electrodo de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en Na₂SO₄ 0,05 M.

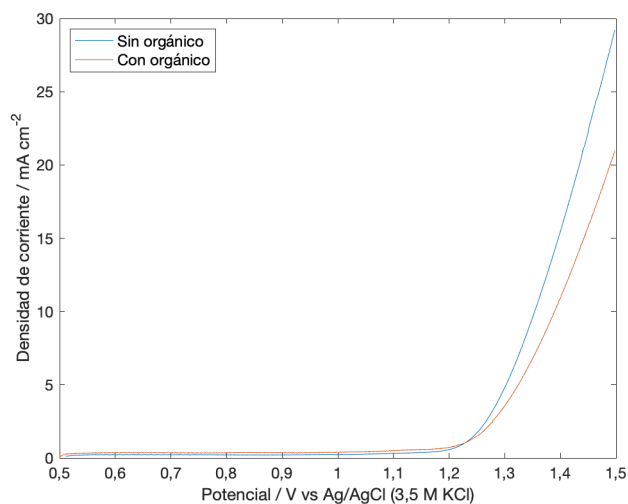


Figura 5.13: Curva de polarización para la evolución de oxígeno con y sin presencia de orgánico sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M.

Para comprender este cambio en la cinética del proceso de evolución de oxígeno, se procedió a simular y ajustar esta nueva curva de polarización con el modelo matemático descrito en la sección 4.2, obteniéndose los resultados presentados en la figura 5.14 (a) bajo las mismas condiciones de operación descritas en la sección 5.2.

La figura 5.14 (a) exhibe un muy buen ajuste de la simulación a los datos experimentales de la curva de polarización. La calidad estadística de este ajuste en función del coeficiente de determinación (R^2) y MSE se resume en la tabla 5.8. Los tests de hipótesis para las constantes cinéticas obtenidas se muestran en el anexo B, Tabla C.4.

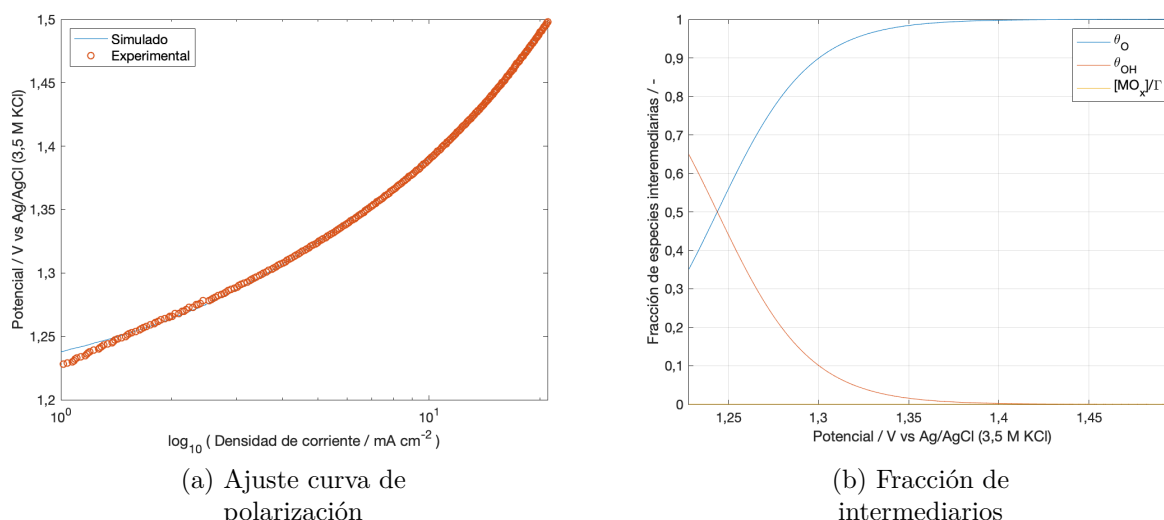


Figura 5.14: Resultados de la simulación con presencia de orgánico.
 Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,5$;
 $C_{R,0} = 10 \text{ mg L}^{-1}$

De acuerdo a los resultados de la simulación con presencia del naranja de metilo, los recubrimientos por especies MO_{x+1} , presentados en la figura 5.14 (b), alcanzan su máximo a un potencial similar que en ausencia del compuesto orgánico y el valor de la pendiente de Tafel presentará un ligero incremento, tal como se muestra en la figura 5.15, debido al bloqueo de sitios disponibles para la oxidación de la molécula del agua, disminuyendo la cinética para la evolución de oxígeno (figura 5.13).

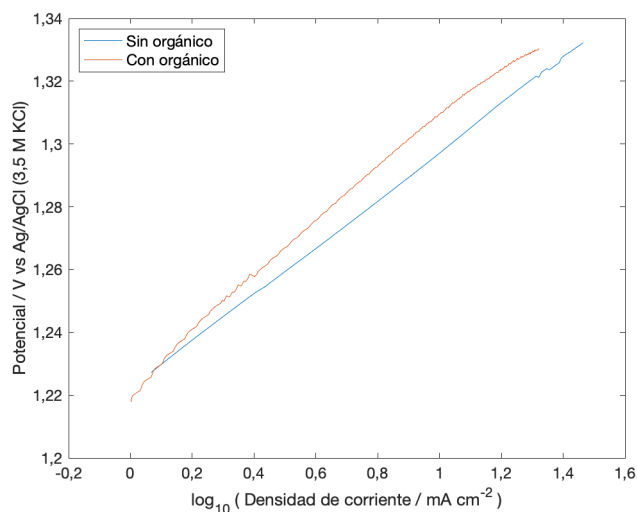


Figura 5.15: Pendientes de Tafel con y sin presencia de orgánico sobre electrodos de $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$. Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,5$.

Tabla 5.8: Resultados de parámetros estadísticos del ajuste con presencia del compuesto orgánico.

pH	R ²	MSE
1,5	0,99	2,87 x 10 ⁻²

A partir del ajuste de la nueva curva experimental con presencia del compuesto orgánico al modelo matemático, como se muestra en la figura 5.14 (a), se obtuvieron las constantes para el mecanismo de la *OER*, así como la constante de velocidad para la reacción con el naranja de metilo incluido en el sistema y descrito según la ecuación (4.26). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 5.9.

Tabla 5.9: Constantes de velocidad de reacción del mecanismo de la OER con presencia de orgánico.

k_{1f}^0 ($\frac{m^3}{mol \cdot s}$)	k_{1b}^0 ($\frac{m^3}{mol \cdot s}$)	k_{2f}^0 (s ⁻¹)	k_{2b}^0 ($\frac{m^3}{mol \cdot s}$)	k_{3f} (s ⁻¹)	k_{3b} ($\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}$)	k_4 (s ⁻¹)
15,535	3,627 x 10 ⁻⁴	1,431 x 10 ⁵	7,993 x 10 ³	13,789	1,227 x 10 ⁷	4,297 x 10 ⁻²

Cabe indicar que, k_4 muestra unidades para una cinética de primer orden debido a que este parámetro es luego multiplicado por la concentración superficial de sitios activos para las especies MO_{x+1} y como producto de esto se da la constante aparente heterogénea de orden cero con respecto a la concentración del orgánico presente.

En la figura 5.16 se muestran las velocidades de formación para los intermediarios de la *OER*, donde se observa que la velocidad directa para la formación de oxígeno se vuelve constante a potenciales superiores de 1,35 V, ya que esta semirreacción es dependiente de la concentración de especies MO_{x+1}.

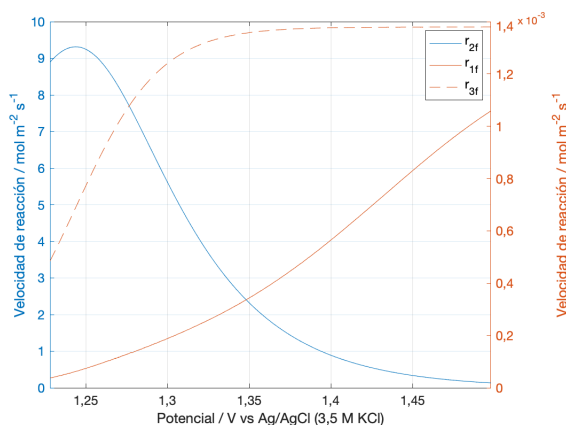


Figura 5.16: Velocidades de reacción directa en función del potencial con presencia del compuesto orgánico a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M, C_{0,NM} = 10 mg L⁻¹

La figura 5.17 muestra que la velocidad de la reacción superficial de los intermediarios MO_{x+1} con el contaminante presente se vuelve constante a potenciales mayores de 1,35 V, lo cual es debido a que la ecuación (4.26) depende de su constante de velocidad y cobertura de especies MO_{x+1} , la cual alcanza su límite máximo a este potencial. Por otro lado, si bien la velocidad de generación de oxígeno (4.9) alcanza un límite a potenciales superiores de 1,35 V, debido a que nuevamente este paso depende de la cobertura de especies MO_{x+1} , su reacción inversa con menor velocidad disminuye a medida que aumenta el potencial, razón por la cual la reacción global (curva r_3 de la figura 5.17) sigue aumentando sin verse limitada.

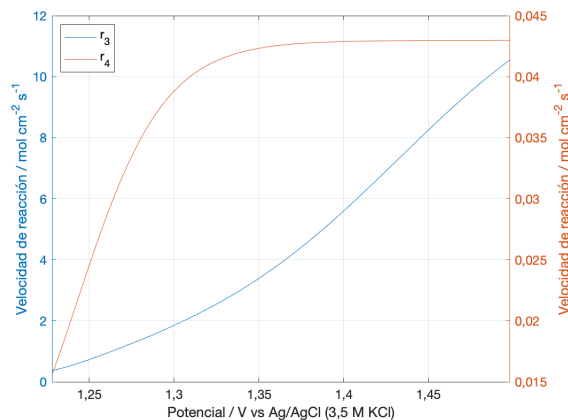


Figura 5.17: Velocidades de reacción para el paso 3 y 4 del mecanismo de la OER con presencia del compuesto orgánico a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na_2SO_4 0,5 M, $C_{0,NM} = 10 \text{ mg L}^{-1}$

Así también, según la figura 5.17 claramente se observa que la velocidad global de formación de oxígeno (reacción 4.9) es mucho mayor que la velocidad de oxidación del contaminante (reacción 4.26), lo cual se vio reflejado en la eficiencia del proceso (figura 5.11).

Estos resultados parecen indicar, al igual que en el caso de la reacción de evolución de oxígeno en ausencia de orgánico (sección 5.2), que la degradación de este compuesto alcanza un límite a medida que aumenta el potencial. Esto podría deberse a que el mecanismo de la OER al incluir el compuesto orgánico no está considerando la fracción de especies MO_{x+1} que participan ya sea en la generación oxígeno o degradación del contaminante orgánico, sino que el total de sitios ocupados con MO_{x+1} los cuales alcanzan un máximo.

En la siguiente sección se propone una corrección al mecanismo con degradación de orgánico planteado, incluyendo una diferenciación entre los superóxidos ocupados para la degradación del orgánico y aquellos ocupados en la evolución de oxígeno.

5.3.3. Corrección del mecanismo de la oxidación electroquímica del contaminante orgánico

Considerando el análisis previo, se compararon las constantes de velocidad obtenidas a partir del ajuste de la curva experimental de polarización del mecanismo de la OER con presencia del orgánico ($k_{4,mod}$) y de los resultados para la degradación del naranja de metilo ($k_{4,exp}$), esto último utilizando la ecuación (5.3), lo cual se presenta en la tabla 5.10.

Tabla 5.10: Constantes de velocidad para degradación del orgánico en función del potencial.

Potencial aplicado / V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl)	$k_{4,mod} / s^{-1}$	$k_{4,exp} / s^{-1}$
1,30		$5,573 \times 10^{-3}$
1,35		$7,187 \times 10^{-3}$
1,40	$4,297 \times 10^{-2*}$	$1,308 \times 10^{-2}$
1,45		$1,751 \times 10^{-2}$
1,50		$2,173 \times 10^{-2}$

* Válido para todo el rango de potencial debido a la naturaleza del mecanismo.

Como se observa en la tabla 5.10, los resultados generados a partir del mecanismo de reacción (“teóricos”) difieren de los obtenidos ajustando las curvas de degradación (“experimentales”) en su orden de magnitud, principalmente en potenciales de 1,30 V y 1,35 V. Posibles causas de lo que puede estar ocurriendo aquí se plantean a continuación:

- El modelo no permite visualizar la fracción de especies intermediarias MO_{x+1} que se utilizan para promover la evolución de oxígeno (reacción 4.5) y para degradar la molécula orgánica (reacción 4.6), ya que ambas semireacciones dependen del mismo intermediario.
- El modelo teórico al no considerar fenómenos de adsorción podría sobreestimar la constante de velocidad de la reacción (4.6), ya que el tiempo de contacto entre la superficie del catalizador y la molécula orgánica depende de esta propiedad.
- La capa de difusión (δ) se supone constante; sin embargo, la formación de burbujas también influye en el proceso ya que modifica la transferencia de masa en la vecindad superficial del electrodo [55] y de esta forma podría hacer variar δ influyendo en el coeficiente de transferencia de masa para el compuesto orgánico (ecuación 4.30), así como el tamaño del segmento Δx para resolver la ecuación (4.32).

Por esta razón, se decidió agregar un factor de corrección para considerar la fracción de intermediarios MO_{x+1} que participan en la oxidación electroquímica de la molécula de naranja de metilo (θ_{O,exp_NM}), que fue determinado utilizando las constantes cinéticas ($k_{4,exp}$) calculadas a partir de resultados experimentales (ver Tabla 5.10), según la ecuación (5.6):

$$\theta_{O,exp_NM}(E) = \frac{k_{4,exp}(E)}{k_{4,mod} \cdot \Gamma} \quad (5.6)$$

No se consideró corregir la cinética por fenómenos de adsorción al suponer que la superficie del catalizador es uniforme y que las especies reaccionan en sitios únicos. El parámetro δ se asumió sin variación debido a la agitación constante a la que se sometió el electrolito durante los ensayos experimentales.

Es interesante ver que θ_{O,exp_NM} (figura 5.18) varía casi linealmente en función del potencial, excepto en los dos primeros datos, lo cual indica que aquí la concentración del orgánico si podría influir durante el proceso, ya que en esta zona de potenciales no existe mucha diferencia entre un mecanismo de orden cero u orden uno (tabla 5.7).

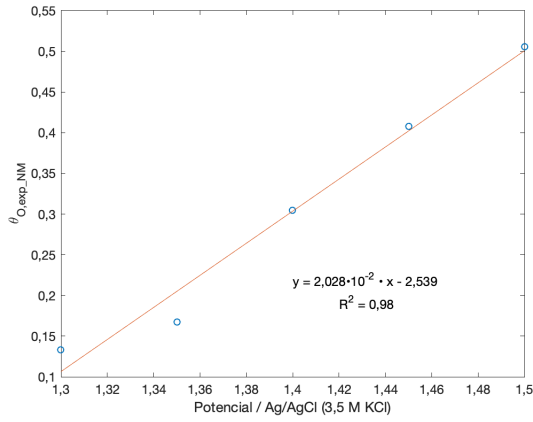


Figura 5.18: Curva para obtención el factor de corrección en la degradación del naranja de metilo sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂.

De esta forma se obtiene el factor de corrección (ξ) en función del potencial aplicado, válido en el rango 1,30 a 1,50 V, siendo igual a la ecuación (5.7). Luego se modifica el segundo término de la ecuación (4.34) y es reemplazada por la expresión (5.8).

$$\xi = 2,028 \cdot 10^{-2} \cdot E_{ap} - 2,539 \quad (5.7)$$

$$\frac{dC_R^s}{dt} = \frac{C_{R,n=2}^s - C_R^s}{\Delta x^2} - \frac{k_4 \cdot \Gamma \cdot \theta_{O,ap}}{\Delta x} \quad (5.8)$$

donde $\theta_{O,ap} = \theta_O \cdot \xi$ corresponde a la fracción de especies MO_{x+1} utilizadas para degradar el compuesto orgánico en función del potencial aplicado.

Posteriormente, se simuló la degradación del contaminante naranja de metilo debido a los óxidos superiores (RuO₃ o IrO₃) formados a potenciales mayores de 1,30 V, según el procedimiento descrito en la sección 4.2.2. Los resultados se muestran en la figura 5.19.

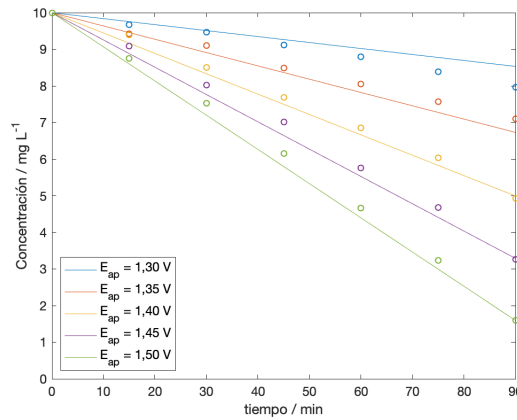


Figura 5.19: Resultados (-) simulados y (o) experimentales de la oxidación del naranja de metilo sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M.

El ajuste estadístico de los resultados de la simulación (considerando la cinética con orden cero con respecto al orgánico) a los datos experimentales se presentan en la tabla 5.11. Claramente en los dos primeros valores se observa una desviación más alta, ya que la curva para obtener el factor de corrección no presenta buen ajuste en esta zona de potenciales.

Tabla 5.11: Resultados estadísticos del ajuste de la simulación a los datos experimentales para la degradación del orgánico.

Potencial aplicado / V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl)	R ²	MSE
1,30	0,825	7,903 x 10 ⁻²
1,35	0,948	4,831 x 10 ⁻²
1,40	0,991	2,659 x 10 ⁻²
1,45	0,990	5,123 x 10 ⁻²
1,50	0,993	5,153 x 10 ⁻²

Al utilizar el factor ξ se modifica la figura 5.17 (b), teniendo en cuenta la fracción de intermediarios IrO₃/RuO₃ utilizados tanto para la evolución de oxígeno (reacción 4.5) como para degradación del orgánico (reacción 4.6), según se presentan en la figura 5.20, sin considerar la reacción inversa correspondiente al paso tres del mecanismo de la *OER* ya que para la regeneración de especies MO_{x+1} el factor de corrección utilizado no define claramente este último fenómeno.

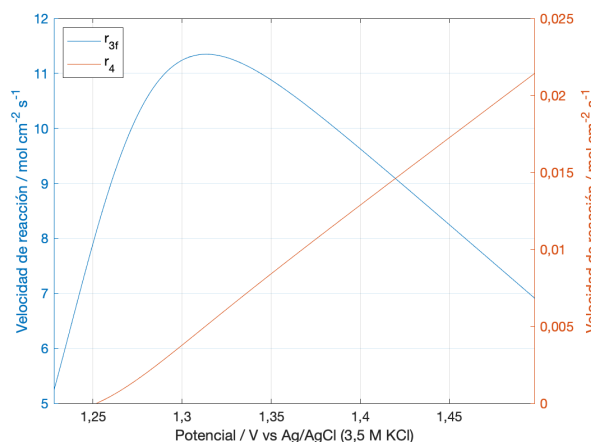


Figura 5.20: Velocidades de formación de oxígeno (r_{3f}) y oxidación del naranja de metilo (r_4) sobre electrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ a 25°C y pH = 1,5. Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M.

Según los resultados de la figura 5.18 a potenciales de 1,5 V se alcanzó una fracción de intermediarios MO_{x+1} aproximadamente de un 50% en la superficie del electrodo, lo cual confirma que aquí la oxidación electroquímica del naranja de metilo estaría limitada por fenómenos de transferencia de carga y su baja concentración inicial puede ser un factor de la rápida degradación aplicando altos potenciales.

Capítulo 6

Conclusiones

En la presente tesis se desarrolló un modelo matemático para simular la cinética de oxidación electroquímica (modelo microcinético) del contaminante orgánico naranja de metilo en medio acuoso utilizando un ánodo de Ti/IrO₂-RuO₂ (electrodo de tipo activo) en Na₂SO₄ 0,5 M, de manera de evaluar el efecto que tiene la variación de temperatura en un rango de 25 a 40°C y la variación del pH de la solución entre 1,5 y 5. Este modelo permitió caracterizar la reacción de evolución de oxígeno a partir del cálculo de constantes de velocidad ajustando curvas de voltametría lineal y con ello estudiar la formación de intermediarios responsables tanto de la evolución de oxígeno como de la degradación del contaminante.

Del análisis de los resultados experimentales de la voltametría lineal se observó que al mantener el pH de la solución constante y aumentar la temperatura se refleja un incremento de 47,92 % en la densidad de corriente promedio, mas no se apreció algún efecto en el potencial de equilibrio para la reacción de evolución de oxígeno. Por otro lado, a temperatura constante y reduciendo el pH de la solución la densidad de corriente promedio obtenida disminuye en 2,6 % en un rango de potencial de 1 a 1,50 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl) y el potencial estándar para la evolución de oxígeno aumenta, lo cual favorece a la reacción de oxidación electroquímica de contaminantes en el sistema; es decir, la variación de temperatura no afectó considerablemente el potencial de equilibrio para la evolución de oxígeno, como si lo hizo la disminución del pH.

Según los resultados de la simulación de las curvas de polarización para la reacción de evolución de oxígeno, las constantes de velocidad para las reacciones directas del mecanismo aumentan a medida que disminuye el pH mientras que las constantes de reacción inversa disminuyen para los dos primeros pasos del mecanismo y se mantiene relativamente constante para el tercer paso, lo cual corresponderá a un incremento en la velocidad de cada reacción para formación de productos intermediarios ($\cdot\text{OH}$ y O) y producción de oxígeno.

En vista de lo anterior, se seleccionan la temperatura de 25°C y el pH igual a 1,5 como condiciones óptimas para la degradación del compuesto orgánico, dado que favorecen la formación de especies intermediarias en la superficie del electrodo y retardan el potencial al cual comienza la evolución de oxígeno gas. Sin embargo, a altos potenciales ($> 1,3$ V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl)) la eficiencia de corriente para la degradación del compuesto orgánico (10 mg L⁻¹ de naranja de metilo en solución acuosa 0,5 M de Na₂SO₄) cae por debajo de un 40 % producto de la predominancia de la reacción de evolución de oxígeno a esas condiciones.

Las constantes cinéticas obtenidas a partir del ajuste del mecanismo de reacción con presencia del orgánico, usando curvas de voltametría lineal, difieren de las obtenidas ajustando las curvas de degradación, debido a que: (i) el modelo no permite diferenciar las fracciones de sitios MO_{x+1} asociados a la evolución de oxígeno y a la degradación del orgánico, (ii) el modelo no considera fenómenos de adsorción asociados al mecanismo, y (iii) la capa de difusión se supone constante. En consideración del primer punto, se introdujo un factor de corrección para considerar la fracción de MO_{x+1} que participa en la oxidación electroquímica de la molécula de naranja de metilo; de esta forma, se obtuvo que las especies MO_{x+1} asociadas a la degradación del orgánico ocupan un 50% de la superficie del electrodo al aplicar un potencial máximo de 1,50 V vs Ag/AgCl (3,5 M KCl). Esto indica que el proceso de oxidación del contaminante estaría limitado por fenómenos de transferencia de carga, pero que dada la baja concentración inicial de este es posible alcanzar una rápida degradación (80% en 90 minutos) al aplicar altos potenciales, a pesar de la baja eficiencia de corriente a este potencial (2,5% en promedio durante 90 minutos).

Con el objetivo de mejorar el modelo matemático para describir los fenómenos del mecanismo de la reacción de evolución de oxígeno con y sin presencia de un compuesto orgánico, se proponen las siguientes mejoras y/o trabajos futuros:

- Analizar el mecanismo de degradación de moléculas orgánicas, como el naranja de metilo, sobre electrodos de tipo DSA[®] para determinar si además de las especies MO_{x+1} otras especies intermediarias puedan participar en el mecanismo de oxidación electroquímica.
- Resolver el problema de optimización para la determinación de las constantes cinéticas en el modelo matemático utilizando algoritmos capaces de hallar soluciones con mínimos globales, como por ejemplo Algoritmos Genéticos.
- Incluir el análisis de parámetros de calidad como Demanda Química de Oxígeno (DQO) o Carbono Orgánico Total (COT) para brindar información detallada con respecto a productos secundarios que puedan ser originados como parte de una oxidación selectiva.

Bibliografía

- [1] U. S. Department of the Interior, “The USGS water science school. the world’s water, U.S. Geolo. Surv.” <https://on.doi.gov/3Dgo61p>, 2016. [Online].
- [2] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, y M. Panizza, “Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 14, pp. 8336–8367, 2014.
- [3] ONU, “Programa para el medio ambiente, mejorar el tratamiento de aguas residuales es crucial para la salud humana y los ecosistemas.” <https://bit.ly/3knE3u6>, 2019. [Online].
- [4] E. Forgacs, T. Cserhati, y G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,” *Environment International*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004.
- [5] Güere, C. Gamarra, y A. La Rosa-Toro Gómez, “Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema fenton,” *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 80, no. 1, pp. 24–34, 2014.
- [6] A. Azoulay, “Informe mundial de naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019 - no dejar a nadie atrás.” <https://unesdoc.unesco.org>, 2019. [Online].
- [7] R. Arntzen, *Gravity separator revamping*. Tesis de Doctorado, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2001.
- [8] M. Sillanpää y M. Shestakova, *Electrochemical water treatment methods: fundamentals, methods and full scale applications*. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [9] Vasudevan, Subramanyan, y M. A. Oturan, “Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 97–108, 2014.
- [10] C. Comninellis y G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, vol. 2015. Springer, 2010.
- [11] J. González Velasco, *Mecanismos de las Reacciones Electrocatalíticas*. Editorial Cultiva-libros, 2012.
- [12] A. Nilsson, L. G. Pettersson, y J. Norskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. Elsevier, 2011.
- [13] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, y H. M. Chen, “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 2, pp. 337–365, 2017.
- [14] A. Kapałka, G. Fóti, y C. Comninellis, “Determination of the tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10,

- no. 4, pp. 607–610, 2008.
- [15] J. Bockris y A. Reddy, *Modern Electrochemistry*. New York. Plenum Press, 1970.
- [16] J. Bockris, “Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: Anodic evolution of oxygen,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 24, pp. 817–827, 1956.
- [17] C. Comninellis y G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, vol. 2015. Springer, 2010.
- [18] R. Vargas, C. Borrás, D. Méndez, J. Mostany, y B. R. Scharifker, “Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 875–893, 2016.
- [19] C. Comninellis, “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment,” *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 11-12, pp. 1857–1862, 1994.
- [20] A. N. S. Rao y V. T. Venkatarangaiah, “Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 5, pp. 3197–3217, 2014.
- [21] D. Pletcher y F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, 1982.
- [22] J. M. Hu, X. J. Sun, Y. Y. Hou, J. Q. Zhang, y C. N. Cao, “Degradation characteristics of IrO₂ type DSA[®] in methanol aqueous solutions,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 3127–3138, 2008.
- [23] A. T. Marshall y A. Herritsch, “Understanding how the oxygen evolution reaction kinetics influences electrochemical wastewater oxidation,” *Electrochimica Acta*, vol. 282, pp. 448–458, 2018.
- [24] E. Chatzisyneon, A. Dimou, D. Mantzavinos, y A. Katsaounis, “Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. the case of Ti/IrO₂ anode,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, no. 1-3, pp. 268–274, 2009.
- [25] E. Turro, A. Giannis, R. Cossu, E. Gidaracos, D. Mantzavinos, y A. Katsaounis, “Reprint of: Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 207, pp. 73–78, 2012.
- [26] Y. Ruan, C. Lu, X. Guo, Y. Deng, y S. Zhu, “Electrochemical treatment of recirculating aquaculture wastewater using a Ti/RuO₂-IrO₂ anode for synergetic total ammonia nitrogen and nitrite removal and disinfection,” *Transactions of the Asabe*, vol. 59, no. 6, pp. 1831–1840, 2016.
- [27] J. Wu, H. Zhang, N. Oturan, Y. Wang, L. Chen, y M. A. Oturan, “Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode,” *Chemosphere*, vol. 87, no. 6, pp. 614–620, 2012.
- [28] A. S. Fajardo, H. F. Seca, R. C. Martins, V. N. Corceiro, J. P. Vieira, M. E. Quinta-Ferreira, y R. M. Quinta-Ferreira, “Phenolic wastewaters depuration by electrochemical oxidation process using Ti/IrO₂ anodes,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 8, pp. 7521–7533, 2017.

- [29] E. Isarain-Chávez, M. D. Baró, E. Rossinyol, U. Morales-Ortiz, J. Sort, E. Brillas, y E. Pellicer, “Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 244, pp. 199–208, 2017.
- [30] P. Kaur, J. P. Kushwaha, y V. K. Sangal, “Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 111, pp. 13–22, 2017.
- [31] O. Kasian, J. P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko, y K. J. Mayrhofer, “The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 9, pp. 2488–2491, 2018.
- [32] L. M. Gajić-Krstajić, T. L. Trišović, y N. Krstajić, “Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO₂ electrode in acid sulfate solution,” *Corrosion Science*, vol. 46, no. 1, pp. 65–74, 2004.
- [33] R. Kötzt y S. Stucki, “Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media,” *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 10, pp. 1311–1316, 1986.
- [34] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, y M. A. Rodrigo, “Modeling of wastewater electro-oxidation processes part i. general description and application to inactive electrodes,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 9, pp. 1915–1922, 2004.
- [35] O. Simond, V. Schaller, y C. Comninellis, “Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 13-14, pp. 2009–2012, 1997.
- [36] O. Scialdone, “Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6140–6147, 2009.
- [37] R. Oliveira, D. Geraldo, y F. Bento, “Electrogenerated HO radical reactions: the role of competing reactions on the degradation kinetics of hydroxy-containing aromatic compounds,” *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 19–26, 2014.
- [38] A. M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, y A. Vacca, “Kinetic study on the removal of organic pollutants by an electrochemical oxidation process,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 12, pp. 2874–2881, 2002.
- [39] A. Kariman y A. T. Marshall, “Investigating the kinetics and mechanism of organic oxidation in parallel with the oxygen evolution reaction,” *Electrocatalysis*, vol. 9, no. 1, pp. 31–39, 2018.
- [40] M. E. Lyons y S. Floquet, “Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. part 2—oxygen evolution at RuO₂, IrO₂ and Ir_xRu_{1-x}O₂ electrodes in aqueous acid and alkaline solution,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 12, pp. 5314–5335, 2011.
- [41] J. Geppert, F. Kubannek, P. Röse, y U. Krewer, “Identifying the oxygen evolution mechanism by microkinetic modelling of cyclic voltammograms,” *Electrochimica Acta*, vol. 380, p. 137902, 2021.
- [42] K. Scott y J. Lobato, “Determination of a mass-transfer coefficient using the limiting-

- current technique,” *The Chemical Educator*, vol. 7, no. 4, pp. 214–219, 2002.
- [43] A. F. Gil, L. Galicia, y I. González, “Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe (III)-sulfate complexes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 417, no. 1-2, pp. 129–134, 1996.
- [44] D. G. Leaist, “Diffusion with stepwise aggregation in aqueous solutions of the ionic azo dye methyl orange,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 125, no. 1, pp. 327–332, 1988.
- [45] H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, y X. Sun, “Chemistry of lewis acid–base pairs on oxide surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 19, pp. 10439–10450, 2012.
- [46] J. J. Moré y D. C. Sorensen, “Computing a trust region step,” *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, vol. 4, no. 3, pp. 553–572, 1983.
- [47] T. F. Coleman y Y. Li, “A reflective newton method for minimizing a quadratic function subject to bounds on some of the variables,” *SIAM Journal on Optimization*, vol. 6, no. 4, pp. 1040–1058, 1996.
- [48] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, y J. K. Nørskov, “Electrolysis of water on oxide surfaces,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 607, no. 1-2, pp. 83–89, 2007.
- [49] S. Divanis, T. Kutlusoy, I. M. I. Boye, I. C. Man, y J. Rossmeisl, “Oxygen evolution reaction: a perspective on a decade of atomic scale simulations,” *Chemical Science*, vol. 11, no. 11, pp. 2943–2950, 2020.
- [50] D. van der Vliet, D. S. Strmcnik, C. Wang, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, y M. T. Koper, “On the importance of correcting for the uncompensated ohmic resistance in model experiments of the oxygen reduction reaction,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 647, no. 1, pp. 29–34, 2010.
- [51] M. Miles, E. Klaus, B. Gunn, J. Locker, W. Serafin, y S. Srinivasan, “The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions,” *Electrochimica Acta*, vol. 23, no. 6, pp. 521–526, 1978.
- [52] T. Nishimoto, T. Shinagawa, T. Naito, y K. Takanebe, “Microkinetic assessment of electrocatalytic oxygen evolution reaction over iridium oxide in unbuffered conditions,” *Journal of Catalysis*, vol. 391, pp. 435–445, 2020.
- [53] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, pp. 1318–1343, 2006.
- [54] R. Chaiyont, C. Badoe, C. Ponce de León, J. L. Nava, F. J. Recio, I. Sires, P. Herrasti, y F. C. Walsh, “Decolorization of methyl orange dye at IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ coated titanium anodes,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 36, no. 1, pp. 123–129, 2013.
- [55] L. Janssen y E. Barendrecht, “Mass transfer at gas evolving electrodes,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 549–555, 1985.

Anexo A

Repeticiones del set de experimentos

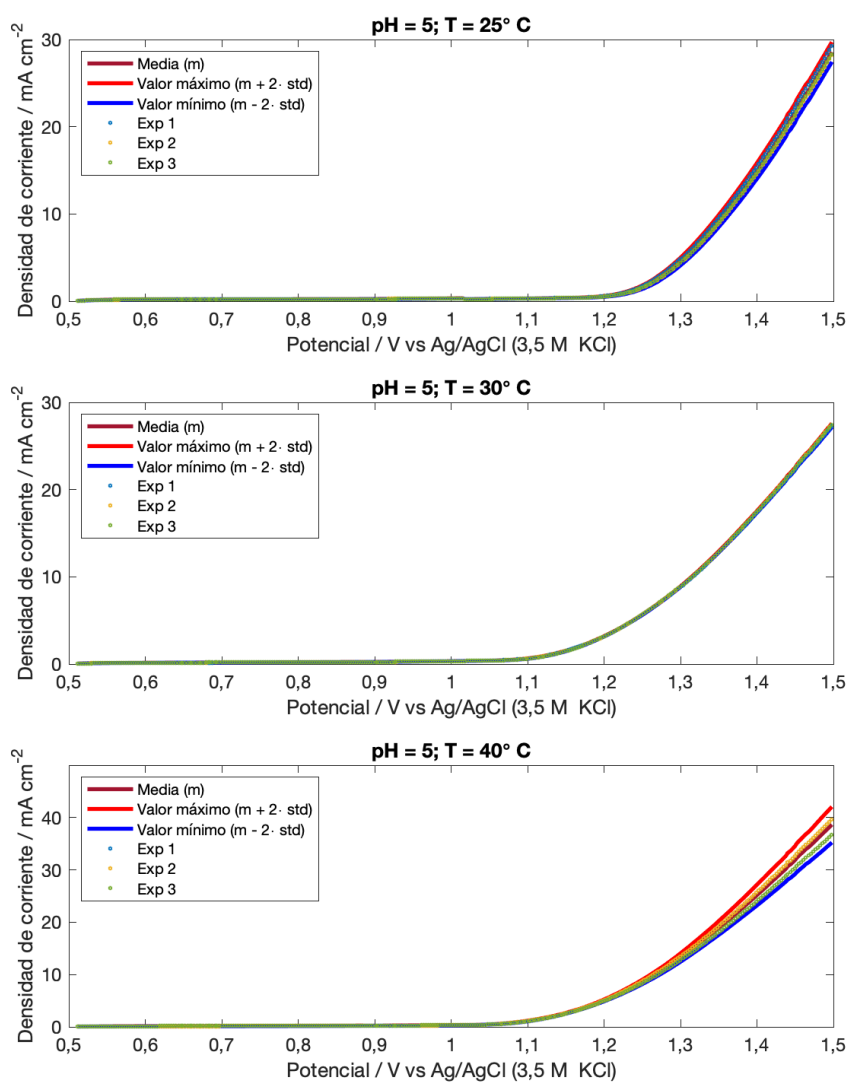


Figura A.1: Set de experimentos a pH = 5

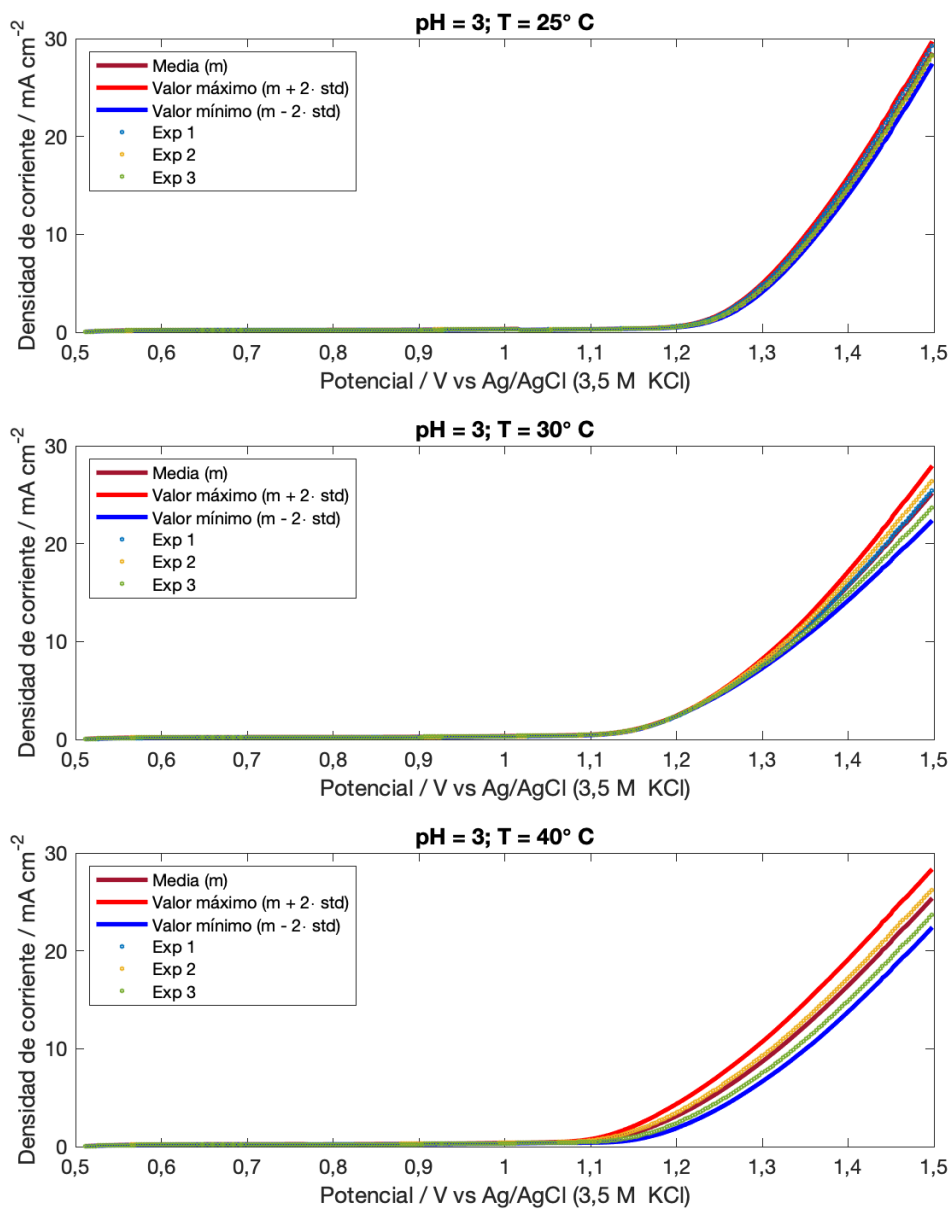


Figura A.2: Set de experimentos a pH = 3

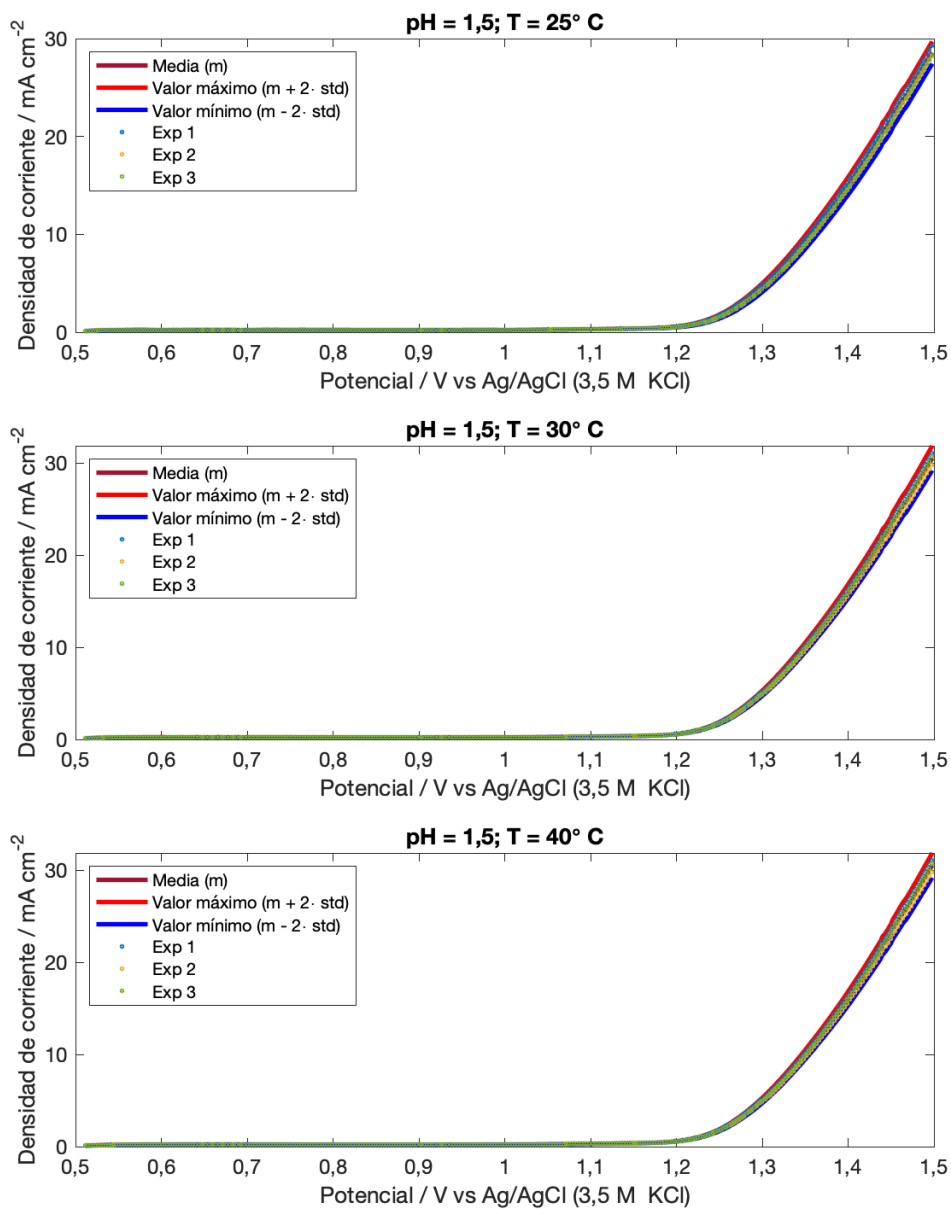
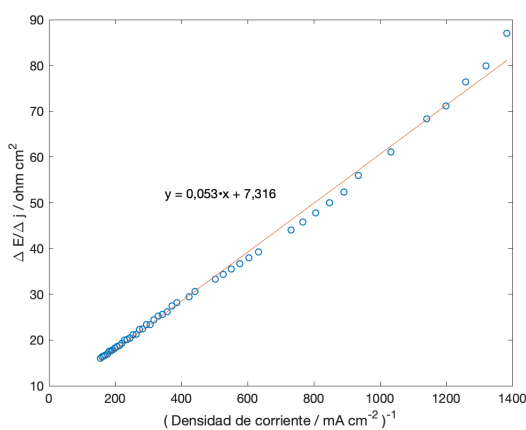


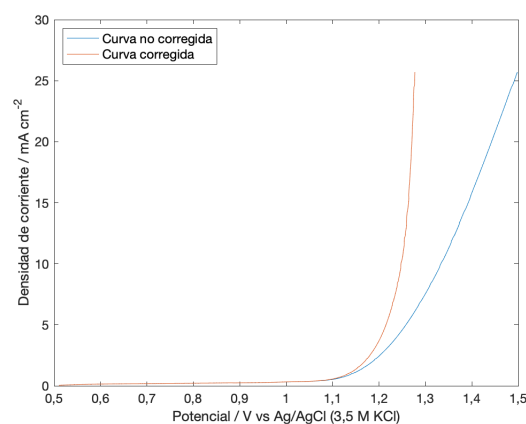
Figura A.3: Set de experimentos a pH = 1,5

Anexo B

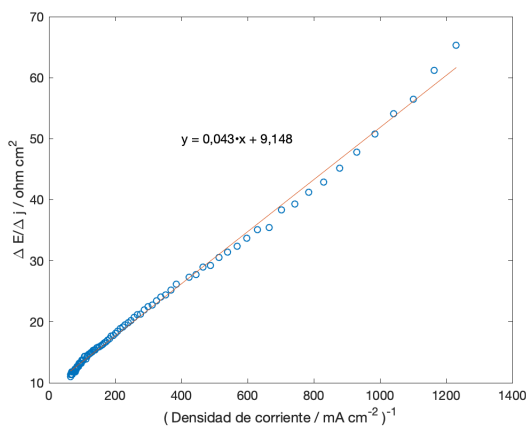
Correcciones de curvas de polarización



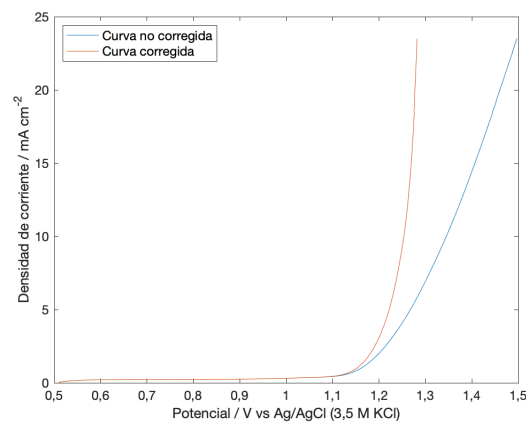
(a) Determinación de resistencia a pH = 5



(b) Curvas de polarización a pH = 5



(c) Determinación de resistencia a pH = 3



(d) Curvas de polarización a pH = 3

Figura B.1: Corrección de curvas de polarización por pérdidas óhmicas.
Electrolito de soporte: Na₂SO₄ 0,5 M; T = 25°C.

Anexo C

Resultados del test de hipótesis

Tabla C.1: Parámetros obtenidos mediante ajuste de la OER sin presencia de orgánico a pH = 5.

k_i	Unidad	Parámetro ajustado	Intervalo de confianza (significancia = 0,05)	p-valor	¿Significativo?
k_{1f}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	9,771	[9,7492;9,7931]	<0,001	Sí
k_{1b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	0,467	[0,084;0,851]	0,018	Sí
k_{2f}^0	(s^{-1})	$2,343 \times 10^3$	[$2,311 \times 10^3$; $2,377 \times 10^3$]	<0,001	Sí
k_{2b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$2,195 \times 10^5$	[$2,168 \times 10^5$; $2,222 \times 10^5$]	<0,001	Sí
k_{3f}	(s^{-1})	10,661	[10,649;10,673]	<0,001	Sí
k_{3b}	$\left(\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}\right)$	$1,197 \times 10^7$	[$1,197 \times 10^7$; $1,197 \times 10^7$]	<0,001	Sí

Tabla C.2: Parámetros obtenidos mediante ajuste de la OER sin presencia de orgánico a pH = 3.

k_i	Unidad	Parámetro ajustado	Intervalo de confianza (significancia = 0,05)	p-valor	¿Significativo?
k_{1f}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	15,993	[15,956;16,031]	<0,001	Sí
k_{1b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$2,378 \times 10^{-2}$	$[2,125 \times 10^{-2}; 4,544 \times 10^{-2}]$	0,032	Sí
k_{2f}^0	(s^{-1})	$2,616 \times 10^4$	$[2,566 \times 10^4; 2,665 \times 10^4]$	<0,001	Sí
k_{2b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$3,000 \times 10^4$	$[2,956 \times 10^4; 3,043 \times 10^4]$	<0,001	Sí
k_{3f}	(s^{-1})	10,331	[10,321;10,342]	<0,001	Sí
k_{3b}	$\left(\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}\right)$	$1,337 \times 10^7$	$[1,337 \times 10^7; 1,337 \times 10^7]$	<0,001	Sí

Tabla C.3: Parámetros obtenidos mediante ajuste de la OER sin presencia de orgánico a pH = 1,5.

k_i	Unidad	Parámetro ajustado	Intervalo de confianza (significancia = 0,05)	p-valor	¿Significativo?
k_{1f}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	19,089	[19,049;19,130]	<0,001	Sí
k_{1b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$7,001 \times 10^{-4}$	$[8,037 \times 10^{-5}; 1,320 \times 10^{-3}]$	0,027	Sí
k_{2f}^0	(s^{-1})	$1,027 \times 10^5$	$[1,014 \times 10^5; 1,040 \times 10^5]$	<0,001	Sí
k_{2b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$9,978 \times 10^3$	$[9,862 \times 10^3; 1,009 \times 10^3]$	<0,001	Sí
k_{3f}	(s^{-1})	18,836	[18,820;18,853]	<0,001	Sí
k_{3b}	$\left(\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}\right)$	$1,152 \times 10^7$	$[1,152 \times 10^7; 1,152 \times 10^7]$	<0,001	Sí

Tabla C.4: Parámetros obtenidos mediante ajuste de la OER con presencia de orgánico a pH = 1,5.

k_i	Unidad	Parámetro ajustado	Intervalo de confianza (significancia = 0,05)	p-valor	¿Significativo?
k_{1f}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	15,354	[15,334;15,373]	<0,001	Sí
k_{1b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$3,627 \times 10^{-4}$	$[1,574 \times 10^{-5}; 7,096 \times 10^{-4}]$	0,031	Sí
k_{2f}^0	(s^{-1})	$1,431 \times 10^5$	$[1,420 \times 10^5; 1,443 \times 10^5]$	<0,001	Sí
k_{2b}^0	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)$	$7,993 \times 10^3$	$[7,938 \times 10^3; 8,049 \times 10^3]$	<0,001	Sí
k_{3f}	(s^{-1})	13,788	[13,774;13,802]	<0,001	Sí
k_{3b}	$\left(\frac{m^{1,5}}{mol^{0,5} \cdot s}\right)$	$1,227 \times 10^7$	$[1,226 \times 10^7; 1,228 \times 10^7]$	<0,001	Sí
k_{4f}	(s^{-1})	$4,297 \times 10^{-2}$	$[3,107 \times 10^{-2}; 5,488 \times 10^{-2}]$	<0,001	Sí

Anexo D

Códigos Matlab

Código D.1: Obtención de constantes cinéticas.

```
1 %Script para obtener constantes cinéticas mediante optimizacion
2 %Para optimizar las curvas de polarización sin orgánico solo eliminar lo correspondiente a
   ↪ este en el código
3 %-----
4 % MECANISMO PARA OER + organico
5 %  $MO_x + H_2O = MO_x(OH) + H^+ + e^-$ 
6 %  $MO_x(OH) = MO_{\{x+1\}} + H^+ + e^-$ 
7 %  $MO_{\{x+1\}} = MO_x + 1/2 O_2$ 
8 %  $MO_{\{x+1\}} + NM \rightarrow MO_x + NM-O_x$ 
9 %-----
10 clear
11 load Exp_DSA_pH1_agit %Resultados experimentales
12 % Datos experimentales
13 P.E_exp = R_exp(:,1); %Potencial_Exp [V]
14 P.E_exp_0 = R_exp(1,1); %Potencial_Exp [V]
15 P.n_exp = P.E_exp-P.E_exp_0; %Sobrepotencial_Exp [V]
16 P.j_exp = R_exp(:,2); %DensCorriente_Exp [mA/cm2] total
17 P.j_exp2 = R_exp(:,2)*10; %DensCorriente_Exp [A/m2] total
18 % -----Eficiencias de corriente -----
19 j_exp_NM_P = -0.5322.*P.E_exp+0.8109; %j_lim función de [NM]b
20 j_exp_O2_P = 1-j_exp_NM_P;
21 j_exp_O2 = P.j_exp2.*j_exp_O2_P; %DensCorriente_Exp [A/m2] O2
22
23 % Datos de operacion
24 pH = 1.5;
25 P.C_H = 10^(-pH)*1e3; %Conc_H+ [mol/m3]
26 P.C_w = 55388.889; %Conc_H2O [mol/m3]
27 T = 25+273.15; %Temperatura [K]
28 R = 8.3145; %ConstGases [J/mol-K]
29 P.F = 96485.3365; %ConstFaraday [C/mol]
30 D_o2 = 2.42e-9; %CoefDifusion_O2 [m2/s]
31 P_o2 = 0.203; %PresionParcial_O2 [atm]
32 P.Co2_b = 0; %Conc_O2 | bulk_ifase [mol/m3]
33 K_h = 1.4555; %ConstHenry(25C) [mol/m3-atm]
34 P.Co2_sb = P_o2*K_h; %ConcSatSolub_O2 [mol/m3]
35 P.Nt = 1e-4; %DensSitiosLibresTot [mol/m2]
```

```

36 P.delta = 3.7008e-05; %EspesorCapaDifusión [m]
37 P.beta = P.F/(R*T); %F/RT [1/V]
38 P.alpha = 0.5; %FactorSimetria [-]
39 P.Co2_s = P.Co2_b+((j_exp_O2.*P.delta)/(2*D_o2*P.F)); %[mol/m3]
40 % ----- Naranja de metilo -----
41 P.D_org = 0.908e-09; %CoefDifusion_NM [m2/s]
42 P.C_nm_b = 1; %Conc_NM | (orden cero) [mol/m3]
43 P.Cr_s = P.C_nm_b*ones(length(P.E_exp),1); %[mol/m3]
44
45 %% Minimizacion de la funcion objetivo
46 %Condiciones iniciales para el optimizador
47 x0 = [1.9111e+01;7.0485e-04;1.0271e+05;9.9783e+03;1.8827e+01;1.1518e+07;9e-03]; %pH-1,5
48 lb = [0;3.6e-4;0;0;0;0;0];
49 ub = [inf;inf;inf;inf;inf;inf;inf];
50
51 optsnls = optimoptions('lsqnonlin','Display','iter','StepTolerance',1e-09,'FunctionTolerance',1
    ↪ e-09,'PlotFcn',{@optimplotx @optimplotstepsizes});
52
53 [x_min,resnorm,resd,flag,output,lambda,jac] = lsqnonlin(@(x) fun_SC_org(x,P),x0,lb,ub,
    ↪ optsnls);
54 save('results_optim_pH1_NM.mat')
55
56 %-----función objetivo-----
57 %Para obtener k(E)
58 function error = fun_SC_org(x,P)
59 V.k1f = x(1);
60 V.k1b = x(2);
61 V.k2f = x(3);
62 V.k2b = x(4);
63 V.k3f = x(5);
64 V.k3b = x(6);
65 V.k4f = x(7);
66
67 syms SC_O SC_OH n Co2s Cnm_s
68 k1n_f = V.k1f*exp(P.alpha*P.beta*n);
69 k1n_b = V.k1b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta*n);
70 k2n_f = V.k2f*exp(P.alpha*P.beta*n);
71 k2n_b = V.k2b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta*n);
72 k4n_f = V.k4f;
73
74 k1c_f = k1n_f*P.C_w;
75 k1c_b = k1n_b*P.C_H;
76 k2c_b = k2n_b*P.C_H;
77 k3c_b = V.k3b*(Co2s^0.5);
78 %Velocidades de reaccion [mol/m2-s]
79 r1f = (k1c_f.*P.Nt.*(1-SC_OH-SC_O));
80 r1b = (k1c_b.*P.Nt.*SC_OH);
81 r2f = (k2n_f.*P.Nt.*SC_OH);
82 r2b = (k2c_b.*P.Nt.*SC_O);
83 r3f = (V.k3f.*P.Nt.*SC_O);
84 r3b = (k3c_b.*P.Nt.*(1-SC_OH-SC_O));
85 r4 = k4n_f.*P.Nt.*SC_O.*Cnm_s;

```

```

86 f1 = (r1f-r1b)-(r2f-r2b) == 0; %dOH/dt=0
87 f2 = (r2f-r2b)-(r3f-r3b)-r4 == 0; %dO/dt=0
88 vars = [SC_OH SC_O];
89 s = vpasolve([f1 f2],vars);
90 s1 = s.SC_OH;
91 s2 = s.SC_O;
92 %-----Valores Recalculados-----
93 SC_OH1 = double(subs(s1,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
94 SC_O1 = double(subs(s2,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
95
96 k1n_f = V.k1f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
97 k1n_b = V.k1b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
98 k2n_f = V.k2f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
99 k2n_b = V.k2b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
100
101 k1c_f = k1n_f.*P.C_w;
102 k1c_b = k1n_b.*P.C_H;
103 k2c_b = k2n_b.*P.C_H;
104 r1f = (k1c_f.*P.Nt.*(1-SC_OH1-SC_O1));
105 r1b = (k1c_b.*P.Nt.*SC_OH1);
106 r2f = (k2n_f.*P.Nt.*SC_OH1);
107 r2b = (k2c_b.*P.Nt.*SC_O1);
108
109 j_mod = P.F.*((r1f-r1b)+(r2f-r2b)); %Densidad de Corriente modelada [A/m2]
110 error = j_mod-P.j_exp2; %Calculo del error

```

Código D.2: Resultados cinéticos.

```

1 %-----
2 %Resultados de constantes obtenidas por optimizacion -> Optim_OER
3 %-----
4 %Constantes cinéticas
5 V.k1f = x_min(1);
6 V.k1b = x_min(2);
7 V.k2f = x_min(3);
8 V.k2b = x_min(4);
9 V.k3f = x_min(5);
10 V.k3b = x_min(6);
11 V.k4f = x_min(7);
12
13 syms SC_O SC_OH n Co2s Cnm_s
14 k1n_f = V.k1f*exp(P.alpha*P.beta*n);
15 k1n_b = V.k1b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta*n);
16 k2n_f = V.k2f*exp(P.alpha*P.beta*n);
17 k2n_b = V.k2b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta*n);
18 k4n_f = V.k4f;
19
20 k1c_f = k1n_f.*P.C_w;
21 k1c_b = k1n_b.*P.C_H;
22 k2c_b = k2n_b.*P.C_H;
23 k3c_b = V.k3b*(Co2s^0.5);
24

```

```

25 r1f = k1c_f.*P.Nt.*(1-SC_OH-SC_O);
26 r1b = k1c_b.*P.Nt.*SC_OH;
27 r2f = k2n_f.*P.Nt.*SC_OH;
28 r2b = k2c_b.*P.Nt.*SC_O;
29 r3f = V.k3f.*P.Nt.*SC_O;
30 r3b = k3c_b.*P.Nt.*(1-SC_OH-SC_O);
31 r4 = k4n_f.*P.Nt.*SC_O.*Cnm_s;
32 f1 = (r1f-r1b)-(r2f-r2b) == 0; %dOH/dt=0
33 f2 = (r2f-r2b)-(r3f-r3b)-r4 == 0; %dO/dt=0
34 vars = [SC_OH SC_O];
35 s = vpasolve([f1 f2],vars);
36 s1 = s.SC_OH;
37 s2 = s.SC_O;
38 %-----Valores Recalculados-----
39 SC_OH1 = double(subs(s1,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
40 SC_O1 = double(subs(s2,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
41
42 k1n_f = V.k1f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
43 k1n_b = V.k1b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
44 k2n_f = V.k2f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
45 k2n_b = V.k2b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
46 k4n_f = V.k4f;
47
48 k1c_f = k1n_f.*P.C_w;
49 k1c_b = k1n_b.*P.C_H;
50 k2c_b = k2n_b.*P.C_H;
51 k3c_b = V.k3b*(P.Co2_s.^0.5);
52 P_nm = (2.0284.*P.E_exp - 2.5395); %Frac porcentaje thetaO para NM
53
54 r1f = k1c_f.*P.Nt.*(1-SC_OH1-SC_O1);
55 r1b = k1c_b.*P.Nt.*SC_OH1;
56 r2f = k2n_f.*P.Nt.*SC_OH1;
57 r2b = k2c_b.*P.Nt.*SC_O1;
58 r3f = V.k3f.*P.Nt.*SC_O1.*(1-P_nm);
59 r3b = k3c_b.*P.Nt.*(1-SC_OH1-SC_O1);
60 r4 = k4n_f.*P.Nt.*SC_O1.*P.Cr_s.*P_nm;
61 j_mod = (P.F.*((r1f-r1b)+(r2f-r2b)))/10; %[mA/cm2]
62 %-----Valores Recalculados-----
63 SC_OH1 = double(subs(s1,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
64 SC_O1 = double(subs(s2,{Co2s Cnm_s n},{P.Co2_s P.Cr_s P.n_exp}));
65
66 k1n_f = V.k1f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
67 k1n_b = V.k1b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
68 k2n_f = V.k2f*exp(P.alpha*P.beta.*P.n_exp);
69 k2n_b = V.k2b*exp(-(1-P.alpha)*P.beta.*P.n_exp);
70
71 k1c_f = k1n_f.*P.C_w;
72 k1c_b = k1n_b.*P.C_H;
73 k2c_b = k2n_b.*P.C_H;
74 k3c_b = V.k3b*(P.Co2_s.^0.5);
75 r1f = k1c_f.*P.Nt.*(1-SC_OH1-SC_O1);
76 r1b = k1c_b.*P.Nt.*SC_OH1;

```



```

77 r2f = k2n_f.*P.Nt.*SC_OH1;
78 r2b = k2c_b.*P.Nt.*SC_O1;
79 r3f = V.k3f.*P.Nt.*SC_O1;
80 r3b = k3c_b.*P.Nt.*(1-SC_OH1-SC_O1);
81 r4 = V.k4f.*P.Nt.*SC_O1.*P.Cr_s;
82 j_mod = (P.F.*((r1f-r1b)+(r2f-r2b)))/10; %[mA/cm2]
83 %% Gráficos
84 figure('Name','Pendiente')
85 movegui('onscreen')
86 semilogx(j_mod,P.E_exp,P.j_exp,P.E_exp,'o')
87 xlabel('log_{10} ( Densidad de corriente / mA cm^{-2} )'), ylabel('Pot / V vs Ag/AgCl')
88 xlim([1 max(P.j_exp)])
89 yticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(yticks),'UniformOutput',false),','))
90 legend({'Simulado','Experimental'},'location','northwest','FontSize',10);
91 set(gca,'FontSize',12)
92 %%
93 figure('Name','Fracción de especies')
94 hold on, grid on, box on
95 plot(P.E_exp,[SC_O1,SC_OH1,(1-SC_OH1-SC_O1)])
96 xlim([min(P.E_exp) max(P.E_exp)])
97 xlabel('Potencial / V vs Ag/AgCl'), ylabel('Fracción de especies intermediarias / -')
98 yticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(yticks),'UniformOutput',false),','))
99 xticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(xticks),'UniformOutput',false),','))
100 legend({'\theta_O','\theta_{OH}','[MO_x]/\Gamma'},'location','northeast','FontSize',12);
101 set(gca,'FontSize',12)
102 %%
103 figure('Name','Velocidades de reacción')
104 hold on, grid on, box on
105 xlabel('Potencial / V vs Ag/AgCl')
106 ylabel('Velocidad de reacción / mol m^{-2} s^{-1}')
107 xlim([min(P.E_exp) max(P.E_exp)])
108 yyaxis left
109 plot(P.E_exp,r2f)
110 yyaxis right
111 ylabel('Velocidad de reacción / mol m^{-2} s^{-1}')
112 plot(P.E_exp,[r1f,r3f])
113 %plot(P.E_exp,r4*1e4)
114 %ylabel('Velocidad de reacción r_{2f}')
115 legend({'r_{2f}','r_{1f}','r_{3f}'},'location','northeast','FontSize',12);
116 xticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(xticks),'UniformOutput',false),','))
117 yticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(yticks),'UniformOutput',false),','))
118 set(gca,'FontSize',12)
119 %%
120 figure('Name','Velocidades de reacción 2')
121 hold on, grid on, box on
122 xlabel('Potencial / V vs Ag/AgCl')
123 xlim([min(P.E_exp) max(P.E_exp)])
124 ylabel('Velocidad de reacción / mol cm^{-2} s^{-1}')
125 yyaxis left
126 plot(P.E_exp,(r3f-r3b)*1e4)
127 %ylabel('Velocidad de reacción r_{3} / mol cm^{-2} s^{-1}')
128 yyaxis right

```

```

129 ylabel('Velocidad de reacción / mol cm-2 s-1')
130 plot(P.E_exp,r4*1e4)
131 %ylabel('Velocidad de reacción r_4 / mol cm-2 s-1')
132 legend({'r_{3}','r_{4}','location','northwest','FontSize',12});
133 xticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(xticks),'UniformOutput',false),','))
134 yticklabels(strrep(cellfun(@num2str,num2cell(yticks),'UniformOutput',false),','))
135 set(gca,'FontSize',12)
136 %-----
137 %Evaluación estadística de constantes cinéticas obtenidas
138 %-----
139 %% Parametros iniciales
140 N = size(P.j_exp,1); %No. repeticiones
141 u = length(x_min); %No. parámetros a ajustar
142 fval = sum((j_mod - P.j_exp).^2); %Error cuadrático
143 NC = 0.95; %Significancia
144 std = 1-NC;
145 % Calculo de J y la matriz A
146 J = full(jac); %Proviene de la función lsqnonlin
147 A = pinv(J'*J);
148 % Calculo de los intervalos de confianza
149 sq = sqrt(fval/(N-u));
150 tstudent = tinvt(1-std/2,N-u);
151 b = tstudent*sq*sqrt(diag(A));
152 IC = [x_min-b x_min+b];
153 ICPorcentaje = tstudent*sq*sqrt(diag(A))*100./x_min;
154 % Test de significancia
155 tv = x_min./(sq*sqrt(diag(A)));
156 pvalue = 2*(tcdf(tv,N-u,'upper'));
157 % Coeficiente de correlación
158 cc_j = corrcoef(P.j_exp,j_mod);
159 rho_j = cc_j(1,2);
160 % Resultados estadísticos
161 MSE = mean((j_mod - P.j_exp).^2); %fval/N;
162 Rsq1 = 1-(sum((P.j_exp-j_mod).^2)/sum((P.j_exp-mean(P.j_exp)).^2));
163 R2ajust = 1-(1-Rsq1)*(N-1)/(N-u);
164 %
165 fprintf('Resultados estadísticos\n');
166 fprintf('MSE : %0.3s\n',MSE);
167 fprintf('Coef corr : %0.3f\n',rho_j);
168 fprintf('R^2 : %0.3f\n',Rsq1);
169 fprintf('R^2ajust : %0.3f\n',R2ajust);
170
171 fprintf(' %8s %8s\t %6s\t %1s\n','Constantes (k)','IC [%]','p-value','Parametro significativo
↪ al 0.95 de nivel de confianza');
172 for i=1:length(x_min)
173 if pvalue(i)>std
174 msg = sprintf("No",NC);
175 else
176 msg = sprintf("Si",NC);
177 end
178 fprintf(' %6.2e +- %6.2e\t %6.2e\t %0.2s\n',x_min(i),ICPorcentaje(i),pvalue(i),msg);
179 end

```

Código D.3: Degradación del compuesto orgánico.

```

1 %Script para simular degradación de orgánico
2 %función objetivo -> ode_ox_nm
3 %-----
4 clear
5 load Deg_org_edit.mat %Resultados expermimentales
6 Eap = 6; %<-- Potencial_ap [2=1,3V;3=1,35V;4=1,4V;5=1,45V;6=1,5V]
7 t_exp = DegOrg(:,1);
8 C_exp = DegOrg(:,Eap);
9
10 %Datos de la simulación de la OER
11 Int = [1;0.9019;0.9842;0.9977;0.9997;0.9999];
12 E_apl = [1;1.30;1.35;1.40;1.45;1.50];
13 % Datos de operacion
14 P.Nt = 1e-4; %[mol/m2] - SitiosActivosAcidos
15 P.oxi = Int(Eap); %[MO_x+1] - Fraccion de especies
16 P.C_R = 10/327.34; %[mol/m3] - C_inicial NM
17 P.V = 50/1e6; %[m3]
18 P.A = 1.1/1e4; %[m2]
19
20 P.D_org = 0.9080e-09; %[m^2/s] - CoeffDiff_NM [leaist1987]
21
22 P_nm = (2.0284.*E_apl(Eap) - 2.5395); %Frac porcentaje thetaO para NM
23 P.k4f = 4.2975e-02*P_nm;
24 %-----
25 %Datos para obtener delta utilizando [Fe(CN)_6]^-3
26 D_ferr = 0.5600e-09; %[m^2/s] - CoeffDiff_fe [kariman2018]
27 C_ferr = 10; %[mol/m3]
28 F = 96485.3365; %[C/mol] - ConstFaraday
29 j_fe = 14.6; %[A/cm2] - j_exp Ferricianuro
30 P.delta = (D_ferr*C_ferr*F)/j_fe; %[m] - CapaNernst
31 %-----
32 P.nodes = 1e2; %nodos metodo de lineas
33 P.x = P.delta/P.nodes; %ancho de c/nodo
34 tspan = linspace(0,5400,P.nodes); %vector de tiempo
35 C_0 = P.C_R*ones(P.nodes,1); %C_bulk a t=0
36 options = odeset('RelTol',10^-08,'AbsTol',10^-08);
37 [t,y] = ode15s(@(t,y) ode_ox_nm(t,y,P),tspan,C_0,options);
38 C_surf = y(:,1);
39 C = y(:,P.nodes)*327.34; %Seno del electrolito [mg/L]
40 % Grafico del ajuste al potencial fijado (Eap)
41 figure()
42 hold on, box on
43 scatter(t_exp,C_exp)
44 plot((t/60),C)
45 ylim([0 10])
46 xlabel('tiempo / min'),ylabel('Concentración / mg L^{-1}')
47 set(gca,'FontSize',12)
48 % Resultados estadísticos
49 C2 = C([1,17,34,50,67,84,100],:);
50 fval = sum((C2 - C_exp).^2); %Error cuadratico

```

```

51 N = size(C_exp,1);
52 MSE = mean((C2 - C_exp).^2); %fval/N;
53 R2 = 1-(C_exp - C2)'*(C_exp - C2)/((C_exp-mean(C_exp))*(C_exp-mean(C_exp)));
54 fprintf('RESUMEN DE LOS RESULTADOS\n\n');
55 fprintf('MSE : %0.3e\n',MSE);
56 fprintf('R2 : %0.3f\n',R2);
57 %% Validacion del ajuste a todos los potenciales aplicados
58 load res_modelo_deg %Resultados simulacion
59 Cmod_13 = mod_deg(:,1);
60 Cmod_135 = mod_deg(:,2);
61 Cmod_14 = mod_deg(:,3);
62 Cmod_145 = mod_deg(:,4);
63 Cmod_15 = mod_deg(:,5);
64 C_13 = DegOrg(:,2);
65 C_135 = DegOrg(:,3);
66 C_14 = DegOrg(:,4);
67 C_145 = DegOrg(:,5);
68 C_15 = DegOrg(:,6);
69
70 figure('Name','Degradacion organico')
71 hold on, box on
72 plot((t/60),[Cmod_13,Cmod_135,Cmod_14,Cmod_145,Cmod_15],'-')
73 plot(t_exp,[C_13,C_135,C_14,C_145,C_15],'o','MarkerSize',5.4)
74
75 ylim([0 10])
76 xlabel('tiempo / min')
77 ylabel('Concentración / mg L-1')
78 legend({'E_{ap} = 1,30 V','E_{ap} = 1,35 V','E_{ap} = 1,40 V','E_{ap} = 1,45 V','E_{ap} = 1,50 V'},'location','southwest','FontSize',12);
79 set(gca,'FontSize',12)
80
81 %-----función objetivo-----
82 %Funcion para resolver tranporte de masa de oxidacion de organico
83 function dy = ode_ox_nm(~,y,P)
84 C = y(1:P.nodes);
85 dC = zeros(P.nodes,1);
86 dC(1) = (P.D_org/P.x^2)*(C(2)-C(1)) - ((P.k4f*P.oxi*P.Nt)/P.x); %dC_surf/dt
87 for j = 2:P.nodes-1
88 dC(j) = (P.D_org/(P.x^2))*(C(j-1)-2*C(j)+C(j+1)); %dC_diffusionzone/dt
89 end
90 dC(P.nodes) = (P.D_org*(P.A/P.V))*((C(P.nodes-1)-C(P.nodes)))/P.x; %dC_bulk/dt
91 dy = dC;

```