



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

DISEÑO DE UN DISPOSITIVO ELECTROQUÍMICO PARA LA DESINFECCIÓN DE  
AGUAS NATURALMENTE CONTAMINADAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

SERGIO DE JESÚS GONZÁLEZ POGGINI

PROFESORA GUÍA:

MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

TOMÁS VARGAS VALERO  
BARBARA ANDREWS FARROW

SANTIAGO DE CHILE

2017

## DISEÑO DE UN DISPOSITIVO ELECTROQUÍMICO PARA LA DESINFECCIÓN DE AGUAS NATURALMENTE CONTAMINADAS

El proceso de potabilización de agua puede ser considerado como uno de los grandes logros del siglo XX, ya que su implementación ha permitido que buena parte de la población mundial tenga acceso a este recurso esencial sin poner en riesgo su salud. Sin embargo, existen zonas rurales donde, producto de su situación geográfica aislada, el servicio de agua potable es muy limitado. Por otro lado, los métodos convencionales de desinfección de agua con compuestos clorados generan subproductos como trihalometanos y/o ácidos halogenados, los cuales podrían promover enfermedades como el cáncer y problemas reproductivos.

Entre los métodos no convencionales de desinfección de agua se encuentra el uso de sistemas electroquímicos. Una celda de desinfección electroquímica opera producto de una diferencia de potencial externa aplicada entre el cátodo y el ánodo, la cual promueve en este último la reacción de evolución de oxígeno y la producción de agentes desinfectantes como cloro libre ( $Cl_2$ ,  $HClO$  y  $ClO^-$ ) a partir de los iones cloruro presentes en el agua tratada.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar una tecnología de bajo costo que reemplace a los sistemas tradicionales de desinfección de agua, la cual además represente una opción accesible para la potabilización de este recurso en lugares de difícil acceso. Para ello, se fabricó un ánodo en base a partículas de platino soportadas sobre negro de humo (carbono) adherido a una malla de acero inoxidable, el cual se caracterizó e implementó en una celda de desinfección electroquímica de agua. En base a los resultados de la caracterización de la cinética de producción de cloro libre en estos electrodos a escala laboratorio, se diseñó un dispositivo electroquímico modular que utiliza estos ánodos para la desinfección de agua.

La caracterización del ánodo fabricado mediante *SEM* mostró una capa de negro de humo en la superficie de la malla de acero inoxidable y la presencia de platino en ella se confirmó mediante análisis *EDS*. La actividad catalítica de estos electrodos se caracterizó mediante el análisis de la cinética del proceso de oxidación del agua a partir de voltametrías cíclicas, obteniéndose un aumento de un 47,5% en las densidades de corriente medidas con respecto a una malla de acero inoxidable limpia. La desinfección de agua se logró aplicando un potencial constante de 2,5 V vs Ag / AgCl al ánodo durante 90 minutos, alcanzando un valor de CT de 23,9 mg min l<sup>-1</sup> de cloro libre disuelto en agua. Después de la desinfección, las muestras de agua exhibieron ausencia de microorganismos y la presencia de agentes de desinfección residuales. La celda experimental presenta un requerimiento de energía moderado (0,2 kWh m<sup>-3</sup>) y una alta inactivación de microorganismos (99,9%), lo que la convierte en una tecnología prometedora para la desinfección de agua.

A partir de los resultados de los ensayos de laboratorio se diseñó un modelo 3D de un dispositivo de desinfección electroquímica de agua, el cual incluye un sistema de control automático y espacio para el almacenamiento de agua contaminada y agua desinfectada. Además, el dispositivo se encuentra acoplado con un panel fotovoltaico de manera que el proceso de desinfección de agua resulte completamente autónomo en términos energéticos.

# Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi familia por apoyarme en todas mis decisiones, en especial a mis padres por impulsar mis sueños y ayudarme a lograr mis metas. Gracias a mis abuelos por aceptarme en su hogar y a mis hermanos por hacerme sentir en casa sea donde esté. Agradezco enormemente a Rodolfo, por acompañarme en el día a día y ayudarme a soportar el estrés que conlleva terminar esta etapa, espero llevar a cabo muchas etapas más de mi vida a tu lado.

Gracias a mi profesora guía, Melanie Colet, por su apoyo y orientación durante los altos y bajos de este proceso. También agradezco a la profesora Barbara Andrews por mantener las puertas de su oficina abiertas para cualquier consulta o consejo.

Gracias a mis amigas Daniela y Daniela (la linda y la fea), a pesar de que nos separan cientos de kilómetros, siempre he sentido su cariño y preocupación a la distancia.

En mi paso por la facultad tuve la oportunidad de conocer a grandes personas, gracias a mis amigos de plan común (Fabi, Jupu, Paolo y Jacque) por todas esas risas y anécdotas. También agradezco a mis amigos de IQBT (Vicky, Cris, Jorge, Jenny y Vane), ha sido un placer compartir estos años con ustedes, tanto en lo académico como en lo personal. Por último, pero no por eso menos importante, gracias a mis compañeros del grupo de ingeniería electroquímica (Joaco, Matías y Pancho) por su buena onda y amistad, por todos esos cafés y conversaciones de almuerzo.

# Tabla de contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Procesos de desinfección .....	3
1.2.	Desinfección electrolítica.....	4
1.3.	Objetivos .....	6
2.	Marco Teórico .....	7
2.1.	Equilibrio químico .....	7
2.2.	Energía libre de Gibbs .....	7
2.3.	Reacciones electroquímicas .....	9
2.4.	Celdas electroquímicas y fenómenos en los electrodos.....	10
2.5.	Ecuación de Nernst .....	11
2.6.	Cinética de reacciones electroquímicas .....	12
3.	Estado del arte .....	15
3.1.	Celdas electroquímicas para desinfección de agua.....	15
3.1.1.	Microorganismos modelo y mecanismos de desinfección electroquímica .....	16
3.1.2.	Componentes de una celda electroquímica para la desinfección de agua .....	16
3.2.	Electrodos de platino soportado.....	20
3.2.1.	Electroless plating .....	20
4.	Caso de estudio.....	24
4.1.	Caracterización del agua .....	24
4.2.	Diagrama Eh-pH: Determinación del potencial de desinfección.....	26
5.	Metodología experimental.....	28
5.1.	Pretratamiento de la malla .....	28
5.2.	Síntesis del catalizador.....	28
5.3.	Fabricación del ánodo .....	29
5.4.	Caracterización del electrodo.....	30
5.5.	Experimentos de desinfección .....	32
5.5.1.	Análisis fisicoquímico .....	33
5.5.2.	Análisis microbiológico.....	33
6.	Resultados experimentales .....	37
6.1.	Fabricación del ánodo de bajo costo.....	37

6.1.1.	Selección de las condiciones de síntesis del catalizador: Tipo de agitación y uso de etilendiamina .....	37
6.1.2.	Caracterización morfológica .....	39
6.2.	Caracterización cinética del ánodo: Efecto de la carga de platino.....	40
6.2.1.	Actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno .....	40
6.2.2.	Actividad catalítica para la producción de cloro libre .....	41
6.3.	Desinfección electroquímica de agua de pozo naturalmente contaminada .....	43
6.3.1.	Inactivación de microorganismos y consumo energético.....	43
6.3.2.	Análisis teórico de los subproductos de la desinfección .....	47
6.3.3.	Desinfección residual .....	49
7.	Diseño de un dispositivo para la desinfección electrolítica de agua .....	51
7.1.	Diagrama de bloques del proceso .....	51
7.2.	Caso base .....	52
7.3.	Escalamiento de celda de laboratorio .....	53
7.4.	Control automático del dispositivo .....	55
7.5.	Componentes del dispositivo .....	58
7.6.	Dimensionamiento de panel fotovoltaico y batería .....	61
7.7.	Modelo 3D del dispositivo de desinfección electroquímica de agua.....	63
7.8.	Costo de construcción del dispositivo .....	67
8.	Conclusiones.....	70
9.	Bibliografía.....	72
10.	Anexos.....	79
10.1.	Anexo 1: Diagrama de distribución de cloro libre en solución acuosa.....	79
10.2.	Anexo 2: Diagrama Eh-pH.....	80
10.3.	Anexo 3: <i>SEM</i> y <i>EDS</i> .....	83
10.4.	Anexo 4: Voltametría cíclica.....	84
10.5.	Anexo 5: Fotografías de montajes experimentales .....	86
10.6.	Anexo 6: Cronoamperometría.....	88
10.7.	Anexo 7: Método colorimétrico de DPD para la medición de cloro libre .....	88
10.8.	Anexo 8: Medios de cultivo .....	90
10.9.	Anexo 9: Código en Arduino para el sistema de control automático del equipo.....	92
10.10.	Anexo 10: Información adicional sobre componentes del dispositivo de desinfección electroquímica .....	94

10.11. Anexo 11: Estimación del consumo eléctrico de una lampara led y un cargador de teléfono celular .....	95
10.12. Anexo 12: Dimensiones del dispositivo de desinfección electroquímica .....	95

# Índice de tablas

Tabla 1. Métodos de desinfección utilizados en procesos municipales de potabilización de agua.	2
Tabla 2. Caracterización química del agua modelo.....	24
Tabla 3. Parámetros empleados en voltametrías cíclicas .....	31
Tabla 4. Densidad de microorganismos según el método NMP.....	36
Tabla 5. Análisis <i>EDS</i> de las muestras de catalizador sintetizado.....	40
Tabla 6. Eficacia de desinfección y requerimiento energético del proceso de desinfección electrolítica utilizando diferentes ánodos .....	45
Tabla 7. Recomendación de la OMS para la ingesta diaria de agua .....	53
Tabla 8. Componentes del dispositivo de desinfección electroquímica.....	60
Tabla 9. Consumo eléctrico de los componentes del dispositivo de desinfección electroquímica	62
Tabla 10. Costos de fabricación del ánodo.....	67
Tabla 11. Costos de construcción del dispositivo de desinfección electroquímica.....	69
Tabla 12. Datos termodinámicos .....	81
Tabla 13: Concentración inicial de especies en diagrama Eh-pH .....	82
Tabla 14. Parámetros voltametría cíclica de ejemplo.....	85
Tabla 15. Composición de caldo lauril sulfato de sodio .....	90
Tabla 16. Composición caldo lactosa bilis verde brillante.....	91
Tabla 17. Composición de agar R2A.....	91
Tabla 18. Dimensiones de los componentes del dispositivo de desinfección electroquímica .....	94

# Índice de ilustraciones

Figura 1. Tasas de incidencia de la fiebre tifoidea y paratifoidea en Chile durante los años 1980-2010 .....	1
Figura 2. Esquema de una celda de desinfección electrolítica de agua.....	5
Figura 3. Esquema de una reacción general en un electrodo.....	10
Figura 4. Dispositivo de desinfección electroquímica AQUADES-EL® .....	15
Figura 5. Esquema de la formación de agentes oxidantes en ánodos para desinfección electroquímica mediante (A) enlaces hidroxilos en superficie y (B) formación de radicales de hidroxilo .....	18
Figura 6. Eficiencia de producción de cloro libre por parte de diferentes ánodos en función de la concentración de cloruro .....	18
Figura 7. Vida útil de electrodos implementados en proceso de desinfección electrolítica de agua .....	19
Figura 8. Esquema del proceso de reducción de un ion metálico por la acción de un agente reductor en un medio con alcohol.....	21
Figura 9. Compuestos de coordinación Pt-EN .....	22
Figura 10. Diagrama de distribución del sistema cloro libre-agua a 25 °C y 1 atm.....	25
Figura 11. Diagrama Eh-pH del sistema cloro-agua a 25 °C y 1 atm .....	26
Figura 12. Malla pretratada de acero inoxidable: (A) antes de su revestimiento con el catalizador soportado y (B) revestida con el catalizador soportado.....	29
Figura 13. Esquema de construcción del electrodo .....	30
Figura 14. Esquema del montaje experimental utilizado en los ensayos de voltametría .....	31
Figura 15. Esquema del montaje experimental utilizado en los experimentos de desinfección ...	32
Figura 16. Esquema de la disposición de campana de Durham al interior de los tubos de ensayo	35
Figura 17. Voltamogramas obtenidos para la <i>OER</i> en electrodos de Pt/C fabricados utilizando el catalizador sintetizado con agitación ultrasónica y magnética (sin etilendiamina).....	37
Figura 18. Voltamogramas obtenidos para la <i>OER</i> en electrodos de Pt/C fabricados utilizando el catalizador sintetizado con agitación ultrasónica y con y sin etilendiamina (EN) .....	38
Figura 19. Electrodo fabricado (4%Pt/C).....	39
Figura 20. Imágenes de <i>SEM</i> de la malla de acero inoxidable: antes del pretratamiento (A y B), después del pretratamiento (C y D), y revestida con el catalizador de 4%Pt/C (E y F).....	39
Figura 21. Voltamogramas obtenidos para la <i>OER</i> en electrodos de Pt/C fabricados utilizando catalizador con diferentes cargas de platino (%Pt/C).....	41
Figura 22. Concentración de cloro libre antes (0 min), durante y después (90 min) de la desinfección electrolítica de agua (expresada como $\text{mg l}^{-1} \text{Cl}_2$ ).....	42
Figura 23. Imágenes de microscopía óptica de muestras de células presentes en el agua tratada: (A) objetivo de 10x, (B) objetivo de 40x y (C) objetivo de 100x (Imágenes (B) y (C) corresponden a la colonia indicada con el círculo discontinuo) .....	44
Figura 24. Imágenes de <i>SEM</i> de los microorganismos presentes en las muestras de agua tratada: (A) antes del proceso de desinfección y (B) después del proceso de desinfección.....	44



Figura 25. Imágenes de <i>SEM</i> de un electrodo 4%Pt/C: (A) antes del proceso de desinfección y (B) después de 10 ciclos de desinfección .....	46
Figura 26. Fotografía del cátodo de acero inoxidable AISI 304: (A) antes de ser utilizado en el proceso de desinfección electrolítica de agua y (B) luego de 5 ciclos de desinfección de agua...	47
Figura 27. Concentración residual de cloro libre en agua tratada después del proceso de desinfección electrolítica .....	50
Figura 28. Diagrama de bloques del funcionamiento del dispositivo de desinfección electroquímica .....	52
Figura 29. Semejanza de proporciones geométricas en el escalamiento de la celda electroquímica .....	54
Figura 30. Diagrama de control automático para el dispositivo de desinfección electroquímica .	56
Figura 31. Circuito del sistema de control automático para el dispositivo de desinfección electroquímica .....	59
Figura 32. Vistas isométricas del modelo 3D del dispositivo de desinfección electrolítica .....	64
Figura 33. Vista frontal de la celda de desinfección en el dispositivo de desinfección electroquímica .....	65
Figura 34. Vista isométrica (sin carcasa frontal) del dispositivo de desinfección electroquímica	66
Figura 35. Ejemplo de espectro de rayos X obtenido mediante <i>EDS</i> .....	84
Figura 36. Ejemplo de variación del potencial aplicado en función el tiempo durante un experimento de voltametría cíclica.....	85
Figura 37. Voltamograma característico .....	86
Figura 38. Fotografía montaje experimental experimentos de voltametrías cíclicas ( <i>CVs</i> ).....	87
Figura 39. Fotografía montaje experimental experimentos de desinfección electrolítica .....	87
Figura 40. Ejemplo de curva en un experimento de cronoamperometría.....	88
Figura 41. Descomposición de DPD en presencia de cloro libre .....	89
Figura 42. Espectro de absorción del colorante de Würster .....	89
Figura 43. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista isométrica .....	95
Figura 44. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista superior .....	96
Figura 45. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista frontal .....	96

# 1. Introducción

El tratamiento y distribución de agua potable puede ser considerado como uno de los grandes logros del siglo XX, ya que su implementación ha permitido que buena parte de la población mundial tenga acceso a este recurso esencial sin poner en riesgo su salud. Antes de que las ciudades comenzaran a desinfectar químicamente el agua para potabilizarla, enfermedades como la cólera, disentería, hepatitis A y fiebre tifoidea mataban miles de personas anualmente [1].

En el año 1919 la mortalidad por fiebre tifoidea en Chile superaba ampliamente a las de enfermedades como viruela, disentería, escarlatina y peste bubónica. Esta enfermedad se consideró por los siguientes 70 años como una enfermedad infecciosa endémica con cifras de incidencia anuales entre 50 y 80 casos por 100.000 habitantes. Sin embargo, durante los años 1976 y 1977 se desencadenó una de las mayores epidemias de fiebre tifoidea descritas en el país, alcanzándose tasas de incidencia de hasta 121 casos por 100.000 habitantes [2]. Luego de esta epidemia, diferentes intervenciones públicas llevaron a la modernización de los sistemas de tratamiento de agua del país y un mayor control sobre la calidad del agua potable.

La Figura 1 muestra la disminución de la tasa de incidencia de la fiebre tifoidea en Chile a partir del año 1980. A medida que una mayor cantidad de ciudades modernizaba sus procesos de desinfección de agua, las tasas de muerte debido a enfermedades infecciosas disminuían drásticamente, permitiendo eliminar virtualmente su amenaza sobre la población.

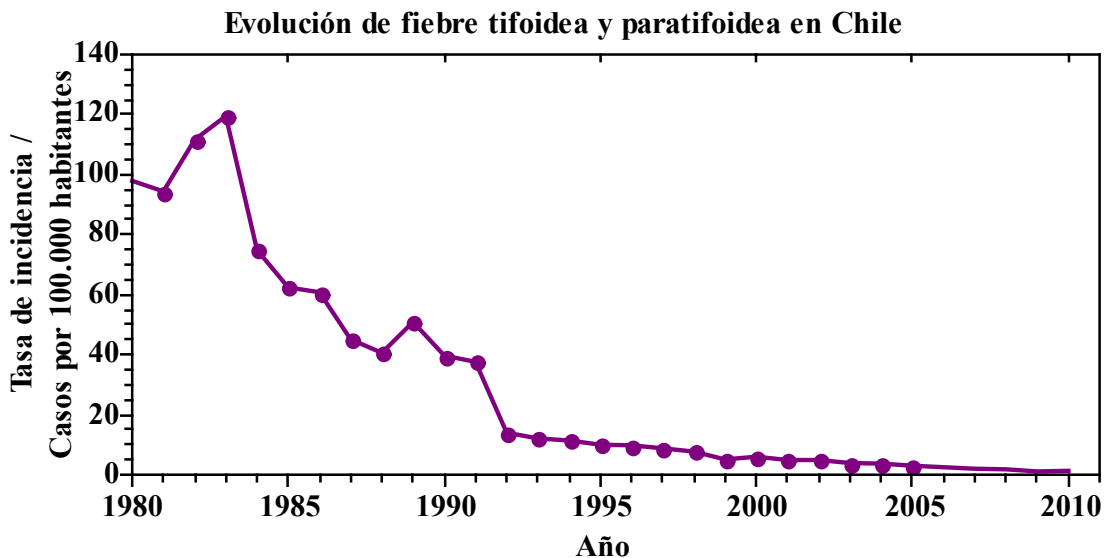


Figura 1. Tasas de incidencia de la fiebre tifoidea y paratifoidea en Chile durante los años 1980-2010 [3]

La mayoría de las tecnologías de desinfección de agua que se aplican en la actualidad utilizan algún tipo de proceso basado en compuestos clorados, ya sea solo o en combinación con otros agentes desinfectantes. La Tabla 1 presenta los métodos más utilizados para la desinfección de agua en el mundo y el porcentaje de plantas de tratamiento municipales que los emplea en sus procesos.

**Tabla 1. Métodos de desinfección utilizados en procesos municipales de potabilización de agua<sup>1</sup> [1]**

Desinfectante	Sistemas masivos	Sistemas pequeños que utilizan agua subterránea	Sistemas pequeños que utilizan agua superficial
Cloro gas	84%	61%	82%
Hipoclorito de sodio	20%	34%	17%
Hipoclorito de calcio	<1%	5%	9%
Cloraminas	29%	—	2%
Ozono	6%	—	—
UV	—	—	—
Dióxido de cloro	8%	—	6%

Al analizar los porcentajes de plantas que utilizan los diferentes métodos, se puede observar como solamente un 6% de los sistemas masivos de desinfección (para más de 10.000 personas) emplea una alternativa de desinfección diferente a compuestos clorados en sus procesos. Por su parte, los sistemas pequeños de potabilización de agua utilizan de forma exclusiva agentes desinfectantes clorados.

Actualmente las estadísticas de la Organización Mundial de la Salud (OMS) indican que 3 de cada 10 personas en el mundo (aproximadamente 2.100 millones de personas) carecen de acceso a un servicio de agua potable en el hogar, de los cuales 159 millones todavía beben agua no tratada desde fuentes de agua superficiales como lagos o ríos. A pesar de que millones de personas han obtenido acceso a agua potable desde el año 2000, estos servicios no proporcionan necesariamente un suministro de agua potable seguro. Como consecuencia, aproximadamente 361.000 niños menores de 5 años mueren cada año a causa de diarrea debido a la ingesta de agua contaminada y saneamiento deficiente [4].

En Chile el 99,8% de la población urbana tiene acceso al servicio de agua potable, sin embargo, solamente un 49% de la población rural tiene acceso a este recurso, existiendo zonas rurales donde el servicio de agua potable es inexistente [5].

<sup>1</sup> Los porcentajes pueden sumar más que 100% debido a que algunos sistemas utilizan más de un tipo de agente desinfectante.

## 1.1. Procesos de desinfección

Las fuentes de agua para la producción de agua potable incluyen tanto aguas superficiales (ríos y lagos) como subterráneas. El tratamiento de aguas superficiales suele ser más complejo comparado con el de aguas subterráneas, ya que esta última es filtrada de forma natural a medida que percola a través de sedimentos. Además, el agua superficial contiene materia orgánica, material particulado y puede albergar parásitos como *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* (protozoos) [1].

Los métodos convencionales para la desinfección de agua se pueden dividir en procesos químicos y físicos. En los procesos químicos se utiliza una variedad de agentes químicos para inactivar los microorganismos, los cuales son directamente disueltos en el agua a tratar. Dentro de los compuestos más utilizados se encuentran halógenos y sus derivados, resinas de intercambio aniónico, compuestos oxigenados (como ozono y peróxido de hidrógeno), fenoles y ácido peracético. Por otro lado, los procesos físicos logran la desinfección por medio de mecanismos como irradiación de luz ultravioleta o radiación ionizante, calor, ultrasonido o mediante membranas de filtración [6].

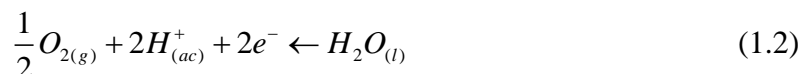
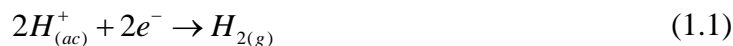
La inactivación de los microorganismos mediante los métodos antes mencionados se lleva a cabo a través de diferentes medios como laceraciones en la pared celular, modificación de la permeabilidad celular y la naturaleza del protoplasma, alteración de ácidos nucleicos e inhibición de la actividad enzimática [7], [8].

A pesar de que los métodos químicos y físicos exhiben resultados satisfactorios, estos presentan ciertas desventajas. Los procesos físicos poseen un bajo efecto residual, es decir, no existe un excedente de agente desinfectante en el agua tratada que prevenga su contaminación microbiana post desinfección (a través de su manipulación o almacenamiento). Por otra parte, la desinfección química se basa principalmente en el uso de compuestos clorados, los cuales forman subproductos como trihalometanos y/o ácidos halogenados que, según recientes estudios, podrían tener efectos cancerígenos y generar problemas reproductivos [9].

Considerando lo anterior, existe una necesidad en términos del desarrollo de nuevos métodos de desinfección de agua que produzcan una menor cantidad de subproductos, generen desinfección residual y, a su vez, puedan implementarse en zonas rurales aisladas, entregando agua apta para consumo a toda la comunidad a un precio razonable. Entre los métodos no convencionales de desinfección de agua se encuentran los sistemas electroquímicos, los cuales aparecen como una alternativa promisoriosa a los procesos químicos basados en compuestos clorados [6], [10].

## 1.2. Desinfección electrolítica

Una celda de desinfección electrolítica<sup>2</sup> opera producto de una diferencia de potencial externa aplicada entre el cátodo y el ánodo, la cual promueve en este último la reacción de evolución de oxígeno a partir del agua (*OER* por sus siglas en inglés, *oxygen evolution reaction*) y en el cátodo la reacción de evolución de hidrógeno:



Además de la evolución de oxígeno, en la interfase entre el ánodo (generalmente compuesto de un metal precioso u óxido de metal precioso) y el agua ocurren reacciones REDOX que dan paso a la producción *in situ* de especies desinfectantes, las cuales provienen de la oxidación del agua y de reacciones que involucran las especies disueltas en ella [10]. En aguas con presencia de cloruro ( $Cl^-$ ) se forma una serie de compuestos denominados ‘especies reactivas de cloro’ (*RCS* por sus siglas en inglés, *reactive chlorine species*) [11]. Las *RCS* son un grupo de compuestos derivados del cloro, el cual se encuentra conformado principalmente por las especies cloruro, cloro molecular ( $Cl_2$ ), ácido hipocloroso ( $HClO$ ) e iones hipoclorito ( $ClO^-$ ) [6], [10], las que se generan de acuerdo a las siguientes reacciones secundarias:



La Figura 2 presenta el diagrama básico de una celda electrolítica de desinfección. En ella los electrodos se encuentran inmersos en el agua a tratar y conectados a una fuente de poder externa. En el ánodo, ocurre la evolución de oxígeno y como reacción secundaria se forman las *RCS*. En el cátodo ocurre la evolución de hidrógeno. Debido a las reacciones expuestas anteriormente, en la vecindad del ánodo se tiene un pH ácido mientras que en la vecindad del cátodo se tiene un pH básico.

---

<sup>2</sup> Una celda electrolítica es una celda que utiliza energía eléctrica para inducir una reacción REDOX no espontánea, como la hidrólisis del agua.

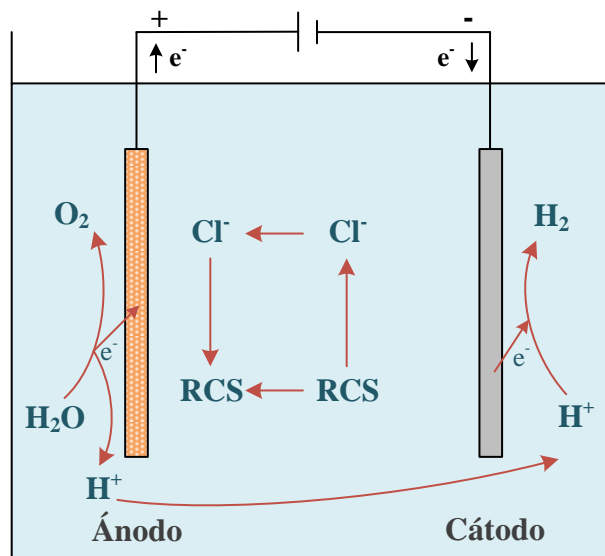


Figura 2. Esquema de una celda de desinfección electrolítica de agua [11].

Algunas ventajas de los sistemas electroquímicos son que: no requieren transporte, almacenamiento ni administración de agentes químicos externos ya que las especies desinfectantes son producidas *in situ*; el efecto de desinfección puede ser regulado mediante el control de las condiciones de operación (como el potencial aplicado, tiempo, temperatura, etc.); y la energía requerida para el proceso puede ser suministrada a través de fuentes de energía renovable (como paneles fotovoltaicos o turbinas eólicas acopladas a la celda electroquímica).

Debido a que los ánodos utilizados en los sistemas de desinfección electrolítica están compuestos de metales preciosos u otros materiales costosos, la utilización de electrodos revestidos con una capa activa de catalizadores soportados puede considerarse como un reemplazo de los ánodos comúnmente utilizados, con el fin de reducir el costo asociado al proceso de desinfección electrolítica de agua.

El presente trabajo consistió en el estudio y diseño de una tecnología de bajo costo que busca reemplazar a los sistemas tradicionales de desinfección de agua, la cual además representa una opción accesible para la potabilización de este recurso en regiones de difícil acceso. Para ello, se trabajó en el diseño y fabricación de un ánodo en base a partículas de platino soportadas sobre negro de humo (carbono) adherido a una malla de acero inoxidable, el cual fue implementado en una celda para la desinfección electrolítica de agua a escala de laboratorio. Además, se diseñó un dispositivo electroquímico que usa este ánodo para la desinfección de agua a mayor escala.

## 1.3. Objetivos

### *Objetivo General*

Diseñar un dispositivo de desinfección electroquímica de agua que utilice un ánodo de bajo costo.

### *Objetivos Específicos*

- Sintetizar un catalizador de platino soportado en negro de humo a partir de la reducción de ácido hexacloroplatínico con borohidruro de sodio.
- Construir un ánodo utilizando el catalizador de platino sintetizado y malla de acero inoxidable.
- Caracterizar la composición, microestructura y actividad catalítica del electrodo fabricado.
- Evaluar la capacidad de desinfección de agua de una celda electrolítica (a escala de laboratorio) que utilice el electrodo fabricado.
- Diseñar un dispositivo electroquímico para la desinfección de agua a partir del “escalamiento” de los resultados experimentales obtenidos.

## 2. Marco Teórico

### 2.1. Equilibrio químico

Se tiene la siguiente reacción elemental:



donde  $A$  y  $B$  corresponden a los reactantes,  $C$  y  $D$  a los productos,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  a sus respectivos coeficientes estequiométricos,  $k_d$  a la constante cinética de la reacción directa y  $k_i$  a la constante cinética de la reacción inversa.

Tomando en cuenta que la reacción (2.1) es una reacción elemental, la velocidades de reacción de reactivos y productos se pueden expresar como [12], [13]:

$$\vec{V}_d = k_d a_A^a a_B^b \quad (2.2)$$

$$\vec{V}_i = k_i a_C^c a_D^d \quad (2.3)$$

donde  $\vec{V}_d$  es la velocidad de reacción de reactantes,  $\vec{V}_i$  es la velocidad de reacción de los productos y  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$  y  $a_D$  son las actividades de los componentes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ , respectivamente.

El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de reacción directa e indirecta se igualan y, en consecuencia, no existe cambio neto en la actividad de reactivos ni productos:

$$k_f a_A^a a_B^b = k_b a_C^c a_D^d \quad (2.4)$$

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.5)$$

donde  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio de la reacción.

### 2.2. Energía libre de Gibbs

Cuando una reacción química ocurre, existen cambios asociados en la entalpía y entropía. Los cambios en la entalpía se relacionan con la energía liberada o absorbida debido al rompimiento o formación de enlaces. Por su parte, los cambios en la entropía se asocian a las variaciones en el grado de desorden del sistema durante la reacción. Estos cambios afectan la energía efectiva que



puede utilizarse para generar trabajo, lo cual se encuentra definido por la función termodinámica de la energía libre de Gibbs [13]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (2.6)$$

donde  $\Delta G_T$  corresponde a la energía libre de Gibbs a la temperatura  $T$ ,  $\Delta H$  a la entalpía a la temperatura  $T$  y  $\Delta S_T$  a la entropía a la temperatura  $T$ .

La variación de la energía libre para una reacción cualquiera viene dada por la diferencia entre las energías libres de productos y reactantes:

$$\Delta G_T = \left( \sum_i \Delta G_{i,T} \right)_{prod.} - \left( \sum_j \Delta G_{j,T} \right)_{react.} \quad (2.7)$$

donde  $\Delta G_{i,T}$  es la energía libre de Gibbs del producto  $i$  de la reacción a la temperatura  $T$  y  $\Delta G_{j,T}$  corresponde a la energía libre de Gibbs del reactante  $j$  a la temperatura  $T$ .

En el caso particular de la reacción (2.1) la energía libre se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G_T = c \cdot \Delta G_{C,T} + d \cdot \Delta G_{D,T} - a \cdot \Delta G_{A,T} - b \cdot \Delta G_{B,T} \quad (2.8)$$

Por otro lado, es posible expresar la energía libre de un compuesto en particular a partir de la ecuación:

$$\Delta G_{i,T} = \Delta G_{i,T}^0 + RT \ln(a_i) \quad (2.9)$$

donde  $\Delta G_{i,T}$  corresponde a la energía libre de un compuesto  $i$  a la temperatura  $T$ ,  $\Delta G_{i,T}^0$  a la energía libre estándar del compuesto  $i$  a la temperatura  $T$ ,  $R$  a la constante de los gases ideales y  $a_i$  a la actividad del compuesto  $i$ .

Reemplazando la ecuación (2.9) para cada especie, la ecuación (2.8) se puede expresar según la ecuación:

$$\Delta G_T = \left( c \cdot \Delta G_{C,T}^0 + d \cdot \Delta G_{D,T}^0 - a \cdot \Delta G_{A,T}^0 - b \cdot \Delta G_{B,T}^0 \right) + RT \cdot \ln \left( \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (2.10)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln(Q) \quad (2.11)$$

donde

$$Q = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.12)$$

Cuando el sistema se encuentra en el equilibrio  $\Delta G_T = 0$ , la ecuación (2.11) puede ser escrita como:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln \left( \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_{eq} \quad (2.13)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln(K_{eq}) \quad (2.14)$$

### 2.3. Reacciones electroquímicas

Se considera como una reacción electroquímica o de oxidación-reducción (REDOX) a aquella en la cual, además de ocurrir un reordenamiento molecular, cambia el estado de oxidación de las especies reaccionantes debido a un intercambio de electrones entre ellas [14].

Para que una reacción REDOX ocurra debe existir una especie que acepta electrones (agente oxidante,  $O_1$ ) y otra que cede electrones (agente reductor,  $R_2$ ). Tras la reacción, el agente oxidante se convierte en su forma reducida ( $R_1$ ) y el reductor en su forma oxidada ( $O_2$ ):



donde  $z$  corresponde al número de electrones transferidos.

La expresión (2.15) se denomina semirreacción de reducción y la expresión (2.16) semirreacción de oxidación. Además, las semirreacciones anteriores pueden ser resumidas en la siguiente reacción global:



## 2.4. Celdas electroquímicas y fenómenos en los electrodos

En una celda electroquímica existen reacciones en la interfase en las cuales intervienen partículas cargadas (iones y electrones), estas reacciones ocurren entre dos componentes heterogéneos: el electrodo y el electrolito (solución conductiva). Estos fenómenos que tienen lugar en el electrodo ocurren en la superficie de éste y generan un desbalance en la carga eléctrica del electrodo y la solución. Como resultado de lo anterior, se establece una diferencia de potencial en la interfase, la cual influye en la dirección y velocidad de las reacciones [15].

Las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo se componen de una serie de etapas que concluyen en la conversión de una especie oxidada (o reducida) a su forma reducida (u oxidada). En general, la corriente eléctrica producida en el electrodo corresponde a una medida de la tasa de reacción en la superficie y es gobernada por la velocidad de diferentes procesos que ocurren entre el seno de la solución, la vecindad del electrodo y la superficie de éste (ver Figura 3) [16]. A continuación, se listan los principales procesos asociados a este fenómeno:

- Transferencia de masa, como por ejemplo la difusión de especies desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.
- Reacciones químicas previas a la transferencia de electrones, como reacciones homogéneas (protonación, dimerización, etc.) o heterogéneas (descomposición catalítica) en la superficie del electrodo.
- Fenómenos superficiales, como adsorción, desorción o cristalización.
- Transferencia de electrones en la superficie del electrodo, dependiente del potencial de operación de la celda.

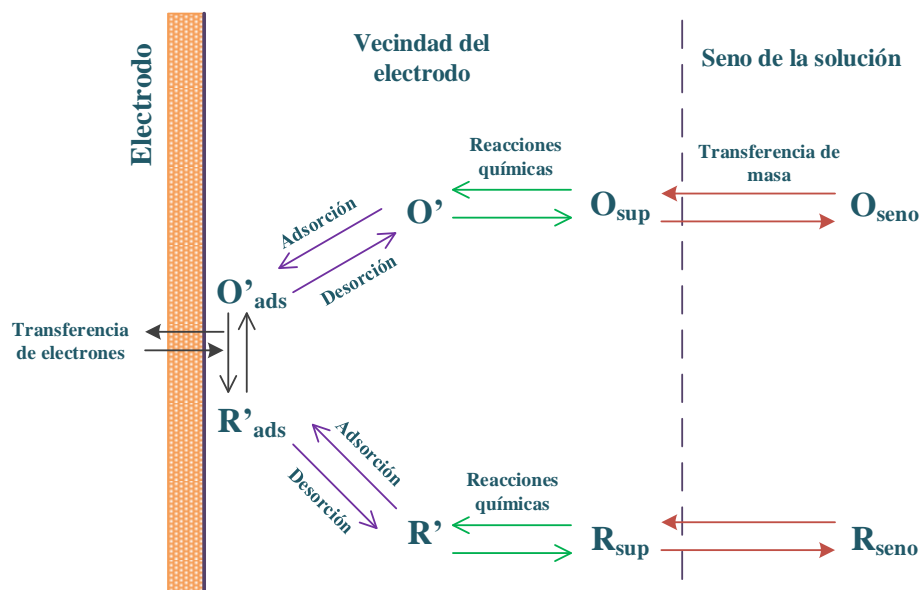


Figura 3. Esquema de una reacción general en un electrodo [16]

## 2.5. Ecuación de Nernst

Cuando ocurre una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo su equilibrio se puede caracterizar mediante la ecuación de Nernst, la cual relaciona el potencial en el electrodo con la concentración de las especies en el seno de la solución.

En procesos reversibles, se ha demostrado mediante análisis termodinámico que la energía libre es equivalente al trabajo útil ( $W_{\text{útil}}$ ) [13], [17]:

$$-\Delta G_T = W_{\text{útil}} \quad (2.18)$$

Por otra parte, el trabajo ligado al desplazamiento de un electrón en un campo  $\Delta E$  se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$W = \Delta E_T \cdot e \quad (2.19)$$

donde  $e$  es la carga eléctrica elemental (carga eléctrica de un electrón). Si se transfieren un número de electrones igual al número de Avogadro ( $N_0$ ), es decir, el equivalente a un mol de electrones, la ecuación (2.19) se puede expresar de la siguiente manera:

$$W = \Delta E_T \cdot e \cdot N_0 \quad (2.20)$$

En el caso de semirreacciones como la expresión (2.15), donde se transfieren  $z$  electrones por cada mol reaccionado. La ecuación de trabajo se puede escribir como:

$$W = \Delta E_T \cdot z \cdot e \cdot N_0 \quad (2.21)$$

$$W = \Delta E_T \cdot z \cdot F \quad (2.22)$$

donde  $F$  ( $= e \cdot N_0$ ) corresponde al número de Faraday ( $96.485 \text{ C mol}_{\text{eq}}^{-1}$ ). De esta forma, la ecuación (2.18) puede expresarse en función de la ecuación (2.22) como sigue:

$$-\Delta G_T = \Delta E_T \cdot z \cdot F \quad (2.23)$$

$$\Delta E_T = \frac{-\Delta G_T}{z \cdot F} \quad (2.24)$$

Considerando que la energía libre de Gibbs puede representarse mediante la ecuación (2.11), el potencial asociado a una reacción como la presentada en la ecuación (2.15) puede expresarse de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta E_T = \frac{-\Delta G_T^0}{z \cdot F} - \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad (2.25)$$

donde el potencial asociado al término  $\Delta G_T^0$  se denomina potencial estándar y queda representado por la ecuación:

$$\Delta E_T^0 = \frac{-\Delta G_T^0}{z \cdot F} \quad (2.26)$$

De esta forma, es posible llegar a una relación entre el potencial del electrodo y la concentración de las especies en el seno de la solución:

$$\Delta E_T = \Delta E_T^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad (2.27)$$

La expresión (2.27) se denomina ecuación de Nernst en honor al científico alemán Walther Nernst, quien la formuló en 1889 [16], [18].

## 2.6. Cinética de reacciones electroquímicas

En una celda electroquímica, los procesos electroquímicos generan una transferencia de electrones que da paso a una corriente eléctrica a través del electrodo. Este flujo de electrones es una medida directa de la tasa de reacción presentada por la reacción electroquímica. Por lo tanto, la cinética de un proceso electroquímico se puede analizar en base a un sistema de semirreacciones compuesto por, al menos, una semirreacción anódica y una catódica (representadas por una reacción como la que se muestra en la ecuación (2.28)), donde la velocidad de reacción en el sentido catódico y anódico vienen dadas por las ecuaciones (2.29) y (2.30), respectivamente [16].



$$v_c = k_c \cdot C_O^S \quad (2.29)$$

$$v_a = k_a \cdot C_R^S \quad (2.30)$$

donde  $k_c$  y  $k_a$  corresponden a las constantes de las reacciones catódica y anódica, respectivamente,  $C_O^S$  a la concentración del O en la superficie del electrodo y  $C_R^S$  a la concentración de R en la superficie del electrodo.

En base a lo anterior, la velocidad de la reacción neta del sistema ( $v$ ) se puede expresar como:

$$v = k_c \cdot C_O^S - k_a \cdot C_R^S \quad (2.31)$$

A su vez, utilizando la ecuación de Faraday, es posible relacionar la densidad de corriente eléctrica ( $j$ ) con la velocidad de reacción en la superficie del electrodo mediante la expresión [16]:

$$j = n \cdot F \cdot v \quad (2.32)$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos y  $F$  la constante de Faraday.

De esta forma, las velocidades de reacción pueden ser expresadas en función de la densidad de corriente, siendo la densidad de corriente catódica ( $j_c$ ) y anódica ( $j_a$ ) representadas por las siguientes ecuaciones:

$$j_c = n \cdot F \cdot k_c \cdot C_O^S \quad (2.33)$$

$$j_a = n \cdot F \cdot k_a \cdot C_R^S \quad (2.34)$$

y la corriente neta se puede expresar como:

$$j = j_c - j_a = n \cdot F \cdot k_c \cdot C_O^S - n \cdot F \cdot k_a \cdot C_R^S \quad (2.35)$$

Por otro lado, las constantes cinéticas pueden relacionarse con el potencial de equilibrio de la reacción y el potencial de operación de la celda mediante las expresiones [16]:

$$k_c = A_c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{0c}^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp(\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)) \quad (2.36)$$

$$k_a = A_a \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{0a}^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp(-(1 - \alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)) \quad (2.37)$$

donde  $A_{c/a}$  corresponden a factores de frecuencia,  $\Delta G^\ddagger$  es la energía libre de Gibbs de activación,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $f$  es una constante igual a  $F/R \cdot T$ ,  $E$  es el potencial al que opera la celda y  $E^0$  es el potencial de equilibrio.

Los dos primeros factores en cada una de las expresiones anteriores forman un producto que es independiente del potencial e igual a la constante de reacción cuando  $E = E^0$ . Estos valores se denominan constantes de reacción estándar,  $k_c^0$  y  $k_a^0$ . Considerando lo anterior, las ecuaciones (2.36) y (2.37) se pueden expresar de la siguiente manera:

$$k_c = k_c^0 \cdot e^{\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)} \quad (2.38)$$

$$k_a = k_a^0 \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)} \quad (2.39)$$

Finalmente, a partir de las ecuaciones (2.38), (2.39) y (2.35) se obtiene el modelo de Butler-Volmer:

$$j = n \cdot F \cdot C_O^s \cdot k_c^0 \cdot e^{\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)} - n \cdot F \cdot C_R^s \cdot k_a^0 \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E^0)} \quad (2.40)$$

## 3. Estado del arte

### 3.1. Celdas electroquímicas para desinfección de agua

Los reactores electroquímicos para desinfección de agua pueden dividirse en dos grandes categorías: celdas de electrólisis directa y celdas de generación de agentes oxidantes [19]. En las celdas de electrólisis directa, los electrodos se encuentran en contacto con el agua a tratar, produciendo agentes oxidantes directamente a partir de las especies en solución. Los reactores de generación de agentes oxidantes, en cambio, utilizan soluciones concentradas a partir de las cuales generan una mezcla de agentes oxidantes fuertes como cloro libre, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, ozono y radicales libres, las cuales son alimentadas posteriormente al agua a tratar. En la mayoría de las aplicaciones prácticas de desinfección electrolítica se utilizan reactores electroquímicos simples, sin división, en los cuales se introducen los electrodos de forma directa en el agua a tratar para la generación de los agentes oxidantes *in situ* (celdas de electrólisis directa) [10].

Los electrodos utilizados se pueden dividir en dos categorías: electrodos planos y electrodos tridimensionales. Entre los electrodos planos utilizados regularmente se encuentran placas paralelas, electrodos monopolares insertados en reactores tubulares o placas con orificios [10]. Por otro lado, los principales electrodos tridimensionales empleados en desinfección de agua son ánodos porosos con alta área superficial compuestos de carbono, sustratos revestidos con nanoestructuras o *stacks* de electrodos planos [20], [21]. La Figura 4 muestra una imagen del dispositivo AQUADES-EL<sup>®</sup>, el cual está compuesto por un reactor tubular con un *stack* de electrodos planos en su interior [10].



Figura 4. Dispositivo de desinfección electroquímica AQUADES-EL<sup>®</sup>



Las condiciones de operación como el potencial (o corriente) aplicado, composición del electrolito y tiempo de operación o de residencia (en caso de que el sistema sea continuo) son de gran importancia en la optimización del proceso, así como los materiales utilizados en la construcción del sistema. Ejemplos de métodos de desinfección utilizando electrodos catalíticos para la generación de agentes desinfectantes son la aplicación de un potencial constante (método utilizado en este trabajo), aplicación de una corriente continua de forma constante, utilización de pulsos de potencial o corriente AC [22]–[25].

### **3.1.1. Microorganismos modelo y mecanismos de desinfección electroquímica**

Un microorganismo modelo consiste en un organismo que suele ser estudiado para la comprensión de fenómenos o procesos particulares, cuyo resultado sea representativo del efecto o funcionamiento de estos procesos en otros organismos.

En el ámbito de la desinfección electrolítica, *Escherichia coli* (*E. coli*) es comúnmente utilizada como microorganismo modelo para probar la eficacia de los métodos de desinfección. Sin embargo, *E. coli* no es un microorganismo que pueda representar los efectos de la desinfección sobre todos los microorganismos [26]. Se ha demostrado que la bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) presenta una gran resistencia a agentes desinfectantes en comparación con *E. coli* [27]. De igual modo, se ha reportado que la utilización de solo un tipo de indicador microbiológico, como por ejemplo coliformes totales, no es adecuado en la predicción del efecto genérico que posee la desinfección sobre los microorganismos en procesos de tratamiento de agua.

Varios mecanismos se han reportado acerca del efecto de la desinfección electroquímica en los microorganismos, incluyendo estrés oxidativo y muerte debido al efecto de agentes oxidantes y permeabilización de la membrana causada por el campo eléctrico generado entre los electrodos. Sin embargo, investigaciones recientes indican que los agentes oxidantes y el campo eléctrico establecido entre los electrodos actúan de forma sinérgica en la inactivación de microorganismos: el campo eléctrico induce la permeabilización de las membranas celulares (y la formación de poros), lo que permite la entrada de agentes oxidantes al interior de la célula, causando la oxidación de componentes vitales para las células [6], [28], [29].

### **3.1.2. Componentes de una celda electroquímica para la desinfección de agua**

#### **3.1.2.1. Electrolito**

Durante la desinfección electroquímica de agua el electrolito presente en la celda corresponde, en la mayoría de los casos, al agua tratada. En el caso de desinfección de agua para consumo humano se suele utilizar fuentes de agua superficiales y subterráneas, las cuales poseen una baja conductividad iónica. En Chile, los valores de conductividad iónica del agua subterránea

se encuentran entre los 0,05 y los 1,9 mS cm<sup>-1</sup> [30]. Lo anterior, genera una alta resistencia óhmica en los reactores electroquímicos para desinfección.

En variadas aplicaciones electroquímicas de desinfección es necesario agregar un electrolito de soporte con el fin de incrementar la conductividad de la solución (como sulfato de sodio o fosfato de potasio) o aumentar la cantidad de precursores de agentes oxidantes previo a su tratamiento (como cloruro de sodio) [26], [31]. Sin embargo, se ha demostrado que la presencia de algunos compuestos como  $H_2PO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  tiene un efecto inhibitorio en la eficacia de la desinfección [19].

### 3.1.2.2. Cátodo

Los materiales más utilizados en la fabricación de cátodos para celdas de desinfección electrolítica son acero inoxidable, cobre, grafito y carbono vítreo reticulado [10], [32].

Uno de los principales inconvenientes asociados al cátodo durante la desinfección electrolítica de agua es la formación de depósitos calcáreos producto de la presencia de iones calcio y magnesio en solución [10]. Debido a este fenómeno es necesario revertir la polaridad de los electrodos para remover los depósitos formados. Durante el proceso, el pH alcalino en las vecindades del cátodo lleva a la precipitación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio; al revertir la polaridad el cátodo actúa como ánodo y, en consecuencia, los depósitos son removidos debido al pH ácido que circunda al electrodo.

### 3.1.2.3. Ánodo

Los materiales que componen los electrodos varían ampliamente dependiendo del agente desinfectante que se desea producir, especialmente el ánodo ya que dependiendo de los materiales que se utilicen en la fabricación de este se tendrá una actividad catalítica característica.

En relación con los materiales utilizados en la fabricación de ánodos, se encuentran electrodos compuestos de titanio (o niobio) platinizado, tantalio, grafito, óxidos de diferentes metales, plata, cobre, níquel o combinaciones entre los antes mencionados [6], [33], [34]. Ánodos compuestos por óxidos de estaño dopado con antimonio, dióxido de plomo y de diamante dopados con boro (*BDD* por sus siglas en inglés, *boron doped diamond*), promueven la formación de radicales hidroxilo en el agua. Mientras que electrodos de platino, óxido de iridio ( $IrO_2$ ) y óxido de rutenio ( $RuO_2$ ), conocidos como ánodos estables, generan enlaces hidroxilo en su superficie, mediando de esta forma la formación de *RCS* [11]. La Figura 5 muestra un esquema de la generación de agentes oxidantes mediante la formación de enlaces hidroxilos superficiales y la formación de radicales de hidroxilo.

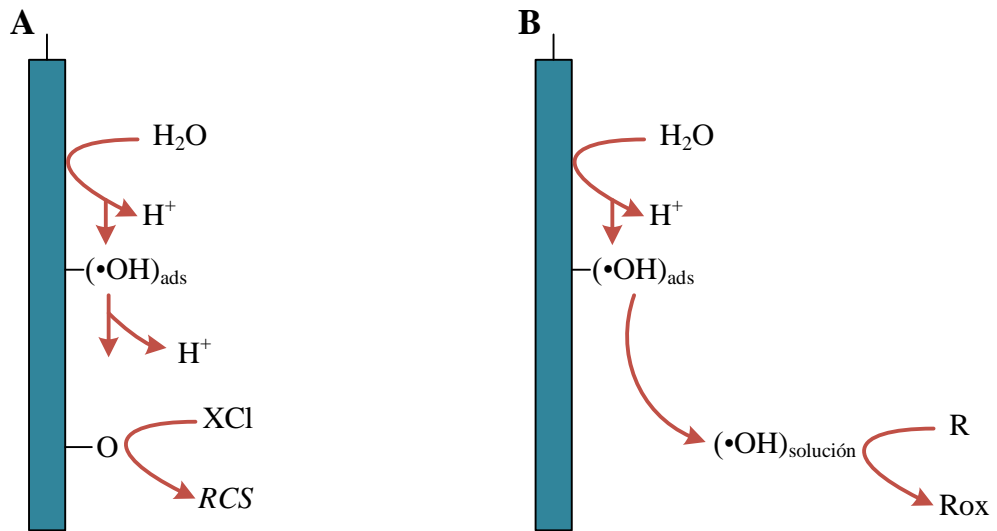


Figura 5. Esquema de la formación de agentes oxidantes en ánodos para desinfección electroquímica mediante (A) enlaces hidroxilos en superficie y (B) formación de radicales de hidroxilo

La Figura 6 presenta los resultados de un estudio sobre la eficiencia de producción de cloro libre en función de la concentración de cloruro en el agua tratada, para ánodos compuestos por diferentes catalizadores.

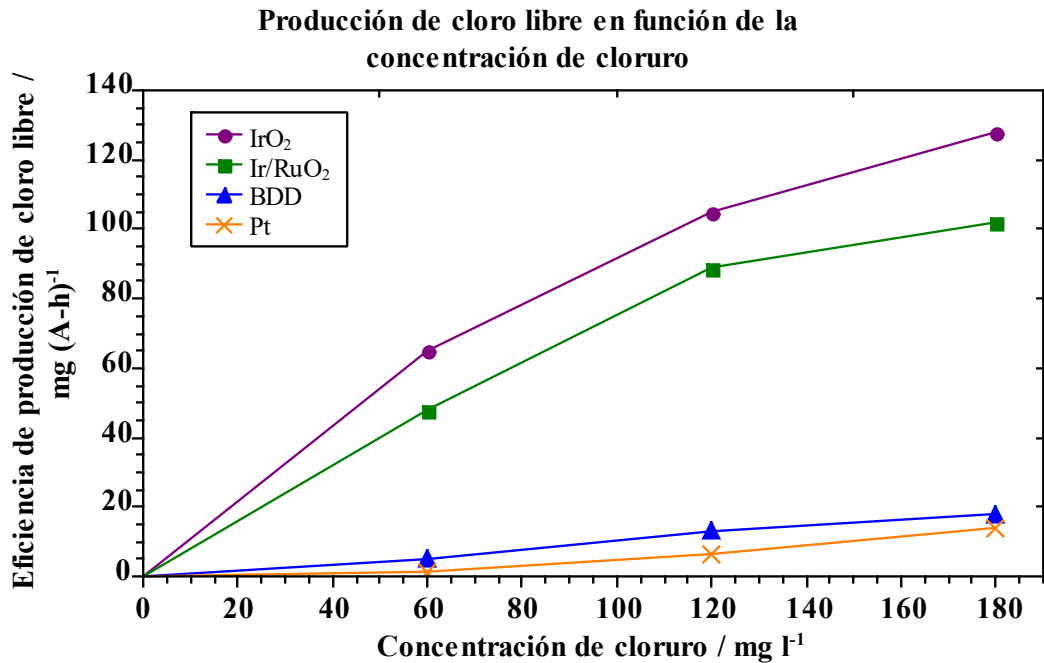


Figura 6. Eficiencia de producción de cloro libre por parte de diferentes ánodos en función de la concentración de cloruro [10]

El estudio muestra que los electrodos compuestos de óxido de iridio y óxidos de rutenio-iridio ( $Ir/RuO_2$ ) exhiben una producción de cloro libre más eficaz comparados con los del diamante dopado y platino, lo cual los hace capaces de generar concentraciones de cloruro más altas en el agua a tratar con el mismo consumo de energía.

Además de la actividad catalítica del ánodo, se debe considerar la vida útil de los electrodos. La vida útil del ánodo en este tipo de procesos es afectada principalmente por la polarización reversa que se debe realizar para eliminar los depósitos calcáreos que se generan en el cátodo durante la operación de la celda. La Figura 7 muestra el resultado de experimentos a largo plazo, en los cuales se estudió la vida útil de electrodos de titanio (sustrato) recubierto con diferentes materiales, bajo una repolarización constante cada 30 minutos y una densidad de corriente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . En el gráfico, un ascenso pronunciado en el potencial de celda indica el deterioro de la superficie catalítica debido a la operación de la celda.

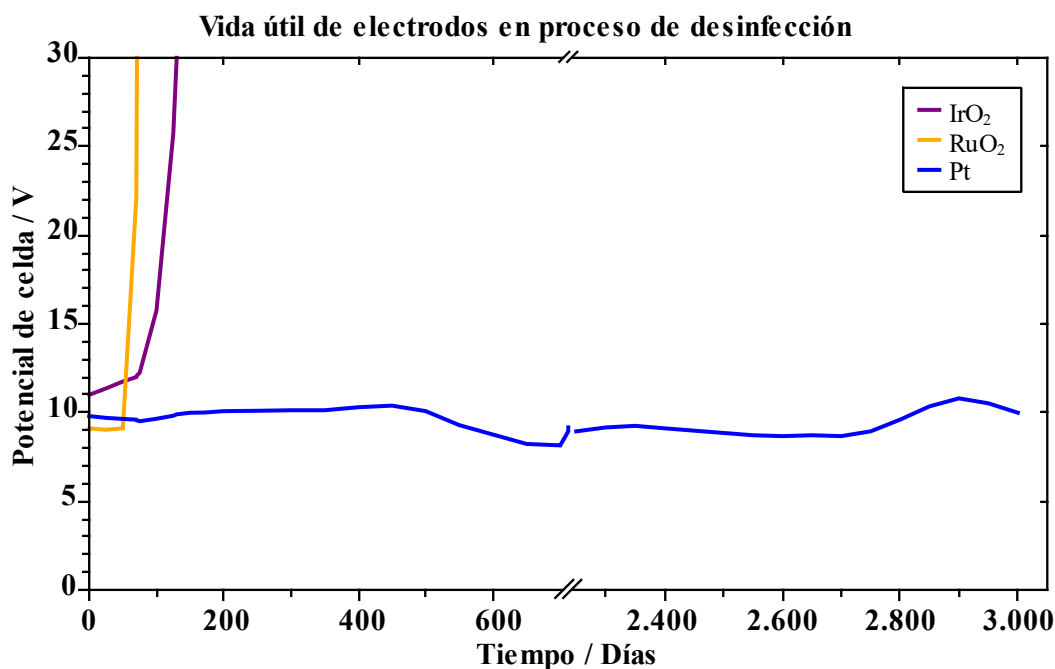


Figura 7. Vida útil de electrodos implementados en proceso de desinfección electrolítica de agua [10]

Los experimentos descritos en el gráfico anterior muestran que los electrodos de  $IrO_2$  y  $RuO_2$  tienen una vida útil inferior a 3 meses, mientras que los electrodos de platino poseen una vida útil superior a 8 años.

En las celdas de desinfección electrolítica de agua, el ánodo es el componente de mayor interés debido a que gran parte de los agentes desinfectantes son producidos mediante reacciones electroquímicas asociadas a la *OER*. Entre los catalizadores más utilizados en la fabricación de

ánodos, el platino destaca debido a su larga vida útil, sin embargo, este elemento es uno de los metales preciosos más costosos y, por ende, se busca reducir los costos asociados a la construcción de electrodos utilizando diferentes sustratos para soportar catalizadores.

### 3.2. Electrodos de platino soportado

Compuestos electrocatalíticos pueden ser incorporados a la superficie de los electrodos mediante diferentes procesos, entre los que se encuentran métodos electroquímicos como el *electroless plating* y la electrodeposición [35], [36]. Estos métodos logran incorporar compuestos específicos a la superficie de un sustrato determinado, obteniéndose electrodos con diferentes catalizadores (como níquel, paladio o platino) y utilizando cantidades inferiores en comparación a electrodos recubiertos. Se han reportado electrodos soportados con una actividad catalítica similar a la de electrodos recubiertos utilizando cargas de platino de hasta 1,5%p/p respecto al soporte [35].

Materiales como el vidrio conductor y soportes carbonosos se utilizan ampliamente como sustrato en este tipo de aplicaciones debido a su conductividad eléctrica. La ventaja de utilizar estructuras carbonosas, como el carbono vítreo reticulado o el negro de humo, es que además de ser conductores, poseen una alta área superficial y resistencia a la corrosión. En el caso del negro de humo, el área superficial promedio es de  $254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [37].

En este trabajo se decidió utilizar el método de *electroless plating* para la fabricación de un electrodo de platino soportado en negro de humo, por lo que a continuación se describe esta metodología usando el platino como caso de estudio.

#### 3.2.1. Electroless plating

El método de *electroless plating* consiste en la deposición química de un metal sobre un sustrato desde una solución acuosa por medio de un mecanismo electroquímico, donde ocurren transferencias de electrones mediante reacciones de oxidación y reducción sin la necesidad de aplicar corriente externa al sistema [38]. El proceso se caracteriza por la reducción selectiva de un ion metálico en la superficie de un sustrato, el cual se encuentra presente en una solución acuosa denominada baño de *electroless*.

### 3.2.1.1. Componentes del baño de *electroless*

A continuación, se listan y describen los principales elementos que componen un baño de *electroless* en el caso particular de la deposición de platino sobre negro de humo u otro soporte carbonoso:

#### *Fuente del metal*

Dependiendo del metal que se desea depositar y las condiciones de operación del proceso, el átomo metálico puede estar formando parte de sales o ácidos. En el caso del platino, se suele utilizar ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6$ ), dipotasio hexacloroplatinato ( $K_2PtCl_6$ ) o cloroplatinato de disodio ( $Na_2PtCl_6$ ) como fuente de este [35], [36].

#### *Agente reductor*

Los agentes reductores contienen hidrógenos reactivos y su función es reducir los iones metálicos que se encuentran en solución sobre la superficie del sustrato. La reducción de iones se debe a la deshidrogenación catalítica del agente reductor [38]. La Figura 8 muestra un esquema del proceso de reducción de un ion metálico en la superficie de un sustrato por la acción de un agente reductor genérico, para el caso de un medio con alcohol.

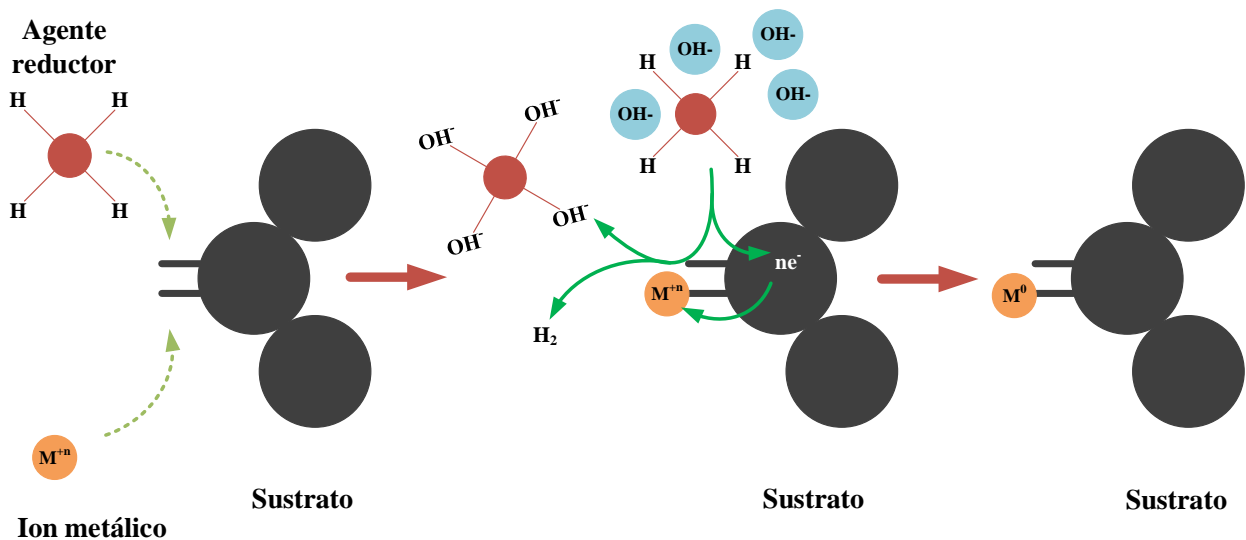


Figura 8. Esquema del proceso de reducción de un ion metálico por la acción de un agente reductor en un medio con alcohol

Entre los agentes reductores más utilizados destacan la hidracina y el borohidruro de sodio. El primero es un compuesto altamente tóxico y cancerígeno [39]. Por su parte, el borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) es un compuesto de menor toxicidad y por ello está reemplazando paulatinamente el uso de hidracina en procesos de *electroless plating*.

### ***Agente complejante***

Los agentes complejantes tienen principalmente tres funciones:

- Ejercer una acción de buffer que previene que el pH de la solución decaiga muy rápido.
- Prevenir la precipitación de sales del ion metálico en solución.
- Reducir la concentración del ion metálico libre.

Debido a las funciones que ejercen en la solución, estos elementos afectan de forma directa la reacción de deposición del metal sobre el sustrato y, por ende, la cinética del proceso.

Entre los agentes más utilizados para la deposición de platino se encuentra la etilendiamina (EN), la cual es un ligando bidentado y posee la capacidad de formar quelatos con los átomos de platino. La Figura 9 muestra los compuestos de coordinación Pt-EN reportados en la literatura [40].

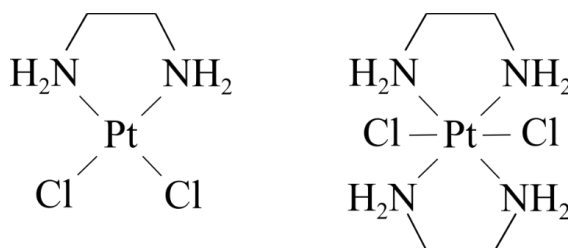


Figura 9. Compuestos de coordinación Pt-EN

### ***Agente estabilizador***

El proceso de *electroless* puede realizarse bajo condiciones normales de operación por extensos periodos de tiempo sin la necesidad de adicionar un agente estabilizador. Sin embargo, algunas soluciones pueden descomponerse espontáneamente en cualquier momento debido a las interacciones química entre sus componentes [38].

La descomposición del baño generalmente es precedida por un aumento en la evolución de hidrógeno y la aparición de un precipitado en el seno de la solución, el cual corresponde a la reducción de los iones metálicos presentes en ella.

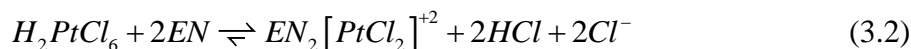
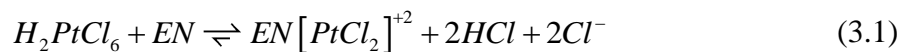
La compatibilidad del estabilizador con el proceso en el cual se utiliza debe ser adecuada para prevenir cualquier pérdida de actividad catalítica asociada a su interacción con las otras especies en solución. Agentes estabilizadores utilizados en la deposición de platino son la rodanina y el sodio dietilditiocarbamato [38].

### 3.2.1.2. Química del baño de *electroless*

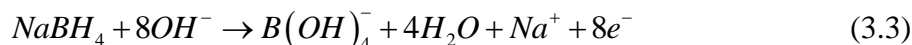
A continuación, se presentan las reacciones químicas de un proceso de *electroless plating* aplicado al caso de la deposición de platino sobre negro de humo. En el proceso a estudiar, se considera  $H_2PtCl_6$  como la fuente de platino, EN como agente complejante y  $NaBH_4$  como el agente reductor.

El proceso comienza con la mezcla de un solvente orgánico con el negro de humo, por ejemplo, isopropanol. El objetivo de mezclar el soporte con este solvente es otorgar un medio adecuado para conseguir una buena difusión de las especies hacia las partículas de negro de humo y producir grupos funcionales en la superficie de este [41].

Al adicionar  $H_2PtCl_6$  y EN a la mezcla, la etilendiamina posee la capacidad de desplazar a los átomos de cloro que están formando enlaces con el platino [14], originando los siguientes compuestos de coordinación:



Esta solución se agita para lograr que los componentes se encuentren de forma homogénea en el volumen de reacción. Para producir la deposición del platino, se utiliza  $NaBH_4$  el cual en el medio con isopropanol reacciona de la siguiente forma:



Los 8 electrones liberados por la reacción anterior interactúan con los compuestos de coordinación del platino, desestabilizándolos y logrando la reducción del platino sobre la superficie de las partículas de negro de humo.



## 4. Caso de estudio

### 4.1. Caracterización del agua

En este trabajo se utilizó, como caso de estudio, agua de pozo con presencia de contaminación natural proveniente de una napa subterránea del sur de Chile. La Tabla 2 presenta la caracterización química de esta agua, la cual contiene cloruro en una concentración de 55,92 mg l<sup>-1</sup>, tiene una conductividad de 354 μS cm<sup>-1</sup> y presenta un pH igual a 7,2.

Tabla 2. Caracterización química del agua modelo [42]

Especie	Concentración / mg l <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	36,98
Fe <sup>3+</sup>	0,0383
K <sup>+</sup>	3,88
Mg <sup>2+</sup>	25,70
Mn	0,0529
Na <sup>+</sup>	17,30
Al <sup>3+</sup>	0,0684
As	0,0021
Cl <sup>-</sup>	55,92
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	57,40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,43
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	129,40

La muestra de agua proviene de una napa subterránea localizada en latitud -37,91938 y longitud -72,58342, Región de la Araucanía, Chile, y fue tomada desde un pozo de 4,5 m de profundidad [42].

Con el objetivo de analizar las especies de cloro libre en solución acuosa en función del pH, se elaboró un diagrama de distribución para el sistema cloro libre-agua a 25 °C (Figura 10). Para la generación del diagrama, la concentración de cloruro presentada en la Tabla 2 fue establecida como una constante (1,6 mM) ya que durante la desinfección electroquímica de agua los iones cloruro que se consumen para la producción de cloro libre (ecuación (1.3)) son restituidos debido a diversas reacciones del cloro libre con la materia orgánica presente en el agua [10]. Además, se

consideró que los iones cloruro se encuentran en equilibrio con las especies de cloro libre ( $Cl_2$ ,  $HClO$  y  $ClO^-$ ), cuya concentración total es función del pH. En el Anexo 1 se describe la metodología utilizada para la elaboración del diagrama.

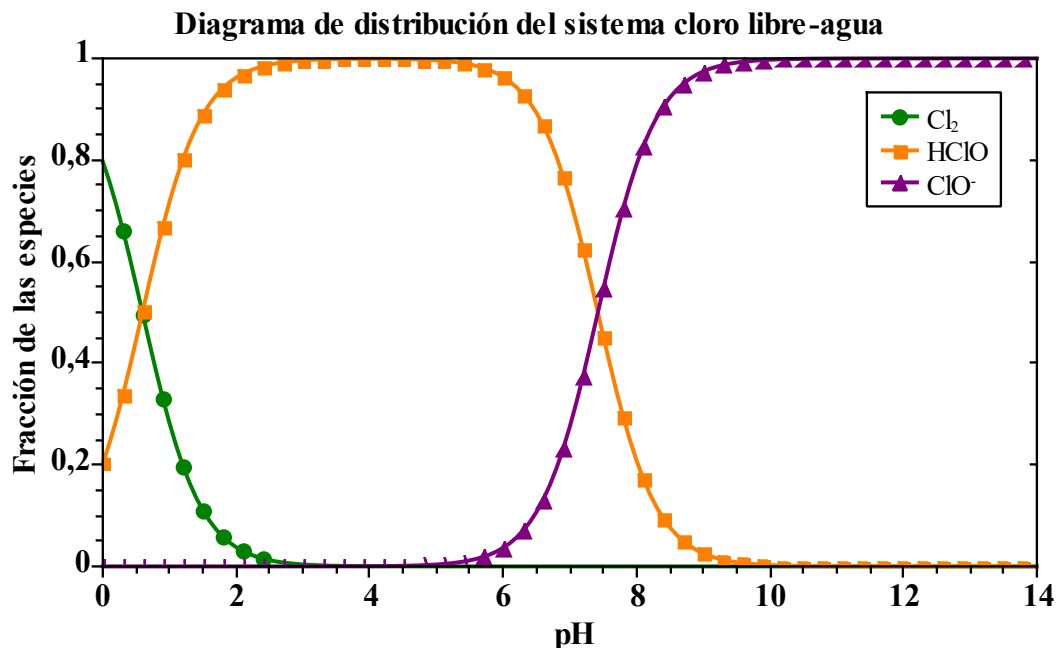


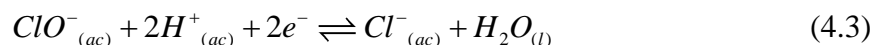
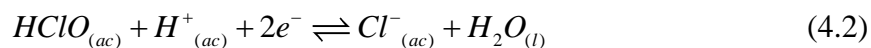
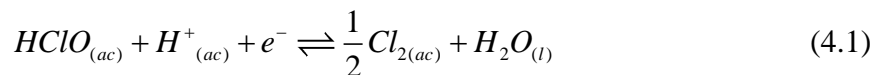
Figura 10. Diagrama de distribución del sistema cloro libre-agua a 25 °C y 1 atm

Al observar el diagrama de distribución, se puede apreciar como al pH del agua natural (7,2) las especies predominantes de cloro libre son  $HClO$  y  $ClO^-$ . Sin embargo, su concentración es muy pequeña ( $\leq 0,05$  ppm) para lograr la desinfección del agua en un tiempo razonable (1 a 2 horas) ya que en el equilibrio solo una fracción de los iones cloruro reacciona para formar cloro libre, razón por la cual se debe aplicar un potencial electroquímico al sistema para aumentar la cantidad de estas especies en solución (como se discute en la Sección 4.2).

La Norma Chilena de Agua Potable establece que el agua apta para consumo humano debe tener un pH en el rango de 6,5 a 8,5 [43]. Considerando que el ácido hipocloroso ( $HClO$ ) es la especie con mayor poder desinfectante [44] y que el pH del agua debe mantenerse dentro los límites establecidos, el pH de la solución a desinfectar debe ser cercano al límite inferior estipulado por la norma (6,5).

## 4.2. Diagrama Eh-pH: Determinación del potencial de desinfección

El potencial aplicado al ánodo durante el proceso de desinfección en la celda electroquímica fabricada se determinó a través del diagrama Eh-pH presentado en la Figura 11. Este diagrama se generó considerando las reacciones (1.1)-(1.3) y (1.5), junto con las siguientes reacciones REDOX:



Al igual que en el diagrama de distribución (Sección 4.1), la concentración de cloruro se consideró constante e igual a 1,6 mM. Además, la concentración total de cloro libre fue establecida en 2 mg l<sup>-1</sup> (valor de referencia establecido por la autoridad sanitaria [43]), y la concentración de cada especie ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$ ) fue calculada utilizando los valores obtenidos a partir del diagrama de distribución al pH del agua a tratar (7,2). Cabe señalar que se realizó un análisis de sensibilidad del diagrama Eh-pH en función de la concentración total de cloro libre, en el rango de concentración de interés (entre el estado natural de la muestra de agua y el valor de referencia sanitario), en el cual no se observaron cambios significativos en los diagramas generados. La Figura 11 muestra el diagrama Eh-pH para el sistema cloro-agua a 25 °C. En el Anexo 2 se presenta la metodología utilizada para la construcción del diagrama.

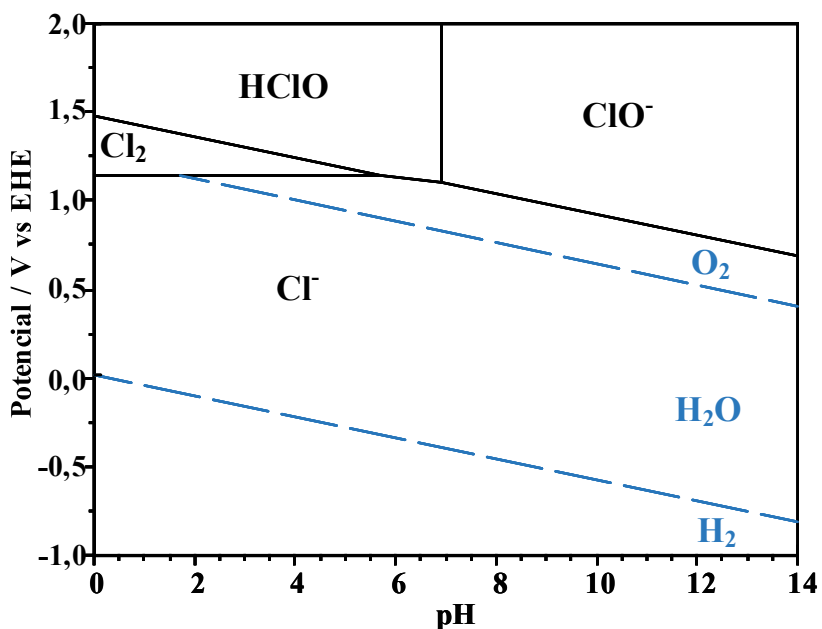


Figura 11. Diagrama Eh-pH del sistema cloro-agua a 25 °C y 1 atm

En el diagrama Eh-pH se puede observar que en equilibrio (cuando no se aplica potencial al sistema) la especie clorada predominante corresponde al cloruro. Por lo tanto, un potencial de oxidación superior a 1,2 V vs EHE debe ser aplicado al ánodo para promover la formación de cloro libre ( $HClO$  y  $ClO^-$ ) y para la desinfección de agua (considerando un pH del agua a tratar igual a 7,2). Cabe señalar que el potencial de 1,2 V corresponde al menor potencial que se debe aplicar, desde una perspectiva termodinámica, para la generación de las especies desinfectantes de interés.

## 5. Metodología experimental

Se fabricó un ánodo en base a partículas de platino soportadas sobre negro de humo (carbono) adherido a una malla de acero inoxidable, el cual se implementó en una celda de desinfección de agua a escala de laboratorio. A continuación se detalla la metodología experimental aplicada en la fabricación y caracterización del ánodo.

### 5.1. Pretratamiento de la malla

Durante este trabajo se utilizó una malla de acero inoxidable con un tamaño de malla 60 y diámetro de alambre de 0,17 mm (AISI 304, INTAL) como base estructural del ánodo, sobre la cual se revistió el catalizador soportado.

El pretratamiento de la malla consideró una etapa física y otra química. Primero, la malla fue tratada con una lija de grano 320 para generar abrasión en la superficie de ésta. Luego, la malla fue sumergida en ácido sulfúrico 1 M ( $H_2SO_4$ ) (Merck, grado A) durante 24 horas con el fin de remover óxidos superficiales [45]. Transcurrido el tiempo establecido, se retiró la malla desde el ácido y se lavó con etanol al 95% (Winkler, grado técnico). La malla se secó a 30 °C durante 2 horas.

### 5.2. Síntesis del catalizador

A continuación se presenta la metodología utilizada para la síntesis de las partículas de platino soportado en carbono, mediante la deposición de platino sobre negro de humo con el método de *electroless plating* y utilizando una solución acuosa con  $H_2PtCl_6$  (Merck, para síntesis) como precursor y  $NaBH_4$  (Merck, grado A) como agente reductor [35], [38]:

1. En un vaso precipitado, se dispersaron 300 mg de negro de humo (Vulcan XC72) en 5 ml de isopropanol (Merck) junto con 10 ml de agua desionizada.
2. La solución se agitó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos.
3. Luego, se agregaron 31,7 mg de  $H_2PtCl_6$  y 0,5 ml de EN (Merck, para síntesis) a la solución antes mencionada (proporción en masa de 4:100 de platino en negro de humo, carga nominal de 4%Pt/C).
4. La solución se agitó en baño de ultrasonido durante 30 minutos.
5. Después, se adicionaron 30 mg de  $NaBH_4$  a la solución (alcanzando una concentración de 0,05 M) y se agitó en baño de ultrasonido durante 2 horas.
6. Se filtró y lavó la solución 3 veces con agua desionizada.

- Finalmente, se calcinó la mezcla en aire a 250 °C durante 1 hora utilizando una rampa de temperatura de 5 °C min<sup>-1</sup>.

A fin de optimizar el método de síntesis, se estudió el efecto del tipo de agitación empleada (ultrasónica o magnética) y el uso de EN como agente complejante. Además, se estudió el efecto de la variación de la composición de platino en el catalizador.

### 5.3. Fabricación del ánodo

La fabricación del ánodo se llevó a cabo mediante el revestimiento de una malla pretratada de acero inoxidable de 2 cm<sup>2</sup> de área geométrica con las partículas de catalizador de platino soportado. Luego, la malla revestida con el catalizador fue conectada a una estructura de cobre que sirve como conexión eléctrica.

Previo al proceso de revestimiento de la malla, se suspendieron las partículas de platino soportado en una mezcla de 3 ml de etanol (Merck, absoluto) y 3 ml de agua desionizada. Posterior a esto, se adicionaron 30 mg de polivinilpirrolidona (PVP) (PVP 40 Sigma-Aldrich) como adhesivo y se agitó magnéticamente durante 10 minutos [46]. El revestimiento de la malla se realizó mediante un proceso de impregnación y secado: luego del pretratamiento de la malla (ver Sección 5.1) y su secado, ésta fue sumergida en la suspensión descrita anteriormente. Posteriormente, la malla de acero inoxidable fue retirada de la suspensión y secada. Este proceso se repitió 4 veces para la obtención del electrodo final. La Figura 12 muestra la malla pretratada antes del proceso de revestimiento y la malla revestida en el catalizador soportado.

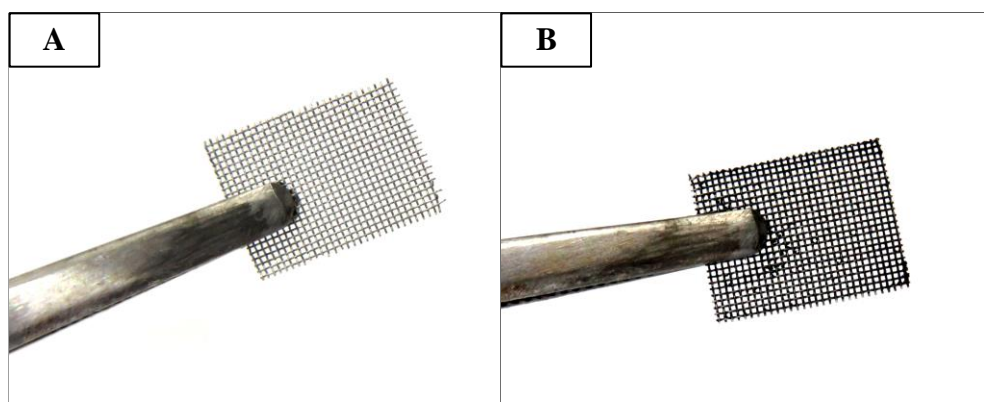


Figura 12. Malla pretratada de acero inoxidable: (A) antes de su revestimiento con el catalizador soportado y (B) revestida con el catalizador soportado

La malla de acero revestida con el catalizador soportado fue adherida a una estructura de cobre metálico utilizando pintura de plata. Por último, parte de la estructura fue aislada con resina epóxica. La Figura 13 muestra un esquema del montaje del electrodo en la estructura de cobre.

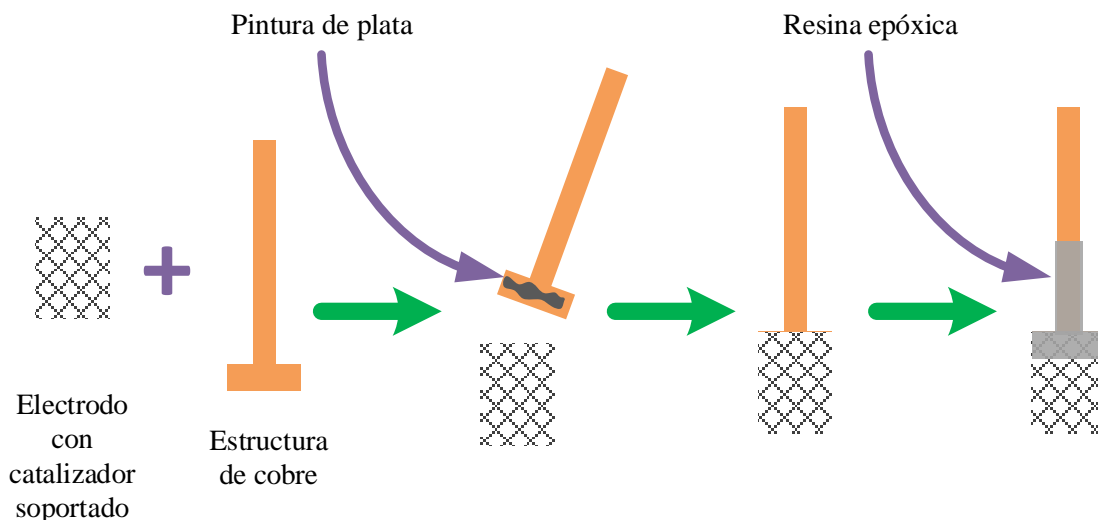


Figura 13. Esquema de construcción del electrodo

#### 5.4. Caracterización del electrodo

La distribución del catalizador soportado en la malla de acero inoxidable fue caracterizada mediante microscopía de barrido electrónico (*SEM* por sus siglas en inglés, *scanning electron microscopy*), la cual fue realizada en un microscopio JEOL (JSM-IT300LV). Por otro lado, el contenido de platino en la superficie de la malla fue confirmado mediante espectroscopia de energía dispersiva (*EDS* por sus siglas en inglés, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) (para más información sobre las técnicas de *SEM* y *EDS* ver Anexo 3).

La actividad catalítica de los ánodos fabricados se caracterizó mediante la reacción de evolución de oxígeno (reacción (1.2)) utilizando la técnica de voltametría cíclica (*CV* por sus siglas en inglés, *cyclic voltammetry*) (para más información sobre la técnica de voltametría cíclica ver Anexo 4). Para el montaje experimental se empleó una celda de vidrio de 100 ml de volumen con 50 ml de sulfato de sodio 1 M ( $Na_2SO_4$ ) (Merck) como electrolito. Los ensayos se realizaron utilizando los electrodos fabricados como electrodos de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y como referencia un electrodo de  $Ag/AgCl/3\text{ M } KCl$  en un capilar de Luggin<sup>3</sup>. La Figura 14 muestra un esquema del montaje experimental utilizado en la caracterización de la actividad catalítica de los electrodos y en el Anexo 5 se presenta una fotografía del montaje de laboratorio.

<sup>3</sup> Todos los potenciales presentados en este trabajo se miden respecto a este electrodo, a no ser que se indique lo contrario.

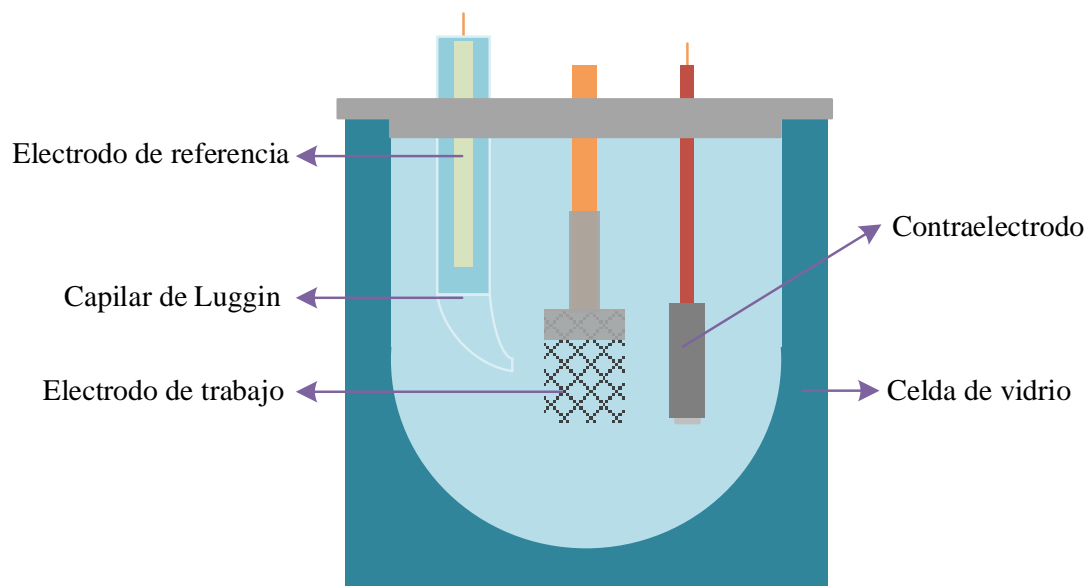


Figura 14. Esquema del montaje experimental utilizado en los ensayos de voltametría

Las voltametrías cíclicas se realizaron en un potenciostato Gamry Reference 3000<sup>®</sup>. La Tabla 3 presenta los parámetros empleados en las mediciones de la actividad catalítica mediante la *OER*. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) y fueron repetidos al menos 3 veces para confirmar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 3. Parámetros empleados en voltametrías cíclicas

Parámetro	Valor
Potencial inicial	0 V
Potencial límite superior	1,6 V
Potencial límite inferior	0 V
Velocidad de barrido	25 mV s <sup>-1</sup>
Tamaño escalón	10 mV
Número de ciclos	3



## 5.5. Experimentos de desinfección

Con el propósito de evaluar la capacidad de desinfección de los electrodos fabricados, se realizaron experimentos de desinfección utilizando una celda compuesta de 3 electrodos en cuyo interior se trataron 50 ml de agua de pozo naturalmente contaminada (caracterización química presentada en la Tabla 2). Para evaluar el proceso de desinfección, se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría utilizando los electrodos de Pt/C como ánodos (electrodo de trabajo), mientras que como cátodo se utilizó una malla de acero inoxidable (AISI 304) previamente tratada (como se estipula en la Sección 5.1) y se utilizó un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{ M KCl}$  como referencia (para más información sobre la técnica de cronoamperometría ver Anexo 6).

En los experimentos de desinfección, el ánodo y el cátodo fueron posicionados a una distancia de 2 cm entre ellos y conectados a un potenciostato Gamry Reference 3000<sup>®</sup>. Luego, se aplicó un potencial constante de 2,5 V al ánodo durante 90 minutos (en cada experimento de desinfección). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y se repitieron al menos 3 veces para confirmar la reproducibilidad de los resultados.

La Figura 15 muestra un esquema del montaje experimental utilizado en los experimentos de desinfección. Además, en Anexo 5 se muestra una fotografía del montaje de laboratorio.

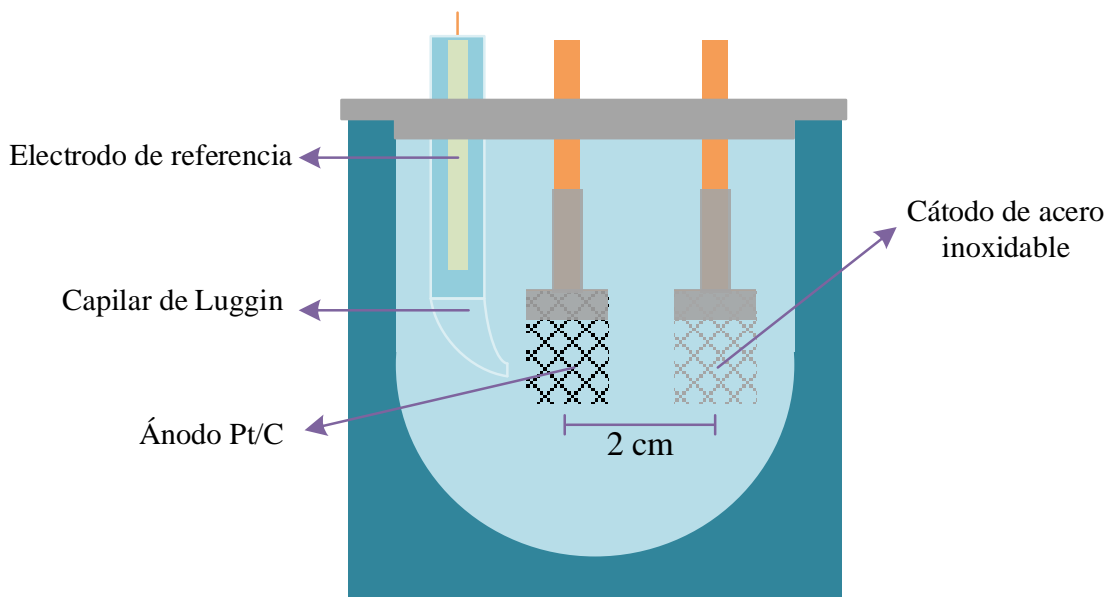


Figura 15. Esquema del montaje experimental utilizado en los experimentos de desinfección

### **5.5.1. Análisis fisicoquímico**

#### *pH y conductividad*

Antes y después de cada experimento, se midió el pH y la conductividad del agua utilizando un pH metro (Thermo Scientific) y un conductímetro (Jenway 4510) respectivamente, aunque no se observaron cambios significativos de estos parámetros durante los experimentos (menos del 8% en ambos casos).

El pH metro utilizado fue calibrado mediante una curva de tres puntos (4, 7 y 10) utilizando soluciones estándar de pH (Hannah). Por otro lado, el conductímetro fue calibrado con una solución de *KCl* 0,01 N (conductividad de  $1.413 \mu\text{S cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Además, en la medición se utilizó un factor de corrección por temperatura de 1,19% por grado Celsius, valor recomendado por el fabricante para análisis de muestras de agua [47].

#### *Cloro libre*

Se midió la concentración de cloro libre durante los experimentos mediante el método colorimétrico de dietil-p-fenilen-diamina (DPD) con un medidor de cloro libre Ezdo (con espectrofotómetro). El método de DPD se basa en la oxidación de este compuesto por parte del cloro libre, generando un producto de oxidación color magenta (conocido como colorante de Würster), cuya concentración es detectada mediante espectrofotometría (para más información sobre el método de DPD ver Anexo 7).

Es importante mencionar que durante los experimentos de desinfección, además de cloro libre, otros agentes oxidantes podrían producirse en el ánodo (como peróxido de hidrógeno, ozono y cloratos [48]) y oxidar el indicador DPD. En consecuencia, la medición de cloro libre refleja la capacidad oxidante total del sistema.

Para la medición de cloro libre en este trabajo se utilizaron cintas reactivas que contienen los compuestos necesarios para la detección del colorante de Würster, específicamente la cinta conocida como DPD 1 que contiene el indicador DPD con EDTA y buffer [44].

### **5.5.2. Análisis microbiológico**

La presencia e inactivación de los microorganismos fue medida a través de dos métodos microbiológicos con medios selectivos: análisis en tubo mediante el método del número más probable (MNP) y el método de sembrado y conteo en placa. Estas técnicas se basan en estándares internacionales aceptados por la OMS para el análisis de agua para consumo humano [49].

El método del número más probable se utiliza para la detección de coliformes totales y se fundamenta en la capacidad de este grupo de bacterias para fermentar lactosa, lo cual genera como producto ácido y gas al incubarlos a 35 °C durante 48 horas en los medios líquidos de lauril de sulfato de sodio y lactosa bilis verde brillante [50]. Por otro lado, el método de sembrado y conteo en placa analiza la cantidad de unidades formadoras de colonia<sup>4</sup> (UFC) presentes en placas de cultivo que contienen medio agar R2A y un inóculo del agua de interés. En el Anexo 8 se describe el principio mediante el cual funcionan estos medios selectivos.

La siguiente metodología corresponde al análisis microbiológico realizado a las muestras de agua.

### **Preparación de medios de cultivo**

- **Caldo lauril sulfato de sodio:** Se suspendieron 71,2 g de medio lauril sulfato de sodio deshidratado (Difco) en 1 litro de agua destilada. Luego, se agitó en placa calefactora hasta obtener un medio homogéneo. Por último, se esterilizó el medio en autoclave durante 15 minutos a 121 °C.
- **Caldo lactosa bilis verde brillante:** Se suspendieron 40 g de medio lactosa bilis verde brillante deshidratado (Difco) en 1 litro de agua destilada. Luego, se disolvió y esterilizó en autoclave durante 15 minutos a 121 °C.
- **Agar R2A:** Se suspendieron 18,2 g de Agar R2A deshidratado (Difco) en 1 litro de agua destilada. Luego, se agitó vigorosamente y se dejó reposar 5 minutos. Posterior a esto, se agitó en placa calefactora y se llevó a su punto de ebullición hasta la obtención de su dilución total. Luego, se distribuyó en frascos Schott Duran<sup>®</sup> y se esterilizó a 121 °C durante 15 minutos.

### **Siembra de la muestra de agua y cultivo**

#### ***Método NMP***

El proceso de detección de coliformes totales mediante el método NMP consta de dos fases: fase presuntiva y confirmativa. Ambas fases se llevan a cabo en tubos de ensayo con campanas de Durham en su interior. La Figura 16 muestra un esquema de la disposición de la campana de Durham en los tubos de ensayo.

---

<sup>4</sup> Una unidad formadora de colonias corresponde a una o más células que crecen hasta formar una única colonia visible.

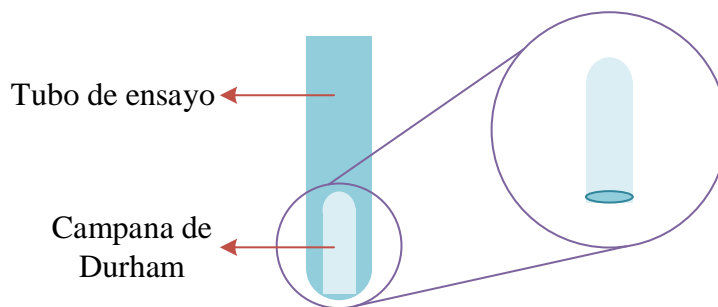


Figura 16. Esquema de la disposición de campana de Durham al interior de los tubos de ensayo

### Prueba presuntiva para coliformes totales

1. En condiciones de esterilidad, se añadieron 10 ml de caldo lauril sulfato de sodio a 5 tubos de ensayo estériles con campana de Durham.
2. Se agitaron los tubos para lograr que las campanas quedaran llenas de medio de cultivo en su interior (sin presencia de aire).
3. Luego, se transfirió 1 ml de inóculo desde el agua a analizar a cada tubo de ensayo.
4. Se agitaron los tubos vigorosamente para homogeneizar la muestra.
5. Posterior a esto, los tubos se incubaron a  $35 \pm 1$  °C y fueron examinados transcurridas 24 horas.

A partir de la examinación visual de los tubos, se determinó la existencia o no de proliferación microbiana en ellos en base a la turbiedad de la solución y la producción de gas al interior de las campanas de Durham (desplazamiento del medio de la campana).

### Prueba confirmativa para coliformes totales

1. En condiciones de esterilidad, se añadieron 10 ml de caldo lactosa bilis verde brillante a 5 tubos de ensayo estériles con campana de Durham.
2. Se agitaron los tubos para lograr que las campanas quedaran llenas de medio de cultivo en su interior (sin presencia de aire).
3. Luego, se transfirió 1 ml de inóculo desde los tubos de ensayos positivos en la fase presuntiva.
4. Se agitaron los tubos vigorosamente para homogeneizar la muestra.
5. Posterior a esto, los tubos se incubaron a  $35 \pm 1$  °C y fueron examinados transcurridas 48 horas.

Al final de la fase confirmativa, se detectó presencia o no de coliformes totales en los tubos en base a al aumento en la turbiedad de las soluciones y la existencia de gas en las campanas de Durham.

La estimación de la densidad microbiana en las muestras de los tubos se realizó mediante el método NMP. La Tabla 4 presenta el procedimiento para estimar la población de bacterias en unidades del número más probable de microorganismos en 100 ml de muestra (NMP/100 ml).

**Tabla 4. Densidad de microorganismos según el método NMP [49]**

Nº de tubos positivos	NMP/100 ml
0	<1,1
1	1,1
2	2,6
3	4,6
4	8,0
5	>8,0

#### ***Método de sembrado y conteo en placa***

Las muestras de agua se analizaron en duplicado con 3 diluciones consecutivas con factor 1:10 para asegurar la exactitud de los resultados. El método de sembrado utilizado en este trabajo fue de diseminación en superficie. Para ello se empleó la siguiente metodología:

1. Se enfrió el medio de agar esterilizado hasta 45 °C.
2. Luego, en condiciones de esterilidad, se vertió el agar en placas de Petri estériles de 90 mm hasta alcanzar una altura de 3 mm de medio en la placa.
3. Se dejó solidificar el medio por 10 minutos.
4. Después, se inocularon 0,5 ml de la muestra a analizar de forma directa sobre el agar sólido y se esparció a toda la superficie del agar mediante movimientos de vaivén y rotación.
5. Las placas con el inóculo se incubaron a 37 °C durante 48 horas.

La presencia o no de microorganismos en las muestras se determinó mediante el conteo de las UFC en las diferentes placas.

## 6. Resultados experimentales

### 6.1. Fabricación del ánodo de bajo costo

#### 6.1.1. Selección de las condiciones de síntesis del catalizador: Tipo de agitación y uso de etilendiamina

Los efectos del tipo de agitación (ultrasónica o magnética) y el uso o no uso de etilendiamina durante la síntesis del catalizador se estudiaron mediante el análisis de las voltametrías cíclicas (CVs) obtenidas para la reacción de evolución de oxígeno (OER) con un ánodo de 4%Pt/C como electrodo de trabajo<sup>5</sup>.

La Figura 17 muestra los resultados obtenidos para los electrodos fabricados utilizando catalizador sintetizado mediante agitación ultrasónica y magnética, sin la adición de etilendiamina.

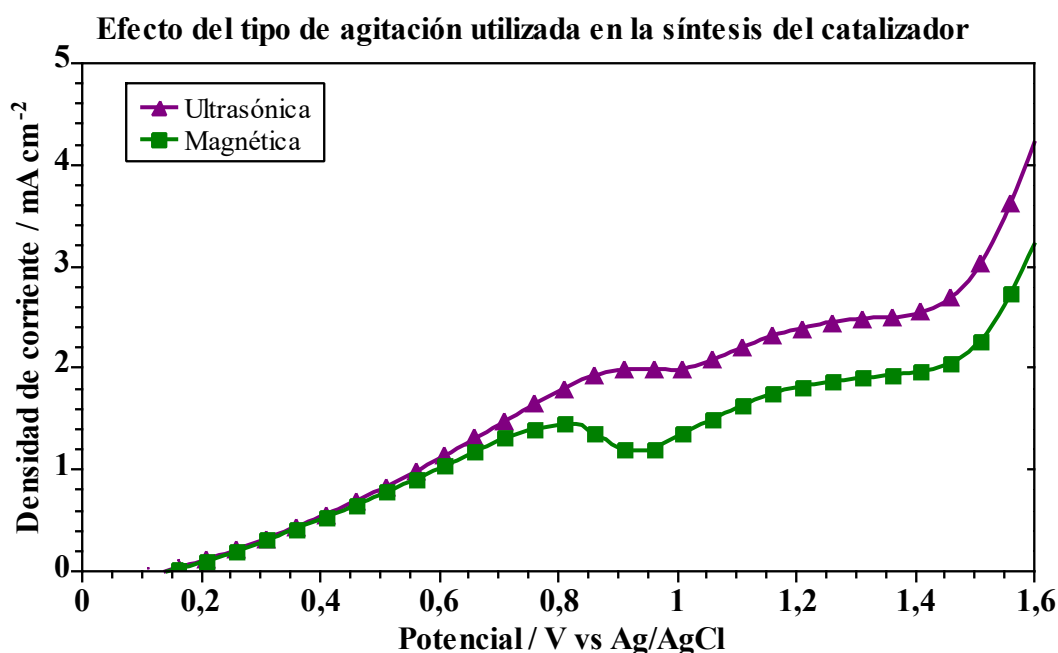


Figura 17. Voltamogramas obtenidos para la OER en electrodos de Pt/C fabricados utilizando el catalizador sintetizado con agitación ultrasónica y magnética (sin etilendiamina)

Considerando que para los electrodos de platino bajo condiciones de evolución de oxígeno (sobre el potencial termodinámico de oxidación del agua) el rango de potencial entre 1,0 y 1,5 V

<sup>5</sup> La elección de esta carga de platino en particular se justifica en las Secciones 6.2 y 6.3.

se asocia al proceso de formación de óxidos de platino previo a la evolución de oxígeno [51], se realizó una comparación de la densidad de corriente promedio obtenida en este rango de potencial por los dos tipos de electrodos. Al comparar el comportamiento de los electrodos, se obtuvo un aumento de un 32,6% en la densidad de corriente promedio al utilizar el catalizador sintetizado con agitación ultrasónica en comparación con los sintetizados con agitación magnética, lo cual puede estar asociado con una mayor cantidad de platino en la superficie de este ánodo y, por lo tanto, con una mayor deposición de platino sobre las partículas de negro de humo durante el proceso de *electroless plating*.

Los efectos de utilizar o no utilizar etilendiamina (EN) durante la síntesis del catalizador (utilizando agitación ultrasónica) se pueden observar en la Figura 18. El uso de EN como agente complejante produjo un aumento de un 24,6% de la densidad de corriente promedio en el rango de potencial asociado al proceso de oxidación del platino, en comparación con el caso sin EN. Este resultado puede atribuirse a la estabilización química de la solución generada por el complejamiento de los iones de platino ( $Pt^{4+}$ ) con EN, lo cual impide su precipitación y, por consiguiente, favorece su reducción en la superficie del negro de humo [14].

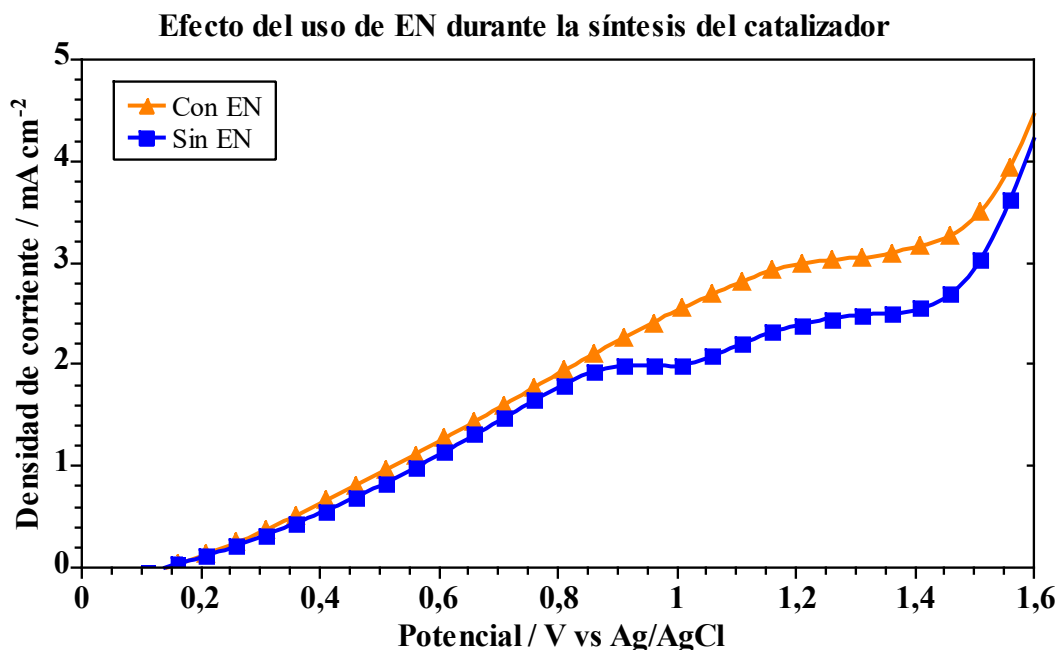


Figura 18. Voltamogramas obtenidos para la OER en electrodos de Pt/C fabricados utilizando el catalizador sintetizado con agitación ultrasónica y con y sin etilendiamina (EN)

## 6.1.2. Caracterización morfológica

La Figura 19 muestra un electrodo fabricado con 4%Pt/C, resultado de la adhesión del catalizador soportado a la malla, su conexión a una estructura de cobre y aislamiento con resina epóxica (de acuerdo a lo indicado en la Sección 5.3).

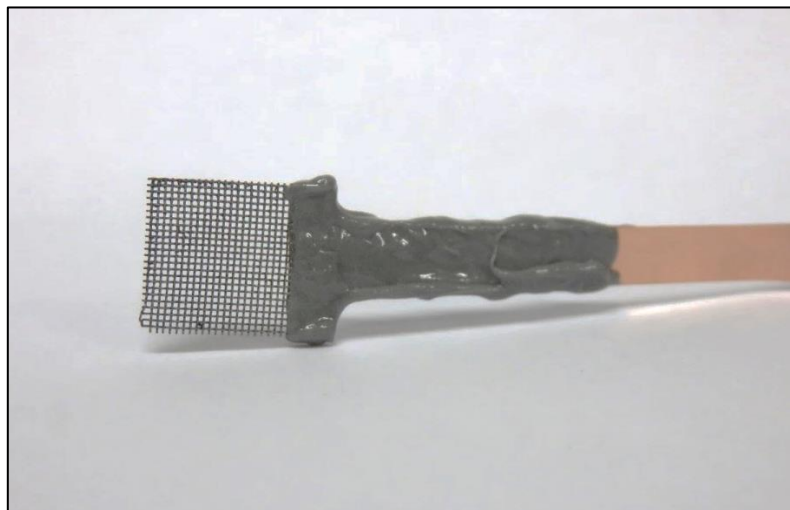


Figura 19. Electrodo fabricado (4%Pt/C)

La Figura 20 muestra las micrografías de *SEM* de la malla de acero inoxidable antes y después del pretratamiento (según la Sección 5.1), y el ánodo con 4%Pt/C fabricado como se indica en la Sección 5.2.

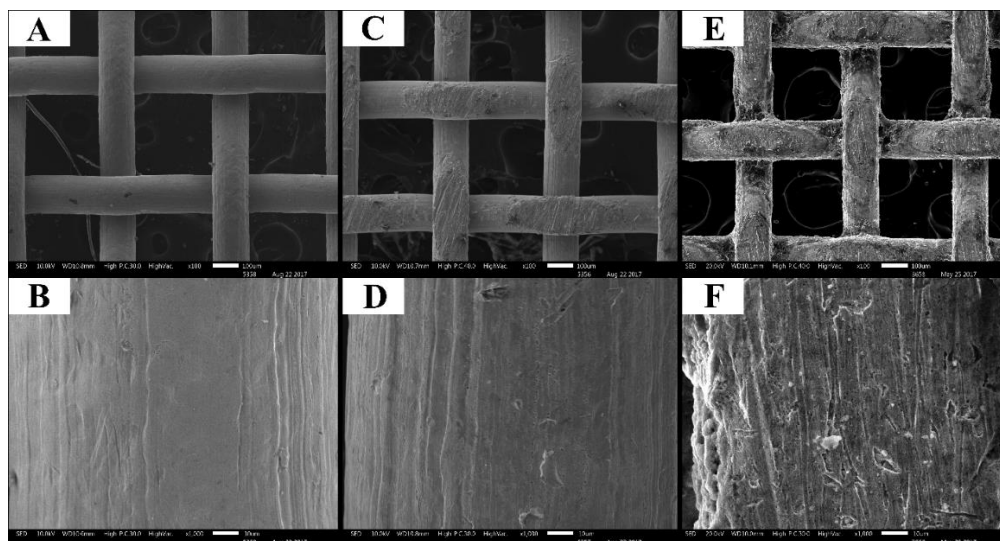


Figura 20. Imágenes de *SEM* de la malla de acero inoxidable: antes del pretratamiento (A y B), después del pretratamiento (C y D), y revestida con el catalizador de 4%Pt/C (E y F)



En la figura anterior se puede observar como la malla de acero inoxidable exhibe una superficie rugosa después del pretratamiento, lo cual se requiere para mejorar la adherencia del catalizador soportado a la superficie de la malla. En cuanto al ánodo fabricado, presenta una capa de negro de humo distribuida de forma homogénea en la superficie de la malla de acero inoxidable. La Tabla 5 muestra los resultados del análisis *EDS* del catalizador sintetizado para diferentes cargas de platino (nominal 1,5, 4 y 10%Pt/C), el cual confirma la presencia de platino en la superficie del catalizador.

Tabla 5. Análisis *EDS* de las muestras de catalizador sintetizado

Carga nominal de Pt (Razón Pt/C)	Análisis <i>EDS</i> (Razón Pt/C)	Rendimiento proceso <i>electroless</i> / %
1,5	0,48	32
4	1,56	39
10	1,83	18,3

El rendimiento del proceso de *electroless plating* presentado en la Tabla 5 es inferior al 50% respecto a la carga nominal de platino presente en el baño (para los tres tipos de catalizador). Lo anterior puede atribuirse a que el proceso se realizó solamente una vez en cada ensayo y, generalmente, para aumentar la carga de catalizador en el sustrato se realizan repeticiones del proceso de *electroless* empleando la solución residual del baño como fuente del catalizador [52]. Se recomienda como trabajo futuro realizar pruebas de rendimiento del proceso de *electroless* analizando la composición elemental del catalizador obtenido a partir de repeticiones del proceso.

## 6.2. Caracterización cinética del ánodo: Efecto de la carga de platino

### 6.2.1. Actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno

Como se mencionó en la Sección 1.2, la reacción de evolución de oxígeno (*OER*) es una de las reacciones que ocurren en el ánodo en una celda electrolítica para la desinfección de agua (las otras reacciones se relacionan con la producción de especies reactivas del cloro, *RCS*, cuyo análisis se realiza en la Sección 6.2.2). Esta reacción es catalizada por los componentes electroactivos del ánodo (como se mencionó en la Sección 3.1.2.3) y, en consecuencia, se espera un aumento en la actividad catalítica para la *OER* al incrementar la carga de platino en los ánodos fabricados.

La Figura 21 presenta los voltamogramas obtenidos para una malla de acero inoxidable (pretratada) y tres ánodos con carga nominal de platino (respecto al negro de humo) de 1,5, 4 y 10%Pt/C. El electrodo compuesto por la malla de acero inoxidable produjo una densidad de corriente promedio de 1,79 mA cm<sup>-2</sup> en el rango de potencial entre 1 y 1,5 V (proceso de oxidación

del platino previo a la evolución de oxígeno). Por otro lado, el electrodo de 1,5%Pt/C presentó un aumento de un 23,5% en la densidad de corriente promedio (medida en el mismo rango de potencial) en comparación con la malla de acero inoxidable, mientras que los electrodos compuestos de 4%Pt/C y 10%Pt/C presentaron un aumento de un 47,5% y 45,8%, respectivamente. Esto da como resultado un aumento de la actividad catalítica para la *OER*, como puede observarse sobre 1,5 V, cuando la cantidad de platino en el catalizador aumenta. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre la actividad catalítica de los electrodos de 4 y 10%Pt/C, lo cual puede ser explicado, en parte, al considerar que la razón real Pt/C (medida mediante *EDS*, Tabla 5) es similar en ambos casos. Por consiguiente, el electrodo de 4%Pt/C parece ser una opción atractiva para la fabricación de celdas electrolíticas para la desinfección de agua (considerando la menor cantidad de platino requerida para su fabricación), dependiendo de su actividad catalítica en la producción de *RCS*.

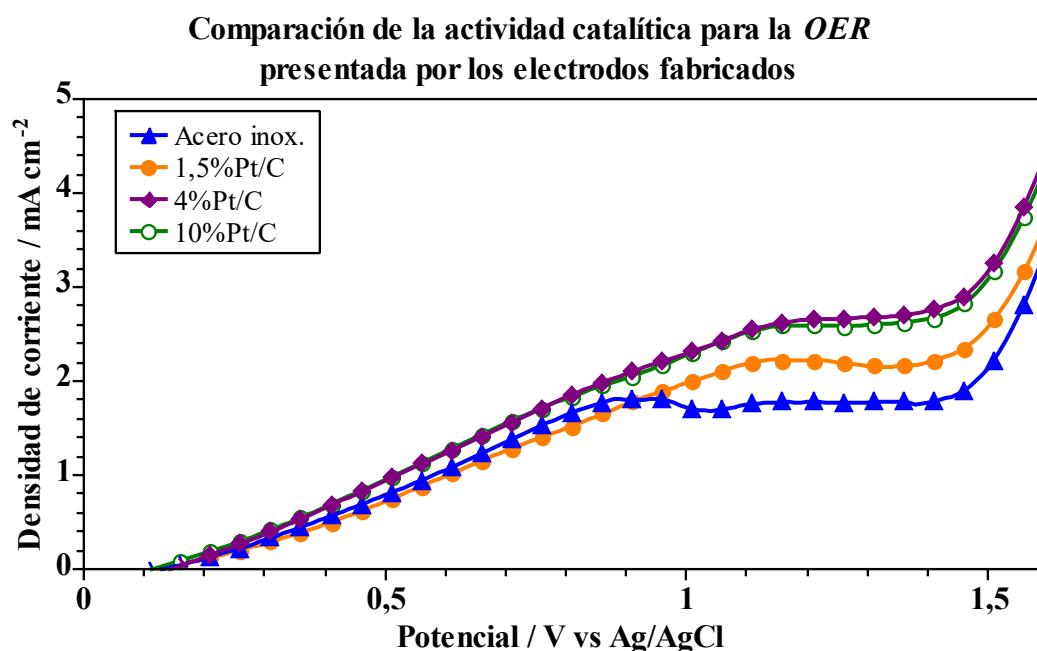


Figura 21. Voltamogramas obtenidos para la *OER* en electrodos de Pt/C fabricados utilizando catalizador con diferentes cargas de platino (%Pt/C)

### 6.2.2. Actividad catalítica para la producción de cloro libre

Durante los experimentos de desinfección se realizaron mediciones de la concentración de cloro libre ( $Cl_2$ ,  $HClO$  y  $ClO^-$ ). Las mediciones se efectuaron mediante el método colorimétrico de DPD (Sección 5.5.1) utilizando una malla de acero inoxidable (pretratada) y tres ánodos con carga nominal de 1,5, 4 y 10%Pt/C.

La Figura 22 presenta los resultados de la producción de cloro libre, incluyendo un experimento control que consistió en la medición de la concentración de cloro libre por parte de un ánodo de 4%Pt/C utilizando como electrolito agua desionizada en reemplazo del agua contaminada. El objetivo de este experimento control fue aislar la formación de otras especies oxidantes en el análisis por DPD (como  $H_2O_{2(ac)}$  y  $O_{3(ac)}$ ), mediante el uso de una solución con una cantidad insignificante de iones cloruro. Con el fin de alcanzar una conductividad similar a la del agua tratada ( $360 \mu S \text{ cm}^{-1}$ ), se agregó  $Na_2SO_4$  a muestras de agua desionizada, sin modificar su contenido de cloruro.

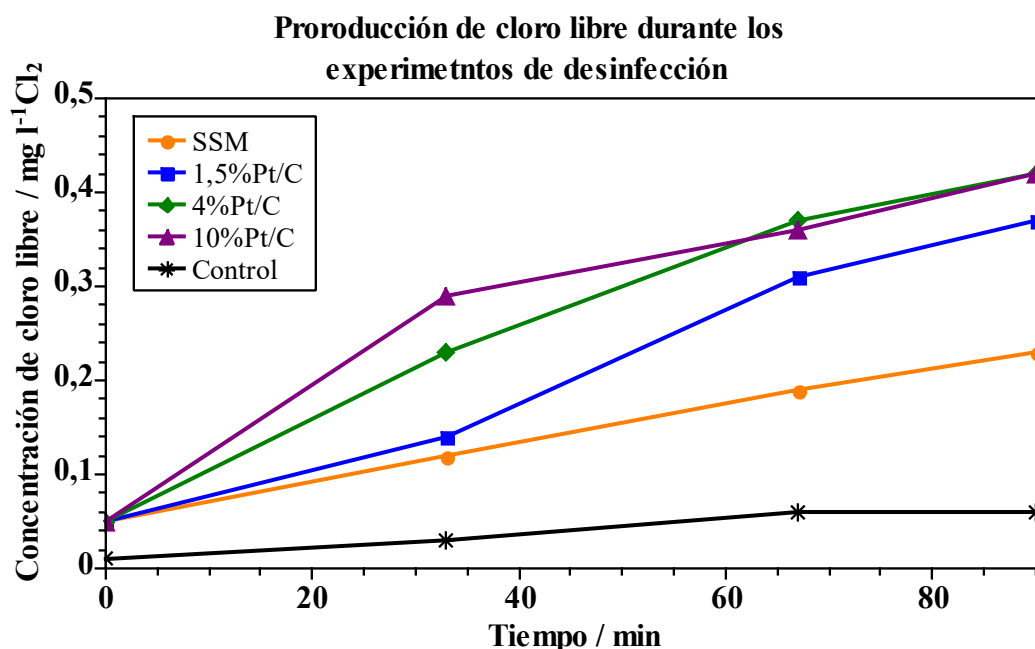


Figura 22. Concentración de cloro libre antes (0 min), durante y después (90 min) de la desinfección electrolítica de agua (expresada como  $\text{mg l}^{-1} \text{Cl}_2$ )

Como se puede observar en la Figura 22, todos los experimentos (utilizando la malla de acero inoxidable y electrodos con 1,5%Pt/C, 4%Pt/C y 10 %Pt/C) presentaron una producción creciente de cloro libre a lo largo del tiempo. Sin embargo, se pueden notar diferencias sustanciales al comparar el comportamiento de la malla de acero inoxidable con los electrodos de 4%Pt/C y 10%Pt/C. Estos resultados son consistentes con la actividad catalítica presentada por estos electrodos en la *OER* (ver Figura 21), lo que confirma que una mayor carga de platino promueve mayores velocidades de reacción. Finalmente, se puede observar que en el experimento control se producen concentraciones de cloro libre insignificantes ( $<0,06 \text{ mg l}^{-1} \text{Cl}_2$ ), lo que evidencia que los análisis de DPD presentados en este trabajo están asociados predominantemente con la formación de especies de cloro oxidado en lugar de  $H_2O_{2(ac)}$  u  $O_{3(ac)}$  ya que, a pesar de que existe producción de estas especies, su concentración es considerablemente baja.

Las concentraciones de cloro libre medidas en estos experimentos son inferiores a las obtenidas con otros procesos de desinfección electrolytica informados en la literatura [11], [53]. Sin embargo, como se discute y detalla en la Sección 6.3, la desinfección del agua se logró y, lo que es importante destacar, los niveles de cloro libre se encuentran dentro de los límites recomendados para el agua potable ( $2 \text{ mg l}^{-1}$  [43], [54]). Además, la mayoría de los procesos de desinfección electroquímica reportados en la literatura requieren la adición de sales como electrolito de soporte, para aumentar la conductividad iónica del agua tratada [11], [26], [53]. Por el contrario, este trabajo no considera la adición de ningún tipo de electrolito de soporte al agua tratada, lo que permite obtener un producto que se puede distribuir directamente para su ingesta.

### **6.3. Desinfección electroquímica de agua de pozo naturalmente contaminada**

#### **6.3.1. Inactivación de microorganismos y consumo energético**

Los experimentos de desinfección se realizaron utilizando ánodos de 1,5, 4 y 10%Pt/C, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 5.5.

Antes de los experimentos de desinfección, el agua a tratar se cultivó para determinar su densidad celular inicial, que resultó ser de aproximadamente  $3,4 \times 10^4 \text{ UFC ml}^{-1}$  ( $> 8 \text{ NMP}/100 \text{ ml}$ ). Los microorganismos se cultivaron en medios de cultivo selectivos y se confirmó la presencia de coliformes totales (que incluyen *Escherichia coli*), *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis*. *S. aureus* y *B. subtilis* son microorganismos Gram positivos que forman una estructura tridimensional de alta resistencia mecánica que es difícil de dañar por los agentes desinfectantes [27], por lo que estas bacterias son un buen modelo para probar la capacidad del proceso de desinfección.

A su vez, se examinó el agua antes de los experimentos de desinfección mediante microscopía óptica. Como se puede ver en la Figura 23, el agua tratada originalmente presentaba *pseudo* colonias de microorganismos en suspensión. De forma complementaria, se obtuvieron micrografías *SEM* de estos microorganismos (antes y después de la desinfección electrolytica) utilizando filtros de difluoruro de polivinilideno (*PVDF* por sus siglas en inglés, *polyvinylidene difluoride*) para retener las células o los materiales celulares contenidos en las muestras de agua analizadas. Como se puede ver en la Figura 24, antes de la desinfección las células bacterianas formaban agregados y mostraban una superficie lisa, mientras que después del proceso de desinfección se observaron daños celulares graves a medida que se dispersaba una gran cantidad de material celular en la superficie de los filtros de *PVDF*. Este daño celular se produce por los efectos combinados del campo eléctrico establecido y la producción de oxidantes durante la desinfección electrolytica, como se detalla en la Sección 3.1.1.

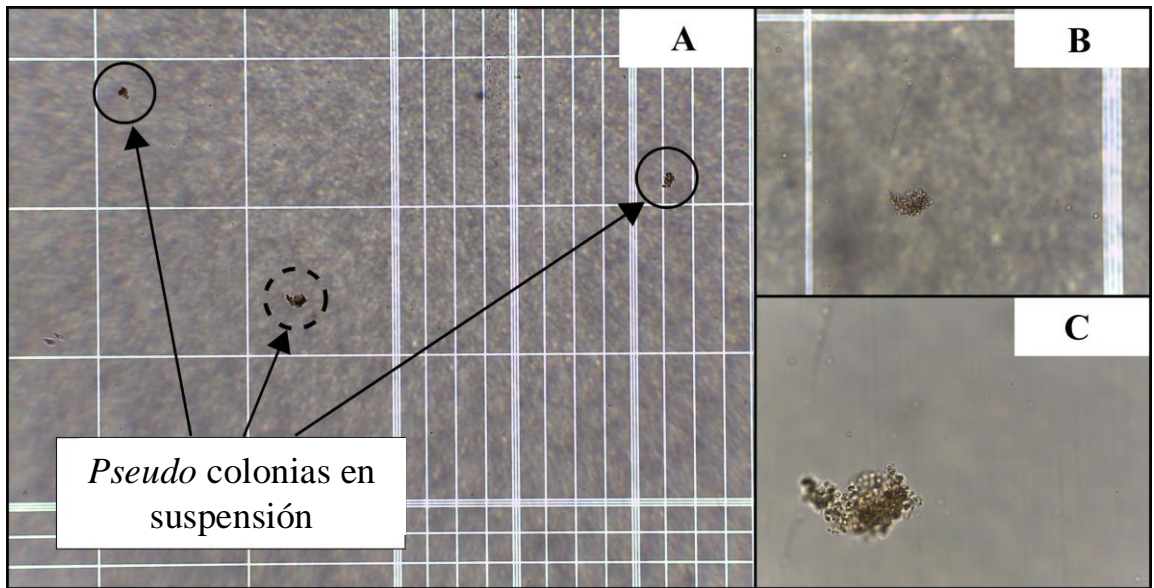


Figura 23. Imágenes de microscopía óptica de muestras de células presentes en el agua tratada: (A) objetivo de 10x, (B) objetivo de 40x y (C) objetivo de 100x (Imágenes (B) y (C) corresponden a la colonia indicada con el círculo discontinuo)

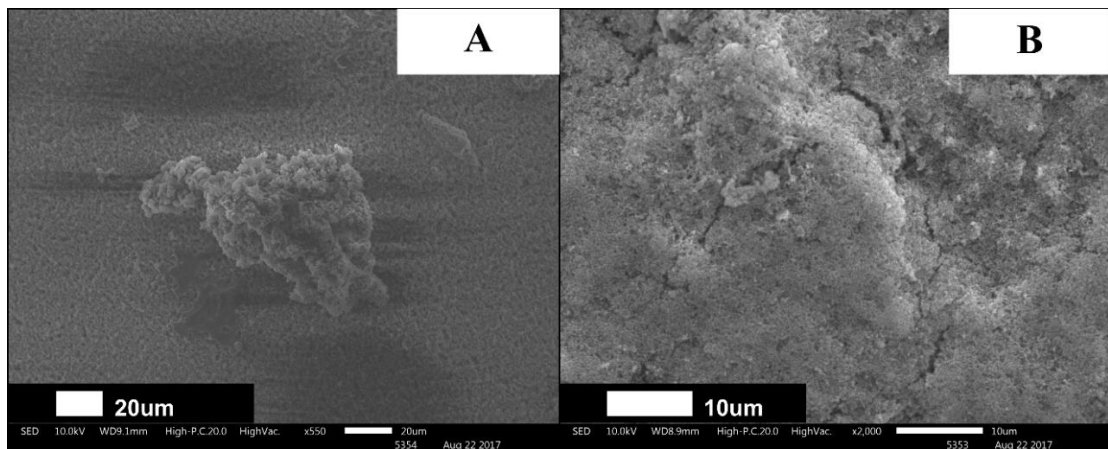


Figura 24. Imágenes de SEM de los microorganismos presentes en las muestras de agua tratada: (A) antes del proceso de desinfección y (B) después del proceso de desinfección

Por otro lado, se determinó la eficacia de la desinfección y el requerimiento energético del proceso utilizando las ecuaciones (6.1) y (6.2), y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6. Como se puede ver en estos resultados, los electrodos que contienen platino presentan una mayor eficacia de desinfección comparados con el electrodo compuesto por solo una malla de acero inoxidable (pretratada), particularmente aquellos que contienen 4 y 10% de este metal noble. Teniendo en cuenta que se obtuvieron niveles de eficacia de desinfección casi idénticos utilizando estos ánodos, el electrodo de 4%Pt/C se considera la mejor opción para la desinfección electroquímica del agua, ya que se necesita una cantidad menor de platino para su fabricación.

$$E_d = \frac{UFC_{t_0} - UFC_{t_f}}{UFC_{t_0}} \quad (6.1)$$

donde  $UFC_{t_0}$  son las unidades formadoras de colonias antes de la desinfección y  $UFC_{t_f}$  son las unidades formadoras de colonias después del proceso de desinfección.

$$Energía(kWh m^{-3}) = \frac{E_{celda} \cdot I \cdot t}{Vol} \quad (6.2)$$

donde  $E_{celda}$  es el potencial de la celda,  $I$  es la corriente eléctrica de la celda,  $t$  es el tiempo de desinfección y  $Vol$  el volumen de agua tratada.

**Tabla 6. Eficacia de desinfección y requerimiento energético del proceso de desinfección electrolítica utilizando diferentes ánodos**

Ánodo	Eficacia de desinfección / %	Requerimiento energético / kWh m <sup>-3</sup>
Acero inoxidable	86,4	0,26
1,5%Pt/C	87,5	0,22
4%Pt/C	98,4	0,23
10%Pt/C	98,5	0,23

Con el propósito de estudiar los efectos de la hidrodinámica durante el proceso de desinfección, se realizaron experimentos con agitación magnética utilizando el ánodo de 4%Pt/C. Como resultado, no se observó crecimiento microbiano en las placas después del análisis del agua tratada (eficacia de desinfección de aproximadamente 99,9%) y no se observó proliferación de microorganismos en los ensayos de tubo mediante el método NMP. El requerimiento de energía eléctrica del proceso fue de 0,20 kWh m<sup>-3</sup> (potencial de celda de aprox. 5 V). Es importante destacar que este requerimiento de energía es sustancialmente menor que el obtenido para dispositivos

electroquímicos similares para la desinfección del agua ( $6,3 \text{ kWh m}^{-3}$ , para el caso de una celda plana en flujo continuo con ánodos de platino [19]), y es comparable a tecnologías alternativas como la desinfección UV ( $0,3 \text{ kWh m}^{-3}$  [55]). Por lo tanto, el sistema electroquímico estudiado en este trabajo parece ser una alternativa prometedora para la desinfección del agua naturalmente contaminada.

A pesar de que el proceso fue capaz de inactivar las bacterias presentes en el agua tratada, es pertinente evaluar el potencial de desinfección de este proceso para otros microorganismos diferentes a las bacterias. En este contexto, el valor CT (producto de la concentración de cloro libre y el tiempo de contacto con el agua que se desinfecta) puede utilizarse para determinar si los niveles de cloro libre producido son lo suficientemente altos como para inactivar otros microorganismos [44]. El valor CT para el proceso de desinfección estudiado se calculó integrando en el tiempo la curva de concentración de cloro libre que se muestra en la Figura 22 para el ánodo 4%Pt/C, dando como resultado  $23,9 \text{ mg min l}^{-1}$ . Se sabe que es necesario un valor CT de  $2 \text{ mg min l}^{-1}$  para una inactivación de virus de 4 log (a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH igual a 7,0) [56], mientras que un valor de CT de  $24 \text{ mg min l}^{-1}$  puede generar una inactivación de 2 log de *Giardia* (protozoo) (a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH igual a 7,0) [56]. En consecuencia, este proceso debería ser capaz de inactivar virus y protozoos junto con las bacterias presentes en el agua.

Un factor importante por considerar en el proceso de desinfección es la estabilidad de los electrodos. En el ánodo, debido a la producción de oxígeno gas a partir de la *OER* el catalizador comienza a desprenderse de la malla de acero a medida que se utiliza en el proceso. La Figura 25 muestra micrografías *SEM* de un ánodo antes de ser utilizado en el proceso de desinfección electroquímica y luego de haber sido utilizado durante diez ciclos de desinfección. En las imágenes se puede observar el desprendimiento parcial del catalizador desde la malla de acero inoxidable. Se recomienda como trabajo a futuro analizar el uso de otros adhesivos para mejorar la estabilidad del ánodo.

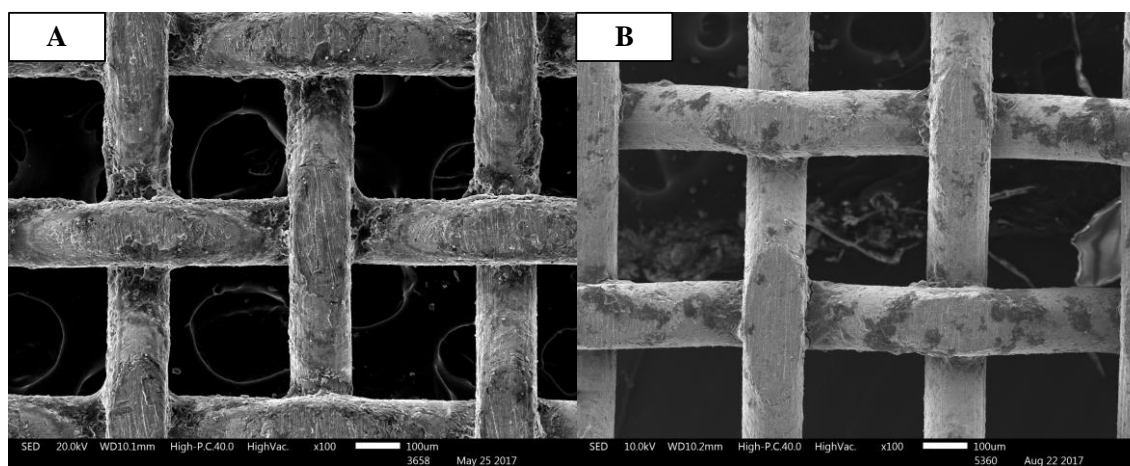


Figura 25. Imágenes de *SEM* de un electrodo 4%Pt/C: (A) antes del proceso de desinfección y (B) después de 10 ciclos de desinfección

Por otra parte, durante los experimentos de desinfección se observó la formación de depósitos calcáreos en la superficie del cátodo. La Figura 26 muestra la fotografía del cátodo luego de 5 ciclos de desinfección de agua, en el cual se pueden observar los depósitos en forma de una capa blanca que opaca el brillo de la malla de acero inoxidable. Distintos métodos han sido reportados en la literatura para la limpieza del cátodo en procesos de desinfección electroquímica, los cuales incluyen métodos con cepillos o paletas de limpieza continua, celdas de doble cámara, pulsos de corriente, ultrasonido y polarización reversa. Los métodos de ultrasonido y polarización reversa son los más utilizados, sin embargo, requieren de la detención del proceso de desinfección mientras se efectúa la limpieza del cátodo. Por el contrario, la utilización de celdas de doble cámara para procesos electroquímicos permite tener control individual sobre los fenómenos que ocurren en el ánodo y el cátodo durante el proceso, permitiendo controlar el pH de la solución presente en la cámara catódica para prevenir la formación de depósitos calcáreos.

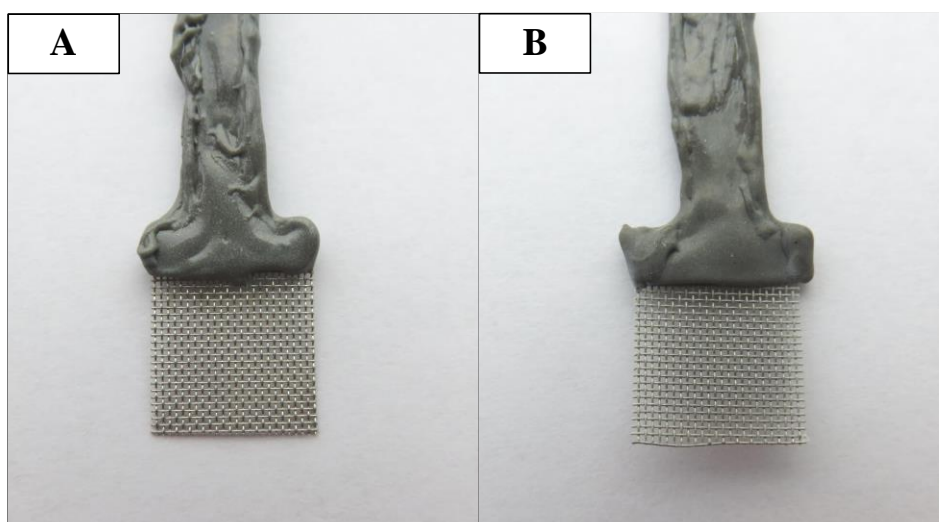
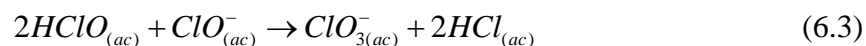


Figura 26. Fotografía del cátodo de acero inoxidable AISI 304: (A) antes de ser utilizado en el proceso de desinfección electrolítica de agua y (B) luego de 5 ciclos de desinfección de agua

### 6.3.2. Análisis teórico de los subproductos de la desinfección

Los subproductos de desinfección son una preocupación creciente en el tratamiento de aguas, particularmente la formación de especies cloradas no deseadas con altos estados de oxidación, como el clorato ( $ClO_{3(ac)}^-$ ). Diferentes mecanismos para la producción de clorato han sido reportados en estudios previos [53], [57]–[60]. De Valera [60] investigó la formación de clorato a partir de  $HClO_{(ac)}$  y  $ClO_{(ac)}^-$  de acuerdo a la siguiente reacción:



, y determinó la velocidad de reacción y la constante de formación de clorato dadas por las ecuaciones (6.4) y (6.5):



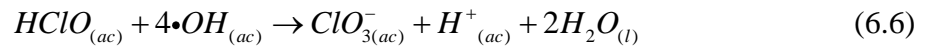
$$\frac{dC_{ClO_3^-}}{dt} = k \cdot C_{ClO^-} \cdot C_{HClO}^2 \quad (6.4)$$

$$k = 0,1733 \cdot e^{0,0889 \cdot T} \quad (6.5)$$

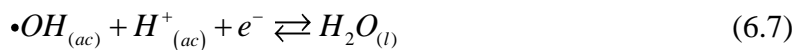
donde  $T$  es la temperatura en  $^{\circ}C$ .

Usando estas ecuaciones en las condiciones de operación experimentales del presente estudio ( $22^{\circ}C$ ,  $pH=7,2$ ), considerando las concentraciones de equilibrio de  $HClO_{(ac)}$  y  $ClO_{(ac)}^-$  determinadas usando el diagrama de distribución de la Figura 10 y la concentración máxima de cloro libre mostrada para el ánodo de 4%Pt/C en la Figura 22, la constante de formación de clorato es de aprox.  $1,23 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , y por lo tanto se produce a una velocidad de reacción máxima de aproximadamente  $9,51 \times 10^{-17} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En base a este resultado, se puede considerar que la tasa de formación de clorato a partir de cloro libre durante este proceso es extremadamente baja y, por lo tanto, su concentración en el agua tratada no representa un riesgo para la salud.

Además de la formación de clorato a partir de cloro libre, algunos autores han sugerido reacciones de formación de clorato mediadas por radicales libres de hidroxilo ( $\bullet OH$ ), como la propuesta por Vacca A. *et al.* [53]:

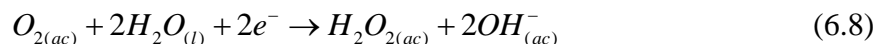


La presencia de  $\bullet OH$  durante la desinfección electroquímica del agua puede atribuirse principalmente a dos factores: el material del ánodo y el potencial aplicado al sistema. En el caso del material del ánodo, se ha reportado que los electrodos compuestos de  $SnO_2$ ,  $PbO_2$  y diamante dopado con boro (*BDD*), conocidos como electrodos no activos, favorecen la formación y difusión de  $\bullet OH$  hacia el seno de la solución. Por el contrario, los electrodos de Pt,  $IrO_2$  y  $RuO_2$ , conocidos como electrodos activos, forman un enlace  $\bullet OH$  en la superficie del ánodo que media la formación de RCS [61], [62]. Por lo tanto, al usar platino como catalizador para la producción de RCS, la formación de clorato mediado por los radicales libres de hidroxilo en agua puede evitarse eficazmente. En el caso del potencial aplicado al sistema, se sabe que la reacción REDOX para la formación de  $\bullet OH$  (reacción (6.7)) tiene uno de los potenciales estándar más altos entre las especies oxidantes ( $E_0 = 2,73 \text{ V vs EHE}$  [63]).



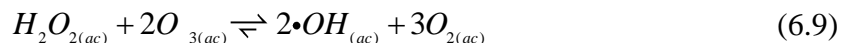
Esto indica que al potencial aplicado de 2,5 V vs Ag / AgCl (igual a 2,70 V vs EHE) utilizado en el presente estudio, no se promueve la formación de radicales libres de hidroxilo en el agua, y consecuentemente la formación de clorato.

Otro aspecto por considerar en relación a los subproductos generados durante los experimentos de desinfección es la formación catódica de peróxido de hidrógeno según la reacción:



en la cual la producción de  $H_2O_{2(ac)}$  se encuentra asociada al oxígeno disuelto presente en el agua.

En celdas de desinfección sin división, esta reacción se ve potenciada por el oxígeno producido en el ánodo (proveniente de la *OER*), el cual puede ser utilizado en la formación de peróxido en el cátodo y aumentar la concentración de este compuesto en el agua tratada. Por otro lado, el  $H_2O_{2(ac)}$  producido en el cátodo pueden reaccionar con las moléculas de ozono ( $O_{3(ac)}$ ) producidas en el cátodo<sup>6</sup> formando radicales  $\bullet OH$  según la reacción [33]:



Se ha reportado que los radicales  $\bullet OH$  formados mediante la ecuación (6.9) podrían tener una vida media más larga que los radicales formados en el ánodo por la reacción (6.7) [33].

Cabe señalar que durante los experimentos de desinfección presentados en la Sección 6.3 se produce  $O_{3(ac)}$  y/o  $H_2O_{2(ac)}$  (su producción fue verificada mediante el experimento control presentado en la Figura 22). Una alternativa que permite el control de este fenómeno es el uso de celdas de doble cámara, de esta manera es posible separar mediante una membrana iónica el electrolito presente en el cátodo del electrolito en el ánodo, no permitiendo que aumente la concentración de radicales  $\bullet OH$  en el agua tratada debido a la producción catódica de  $H_2O_{2(ac)}$ .

### 6.3.3. Desinfección residual

Para determinar si la concentración residual de cloro libre permanece en los niveles requeridos para la desinfección del agua después del proceso electroquímico, se midió la concentración de cloro libre durante tres horas (cada 10 minutos durante 1 hora, y después de 2 y 3 horas) inmediatamente después de un experimento de desinfección utilizando el ánodo 4%Pt/C.

---

<sup>6</sup> Formación de ozono mediante la reacción:  $O_{3(ac)} + 2H_{(ac)}^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_{2(ac)} + H_2O_{(l)}$ ,  $E_0 = 2,076$  V vs EHE [6].

Como se puede observar la Figura 27, el agua tratada presenta una concentración residual de aproximadamente  $0,3 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}_2$  después de su desinfección electroquímica. Este resultado sugiere que el mecanismo de desinfección se basa en la generación de oxidantes de larga vida media (como hipoclorito y ácido hipocloroso) en lugar de oxidantes de corta vida media (como radicales hidroxilo), lo cual concuerda con lo discutido en la Sección 6.3.2.

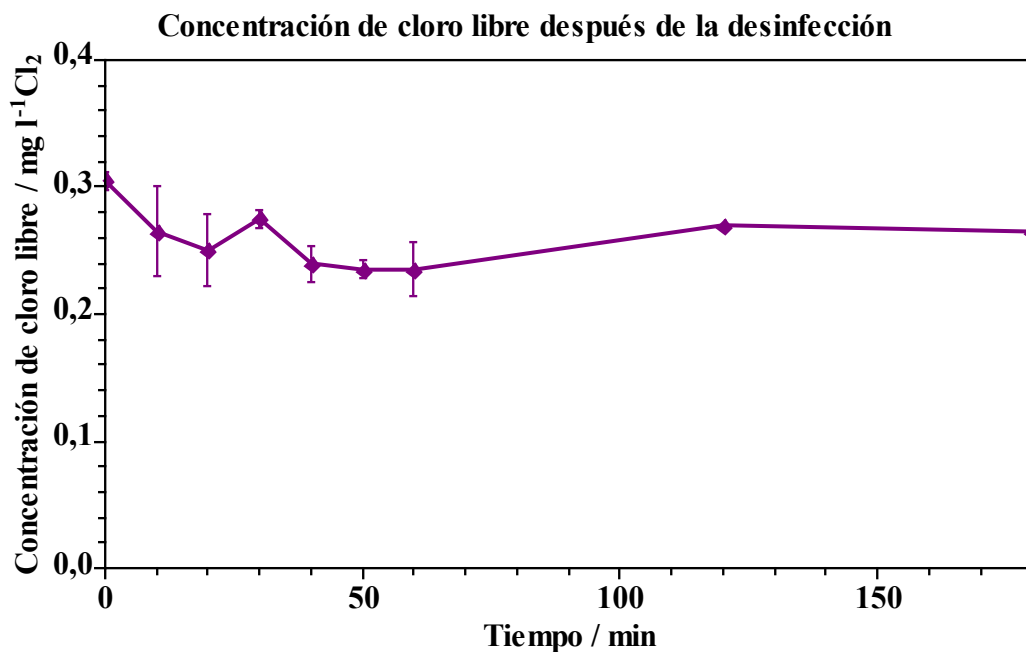


Figura 27. Concentración residual de cloro libre en agua tratada después del proceso de desinfección electroquímica

La desinfección residual es esencial para inhibir la actividad microbiana durante la manipulación y el transporte del agua tratada. En este contexto, la OMS recomienda una concentración residual de cloro entre  $0,2$  y  $0,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}_2$  para agua potable [54]. En consecuencia, dado que la celda electrolítica estudiada en este trabajo produce una concentración residual de cloro libre de aproximadamente  $0,26 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}_2$  (valor de estado estacionario observado en la Figura 27), se puede decir que la concentración de cloro residual en el agua producida se encuentra dentro los límites recomendados para la salud y el bienestar humano.

## **7. Diseño de un dispositivo para la desinfección electrolítica de agua**

En base a los resultados obtenidos durante la fase experimental se diseñó un dispositivo para la desinfección electrolítica de agua que utiliza el ánodo fabricado, el cual se encuentra acoplado a un sistema de energía solar fotovoltaica. Este diseño fue representado como un modelo 3D del dispositivo en el software AutoCAD®.

El dispositivo diseñado tiene como función la producción de agua potable a partir de agua subterránea mediante un proceso de desinfección electrolítica. El público objetivo (usuario) para el cual se diseña esta tecnología son las personas que viven en zonas rurales de difícil acceso, en las cuales no existe suministro de agua potable o solo existe mediante camiones cisterna. Este dispositivo considera además, como complemento, la incorporación de una lámpara led para proveer iluminación y un puerto de carga USB como una fuente de energía para la carga de un teléfono móvil, con el fin de aprovechar adecuadamente la energía eléctrica suplida por el panel solar asociado.

El diseño del dispositivo consideró las siguientes etapas, las cuales corresponden a la construcción del modelo 3D en Autocad:

1. Construcción de un diagrama de bloques del proceso, desde el ingreso del agua contaminada al dispositivo hasta la entrega del agua desinfectada al usuario.
2. Determinación de un caso base de agua a tratar diariamente.
3. Escalamiento de la celda electroquímica de laboratorio.
4. Construcción de un diagrama de control automático del equipo.
5. Diseño de sistema de control automático con Arduino®.
6. Determinación de componentes del dispositivo y su función en el proceso.
7. Dimensionamiento de panel solar y batería necesaria para el funcionamiento del equipo.
8. Diseño de un modelo 3D del dispositivo en AutoCAD®.

### **7.1. Diagrama de bloques del proceso**

Se construyó un diagrama de bloques del funcionamiento básico del equipo de desinfección, el cual representa el proceso desde el ingreso del agua contaminada al dispositivo hasta la entrega del agua desinfectada al usuario. La Figura 28 muestra el diagrama de bloques construido.

El proceso comienza con el ingreso del agua contaminada al equipo, la cual es filtrada para remover los sólidos que ésta pueda contener<sup>7</sup> y es almacenada en un tanque. Luego, el agua ingresa a la celda de desinfección, en la cual ocurre la inactivación de los microorganismos. Una vez completado el proceso de desinfección, el agua tratada pasa a un tanque de almacenamiento desde el cual el usuario puede extraerla para su consumo.

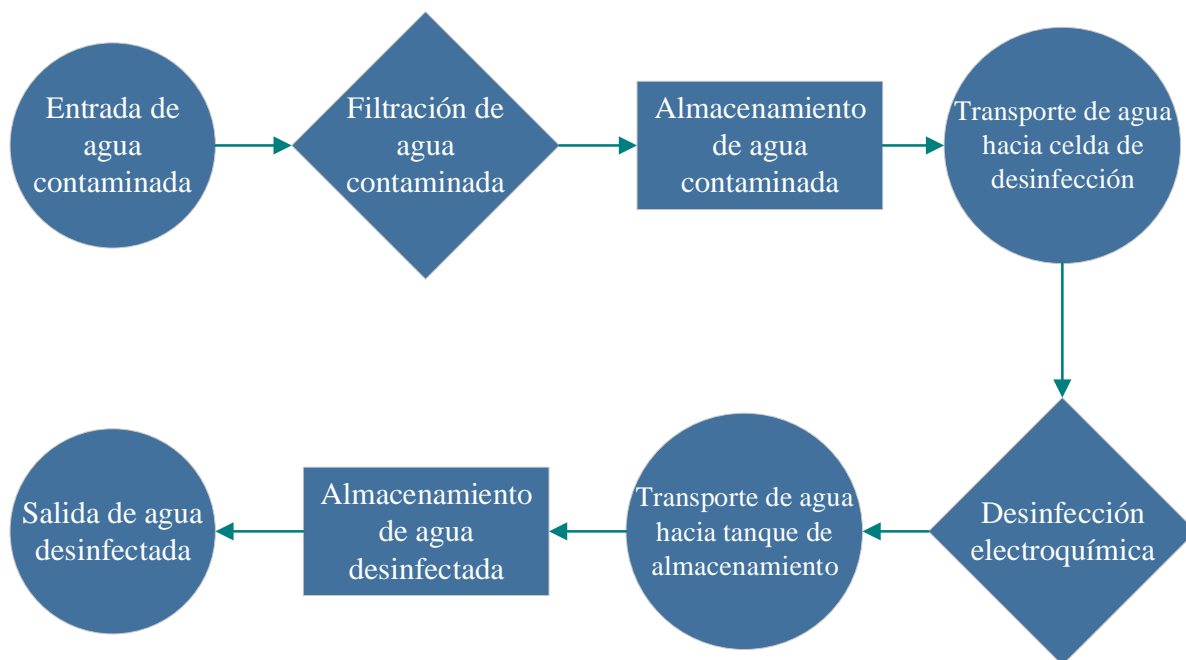


Figura 28. Diagrama de bloques del funcionamiento del dispositivo de desinfección electroquímica

## 7.2. Caso base

El diseño del dispositivo considera un caso base determinado por la cantidad de agua que se debe tratar diariamente. Dado que el fin del proyecto es proporcionar una alternativa de desinfección capaz de operar a pequeña escala (con un suministro eléctrico proveniente de energías renovables), se establece como caso base el tratamiento de agua para su consumo por parte de un hogar chileno.

El censo correspondiente al año 2012 indica que en Chile los hogares están compuesto por 3,28 personas en promedio [64]. Para efectos de este trabajo se considera un grupo familiar compuesto por un padre (hombre adulto), una madre (mujer adulta) y 2 niños (10 años). Por otro

<sup>7</sup> Los parámetros químicos del agua utilizada en las pruebas de laboratorio se encontraban dentro de los límites establecidos por la Norma Chilena de Agua Potable, incluyendo una turbiedad inferior a 2 UNT y una concentración de sólidos disueltos inferior a 1.500 mg l<sup>-1</sup>[42].

lado, la Organización Mundial de la Salud, establece como recomendación para la ingesta de agua los valores presentados en la Tabla 7.

**Tabla 7. Recomendación de la OMS para la ingesta diaria de agua [65]**

Persona	Consumo / litros
Hombre adulto	2
Mujer adulta	1,4
Niño (10 años)	1

Tomando en cuenta lo anterior, se establece como caso base la producción diaria de 5,4 litros de agua.

### **7.3. Escalamiento de celda de laboratorio**

Para lograr el tratamiento diario de agua contaminada presentado en el caso base, el diseño del dispositivo de desinfección requiere un escalamiento de la celda electroquímica utilizada durante la fase experimental. El escalamiento de un reactor electroquímico considera el cumplimiento de ciertos parámetros para que su funcionamiento sea análogo al de la celda de laboratorio. En el escalamiento del reactor del dispositivo de desinfección se tomaron en consideración los siguientes parámetros [66].

#### *Semejanza geométrica*

La semejanza geométrica se logra estableciendo relaciones y proporciones entre las longitudes características de los reactores. Sin embargo, en el caso de los reactores electroquímicos este criterio posee una limitante: el aumento de la distancia entre los electrodos aumenta la caída de potencial en la celda y, por ende, aumenta el requerimiento energético del reactor. Considerando lo anterior, se calculó la siguiente proporción entre el área geométrica de los electrodos y el volumen de agua a tratar, empleando una separación de 2 cm entre los electrodos y un volumen de 50 ml de agua tratada (valores utilizados en los ensayos de laboratorio):

$$G = \frac{Area_{electrodos}}{Volumen_{agua}} = \frac{2cm^2}{50ml} \quad (7.1)$$

es decir, 0,04 cm<sup>2</sup> de área geométrica de los electrodos por cada ml de agua a tratar.

Además de la razón definida en la expresión anterior, se consideró el uso de una celda con proporciones geométricas idénticas a las de la celda de laboratorio. De esta forma, se aumentó el volumen de la celda manteniendo las relaciones entre la altura y los radios de ésta como se muestra en la Figura 29.

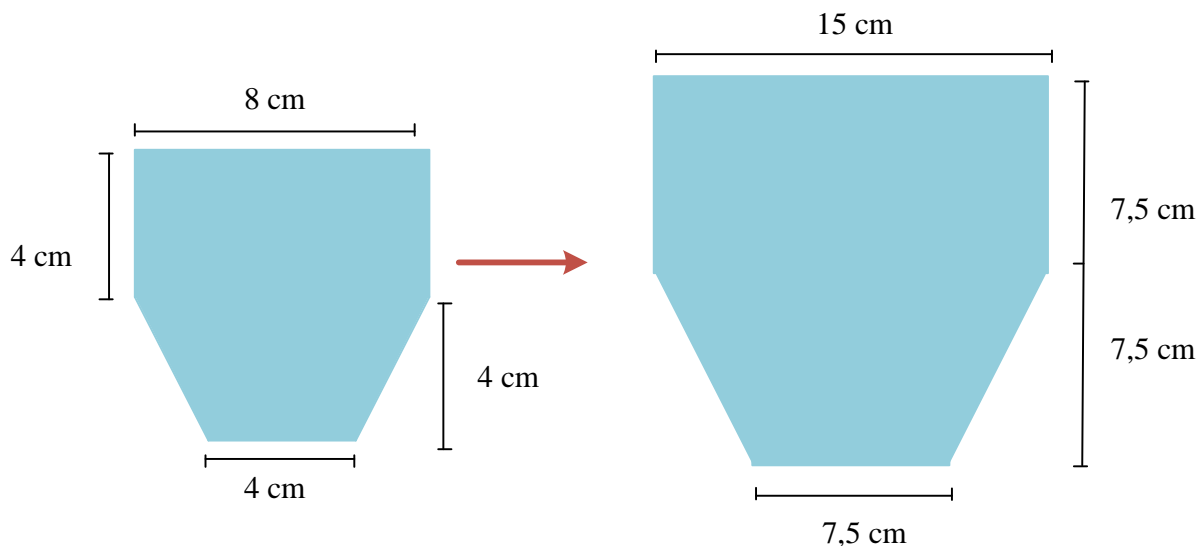


Figura 29. Semejanza de proporciones geométricas en el escalamiento de la celda electroquímica

El volumen del reactor diseñado permite el tratamiento de 1,5 l de agua contaminada por *batch*. Para que se cumpla la expresión (7.1), el área geométrica de los electrodos que se utilizan en el proceso de desinfección debe ser igual a  $60 \text{ cm}^2$ .

### *Semejanza cinemática*

La semejanza cinemática se relaciona con las velocidades de flujo del electrolito en el sistema (flujo del agua a tratar). En el caso de este trabajo se opera en modalidad *batch*, por lo que esta semejanza se cumple al establecer un proceso con la misma duración que los experimentos realizados a escala de laboratorio (90 minutos) y una agitación del electrolito similar a la utilizada durante los ensayos de laboratorio. Considerando lo anterior, se establece el uso de agitación mediante recirculación del agua tratada en base a los reactores electroquímicos reportados en la literatura [10], [24], [25].

### *Semejanza térmica*

La semejanza térmica implica utilizar las mismas diferencias de temperaturas empleadas en los experimentos de laboratorio. En el caso del reactor en estudio los experimentos de laboratorio se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), por lo que para lograr semejanza térmica se debe operar a una temperatura similar. Lo anterior, limita la operación del dispositivo durante los meses

de invierno. Sin embargo, se deben realizar estudios del efecto de la temperatura en la producción de agentes desinfectantes y la inactivación de microorganismos para analizar la sensibilidad del proceso a la temperatura de operación, teniendo en consideración la posible incorporación de un sistema de calefacción al dispositivo.

### *Semejanza eléctrica*

Esta semejanza es el criterio de escalamiento más relevante en reactores electroquímicos. La semejanza eléctrica existe entre dos reactores cuando los potenciales de electrodo y densidades de corriente correspondientes mantienen una relación constante. Un factor comúnmente empleado para cuantificar este efecto es el número de Wagner ( $Wa$ ), el cual se define como:

$$Wa = \left( \frac{k}{L} \right) \left( \frac{dV}{dj} \right) \quad (7.2)$$

donde  $k$  es la conductividad del electrolito,  $L$  es el largo característico (distancia entre electrodos),  $V$  el potencial eléctrico y  $j$  la densidad de corriente.

Para lograr la semejanza eléctrica, el número de Wagner en los dos reactores debe tener el mismo valor en todos los puntos a comparar. En el caso del reactor de interés, asumiendo que la curva  $dV/dj$  se mantiene constante al efectuar el escalamiento, como la conductividad del agua a tratar es igual en ambos reactores, el número de Wagner nos indica que la distancia entre los electrodos debe mantenerse constante (el mismo valor empleado en los experimentos de laboratorio) para que exista semejanza eléctrica. Además, el potencial que se debe aplicar entre los electrodos debe ser igual al potencial de celda medido durante los experimentos de desinfección (aproximadamente 5 V).

Finalmente, en base a todos los criterios de diseño anteriores, se diseñó un reactor electroquímico de 1,5 litros de capacidad, el cual posee electrodos de 60 cm<sup>2</sup> de área geométrica (mallas de 6 × 5 cm) separados por una distancia de 2 cm. El reactor debe operar a una temperatura cercana a 22 ± 1 °C y durante el proceso de desinfección se debe mantener una diferencia de potencial de 5 V entre los electrodos.

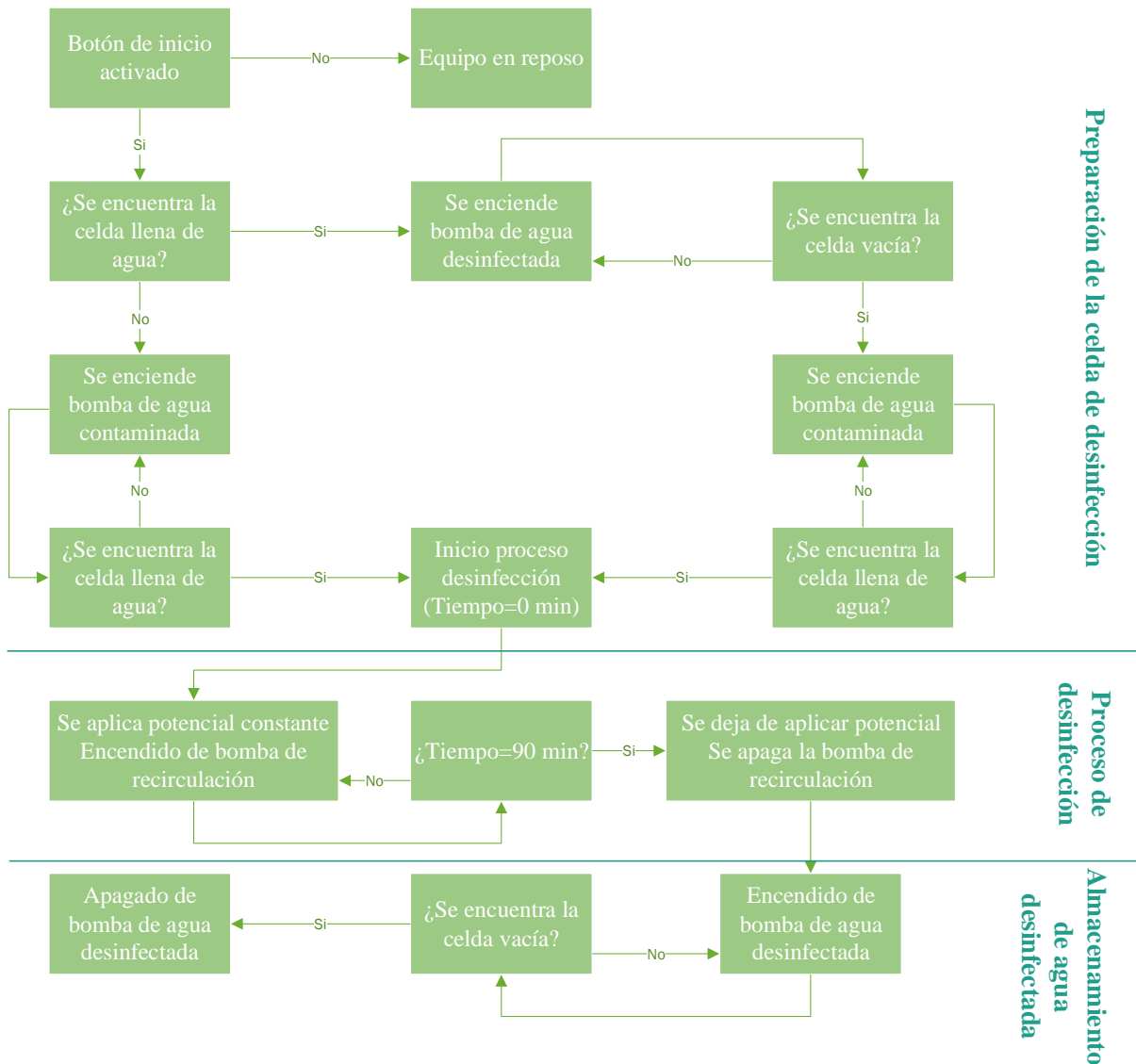
## **7.4. Control automático del dispositivo**

Con el objetivo de facilitar la operación del dispositivo por parte de los usuarios, se propone un sistema de control automático para el dispositivo regulado por una placa Arduino®.



**Diagrama**

El diagrama de la Figura 30 es una representación visual del flujo de información y las respuestas necesarias para la implementación del sistema de control automático. En el diagrama, se establece como situación inicial el dispositivo apagado, el cual puede estar vacío o contener agua al interior de la celda de desinfección.



**Figura 30. Diagrama de control automático para el dispositivo de desinfección electroquímica**

## *Componentes*

Para lograr ejercer el control automático del dispositivo, es necesario implementar un circuito de control conectado al sistema Arduino®. A continuación se listan los componentes necesarios para el circuito de control junto con una breve descripción de su funcionamiento.

**Arduino:** es una placa electrónica con un microcontrolador que permite la recepción de señales desde una variedad de sensores y la generación de respuestas en función de estas señales. El microcontrolador de la placa puede programarse utilizando el lenguaje *Arduino Programming Language* (basado en *Wiring*) [67].

**Regulador de voltaje:** es un componente eléctrico diseñado para transformar y mantener un voltaje constante (DC). De esta forma, el regulador de voltaje es capaz de convertir un voltaje de 12 V a 3, 5, 6, 8 o 15 V [68]. En este trabajo se considera el uso de un regulador de voltaje 7805, el cual convierte un voltaje de entrada de 12 V a 5 V.

**Resistencia:** es un componente que ofrece resistencia al paso de la corriente eléctrica. Según su valor de resistencia, ésta será más o menos permisiva al paso de corriente [68]. En este trabajo se considera el uso de resistencias de dos terminales de 220  $\Omega$  para proteger la placa Arduino de posibles sobrecargas del sistema.

**Transistor:** un transistor es un dispositivo electrónico basado en semiconductores, típicamente de silicio o germanio, que permite entregar una señal de salida en función de una señal de entrada [68]. En este trabajo se utilizan transistores de unión bipolar del tipo NPN, los cuales reciben las señales desde la placa Arduino y envían señales respuesta a los relés.

**Relé:** es un dispositivo electromagnético que permite accionar uno o varios circuitos anexos mediante un mecanismo compuesto de una bobina y un electroimán. El mecanismo mediante el cual se acciona el o los circuitos anexos se basa en la recepción de una señal, la cual llega a la bobina y genera un campo magnético que provoca que los contactos del circuito anexo hagan conexión [68]. En este trabajo se considera la implementación de circuitos normalmente cerrados, los cuales al excitarse el relé se abren, permitiendo el paso de la corriente y la consecuente activación de los componentes electrónicos acoplados a dichos circuitos.

**Pulsador (Botón de encendido):** los pulsadores son componentes que, a voluntad del usuario, permiten o no el paso de corriente [68]. En este trabajo se considera el uso de un interruptor de dos terminales sin polaridad, el cual permite el paso de corriente mientras está presionado.

**Sensor de nivel:** es un dispositivo capaz de detectar el nivel de líquido dentro de un tanque. El sensor al estar en contacto con el agua permite el paso de corriente y envía una señal a una placa de control. En este trabajo se utiliza un sensor superior y otro inferior en la celda electroquímica, los cuales envían las señales a la placa Arduino [69].

### *Circuito*

Utilizando los componentes descritos anteriormente, se diseñó una propuesta para el sistema de control automático del dispositivo de desinfección cuyo circuito se presenta en la Figura 31. El sistema contempla la utilización de dos sensores de nivel de líquido para poder medir el nivel de agua en la celda electroquímica y mecanismos para accionar de forma automática la bomba de agua contaminada, bomba de agua desinfectada, bomba de recirculación y la celda de desinfección. Además, se programó un código para su implementación en la placa Arduino. En el Anexo 9 se encuentra una propuesta de código en Arduino para la implementación del sistema de control automático en el dispositivo utilizando el circuito de la Figura 31.

## **7.5. Componentes del dispositivo**

La selección de los componentes del dispositivo se realizó tomando en cuenta el diagrama del proceso presentado en la Figura 28, el circuito del sistema de control automático (Figura 31) y el acoplamiento del dispositivo a un sistema de energía solar fotovoltaico. La

Tabla 8 detalla los componentes necesarios para el funcionamiento del dispositivo junto con una breve descripción de su función.

Es importante mencionar que el dispositivo se diseña en base a los resultados de la fase experimental, en consecuencia, su aplicación se restringe a aguas que cumplan con los parámetros fisicoquímicos establecidos por la norma chilena de agua potable [43]. Cualquier otra aplicación para la cual se utilice el dispositivo, no garantiza la obtención de agua con una calidad adecuada para el consumo humano, por lo tanto, su consumo puede producir enfermedades o problemas de salud.

En cuanto a la disposición de los componentes en la celda de desinfección, el reactor electroquímico del dispositivo se diseñó con la misma distribución que la celda de laboratorio, es decir, los dos electrodos se disponen en forma paralela, extendiéndose desde la parte superior del reactor. La agitación del agua tratada se realiza mediante una bomba de recirculación peristáltica. Por otra parte, los tanques de almacenamiento de agua contaminada y agua desinfectada se diseñaron con una capacidad de 2,5 l. En el Anexo 10 se encuentra información adicional sobre las dimensiones de los diferentes componentes del dispositivo.

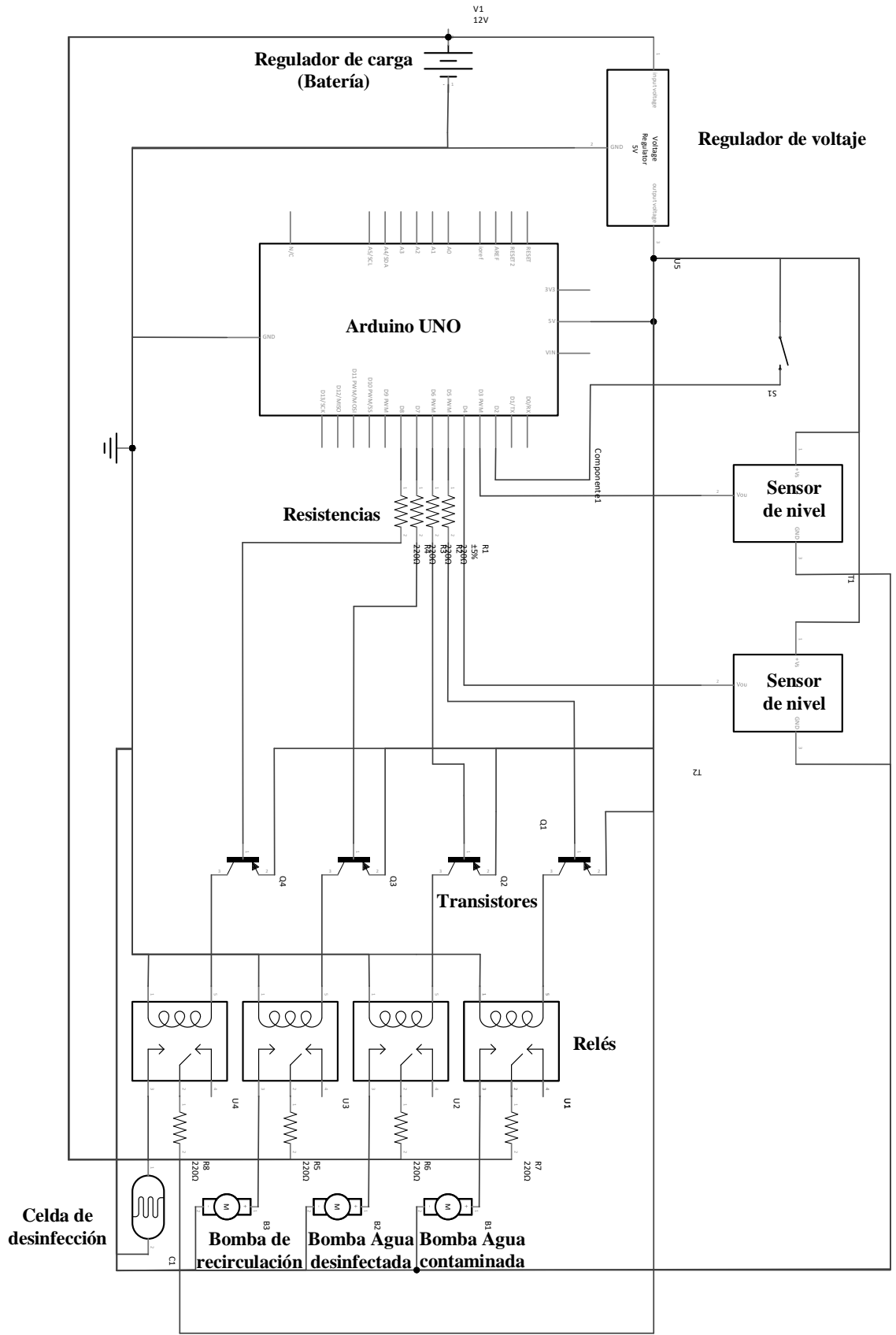


Figura 31. Circuito del sistema de control automático para el dispositivo de desinfección electroquímica

**Tabla 8. Componentes del dispositivo de desinfección electroquímica**

Componente	Función
Panel Fotovoltaico (20 W)	Generar electricidad a partir de la luz que incide sobre las células del panel para suministrar energía al dispositivo
Batería 12 V	Almacenar la energía producida por el panel fotovoltaico
Regulador de carga	Regular la carga de la batería con la corriente proveniente del panel y su descarga debido al funcionamiento del equipo
Regulador de Voltaje 5 V	Convertir el voltaje de la batería (12 V) a 5 V para el funcionamiento de la celda y el sistema de control automático
Arduino UNO	Ejercer el control automático del equipo
Botón encendido	Dar comienzo al proceso de desinfección de agua
Sensores de nivel	Detectar cuando la celda de desinfección se encuentra llena de agua o vacía
Resistencias eléctricas	Proteger al equipo Arduino de sobrecargas eléctricas
Transistores	Efectuar señales de respuesta ante señales provenientes de la placa Arduino (en el sistema de control automático)
Relés 5 V	Efectuar respuestas ante señales provenientes de los transistores
Bomba de agua contaminada	Bombear agua desde el tanque de almacenamiento de agua contaminada hacia la celda de desinfección electroquímica
Bomba de agua desinfectada	Bombear agua desde la celda electroquímica hacia el estanque de agua desinfectada
Válvula de salida de agua desinfectada	Válvula para la extracción de agua desinfectada desde el dispositivo
Puerto de carga USB	Entregar la opción de carga de un teléfono móvil
Ampolleta led 3 W	Proveer luz para iluminar una habitación con la ampolleta led
Bomba de recirculación	Producir agitación del agua en la celda de desinfección mediante la recirculación de ésta

## 7.6. Dimensionamiento de panel fotovoltaico y batería

Dado que el dispositivo se plantea para ser utilizado en zonas aisladas, este se diseña acoplado a un sistema de energía fotovoltaica. El dimensionamiento del panel y la batería del sistema requiere el cálculo de la potencia eléctrica consumida por los diferentes componentes del dispositivo, los cuales se presentan a continuación.

### *Consumo eléctrico de la celda de desinfección*

La potencia requerida por la celda de desinfección electroquímica se calcula en base al tratamiento diario de 5,4 litros de agua utilizando la ecuación de potencia [70]:

$$P[whd] = I_{op} \cdot V_{op} \cdot t_{operación} \quad (7.3)$$

donde  $I_{op}$  es la corriente eléctrica de operación en A,  $V_{op}$  el voltaje de operación en V y  $t_{operación}$  el tiempo diario de operación en horas.

Tomando en cuenta que se trata de un proceso *batch* en el cual se tratan 1,5 l de agua en 90 minutos, para tratar 5,4 l diarios (caso base) es necesario realizar 4 procesos *batch* (6 litros), es decir, 6 horas de operación diaria y utilizando la corriente promedio medida durante los experimentos de desinfección con el ánodo de 4%Pt/C (Sección 6.3), la potencia requerida se puede expresar como:

$$Energía_{celda} = 2,06 \cdot 10^{-3} A \cdot 5V \cdot 6horas \cdot día^{-1} \quad (7.4)$$

$$Energía_{celda} = 0,06Whd \quad (7.5)$$

### *Consumo eléctrico de los componentes eléctricos del equipo*

Por otra parte, existen consumos derivados de los demás componentes del equipo, los cuales se encuentran especificados por los fabricantes y se listan en la Tabla 9.

**Tabla 9. Consumo eléctrico de los componentes del dispositivo de desinfección electroquímica**

Componente	Potencia / Wh	Consumo diario / Whd	Referencia
Celda de desinfección	0,01	0,06	Calculado en ecuaciones (7.4) y (7.5)
Regulador de carga	0,10	0,60	[71]
Arduino UNO	0,23	1,38	[72]
Bomba de agua contaminada	0,40	2,40	[69]
Bomba de agua desinfectada	0,40	2,40	[69]
Bomba de recirculación	3,60	21,60	[69]
Ampolleta led 3W	3,00	12,00	—
USB carga		11,10	—
<b>Total</b>		<b>51,48</b>	

En la Tabla 9, el consumo de la ampolleta led fue calculado para 4 horas de encendido y el consumo del puerto de carga USB se calculó para una batería de 3.000 mAh. En el Anexo 11 se detallan los cálculos de consumo antes mencionados.

El consumo de energía total del sistema se ve afectado por fallas en las conexiones eléctricas y el cableado, por lo cual se suele emplear un factor de seguridad [73]. En el caso del dispositivo se consideró un 10% como factor de seguridad, por lo cual el consumo energético total de los componentes del dispositivo es:

$$\text{Consumo} = 51,48kWh \cdot 1,1 = 56,63Whd \quad (7.6)$$

### **Panel fotovoltaico**

La energía generada por un panel solar durante el día ( $Energía_{panel}$ ) puede ser calculada mediante la siguiente expresión [74]:

$$Energía_{panel} = I_{panel} \cdot V_{panel} \cdot HSP \cdot 0,9 \quad (7.7)$$

donde  $I_{panel}$  es la corriente eléctrica máxima generada por el panel,  $V_{panel}$  es la tensión máxima del panel,  $HSP$  son las horas de sol pico durante el día y 0,9 corresponde a un coeficiente de rendimiento del panel.

Para efectos de este trabajo, se establece que el dispositivo será utilizado en la Región de la Araucanía, Chile, dado que es el lugar de procedencia del agua naturalmente contaminada que se utilizó en la fase experimental. A su vez, se consideraron los datos de horas de luz solar de la ciudad de Temuco como referencia para el cálculo de las *HSP*, las cuales fueron consideradas iguales a su valor durante los meses de invierno (junio, julio y agosto) ya que en estos meses es cuando presentan su menor valor, el cual es igual a 3,14 horas día<sup>-1</sup> en promedio [75]. Además, se consideró la utilización de un panel fotovoltaico de 20 W compuesto por 18 células solares monocristalinas, con una  $I_{Panel}$  de 1,174 A y un  $V_{Panel}$  de 17,28 V [73]. Utilizando los valores presentados anteriormente en la ecuación (7.7), se obtiene una energía generada de:

$$Energía_{panel} = 1,176A \cdot 17,28V \cdot 3,14horas \cdot día^{-1} \cdot 0,9 \quad (7.8)$$

$$Energía_{panel} = 57,43Whd \quad (7.9)$$

### ***Dimensionamiento batería***

En procesos acoplados a sistemas fotovoltaicos se recomienda una profundidad de descarga de la batería de entre un 50 y 70% [73]. Tomando en cuenta lo anterior, se consideró el uso de una batería L.A. Power<sup>®</sup> de carga eléctrica (*Q*) igual a 7,2 Ah y voltaje de 12 V [76], la cual posee una capacidad de almacenamiento de:

$$Energía_{Batería} = Q_{Batería} \cdot V_{Batería} \quad (7.10)$$

$$Energía_{Batería} = 7,2Ah \cdot 12V \quad (7.11)$$

$$Energía_{Batería} = 86,4Wh \quad (7.12)$$

Considerando un consumo energético de 56,63 Whd (expresión (7.6)), la profundidad de descarga diaria de la batería es de un 66,47%, lo cual se encuentra dentro de los parámetros recomendados para sistemas fotovoltaicos.

## **7.7. Modelo 3D del dispositivo de desinfección electroquímica de agua**

La Figura 32, Figura 33 y Figura 34 son imágenes del modelo 3D del dispositivo de desinfección electrolítica desarrollado en el software AutoCAD<sup>®</sup>. El modelo se diseñó en forma de paralelepípedo en cuya parte superior se encuentra ubicado el panel fotovoltaico (ver Figura 32). La carcasa del dispositivo separa la estructura en 5 compartimientos: tanque de agua contaminada, tanque de agua desinfectada, celda de desinfección, batería y circuito electrónico. En el Anexo 12 se presentan las dimensiones del dispositivo.



Por otra parte, el tanque de agua contaminada posee en su parte superior una estructura cónica con un filtro de sólidos. Este tanque posee en su interior una bomba de agua, la cual impulsa el agua desde el tanque de agua contaminada hacia la celda de desinfección. Por otro lado, el tanque de agua desinfectada recibe el agua tratada proveniente de la celda de desinfección y conectado a una de sus paredes se encuentra una válvula de agua que permite extraer el agua desinfectada desde el dispositivo.

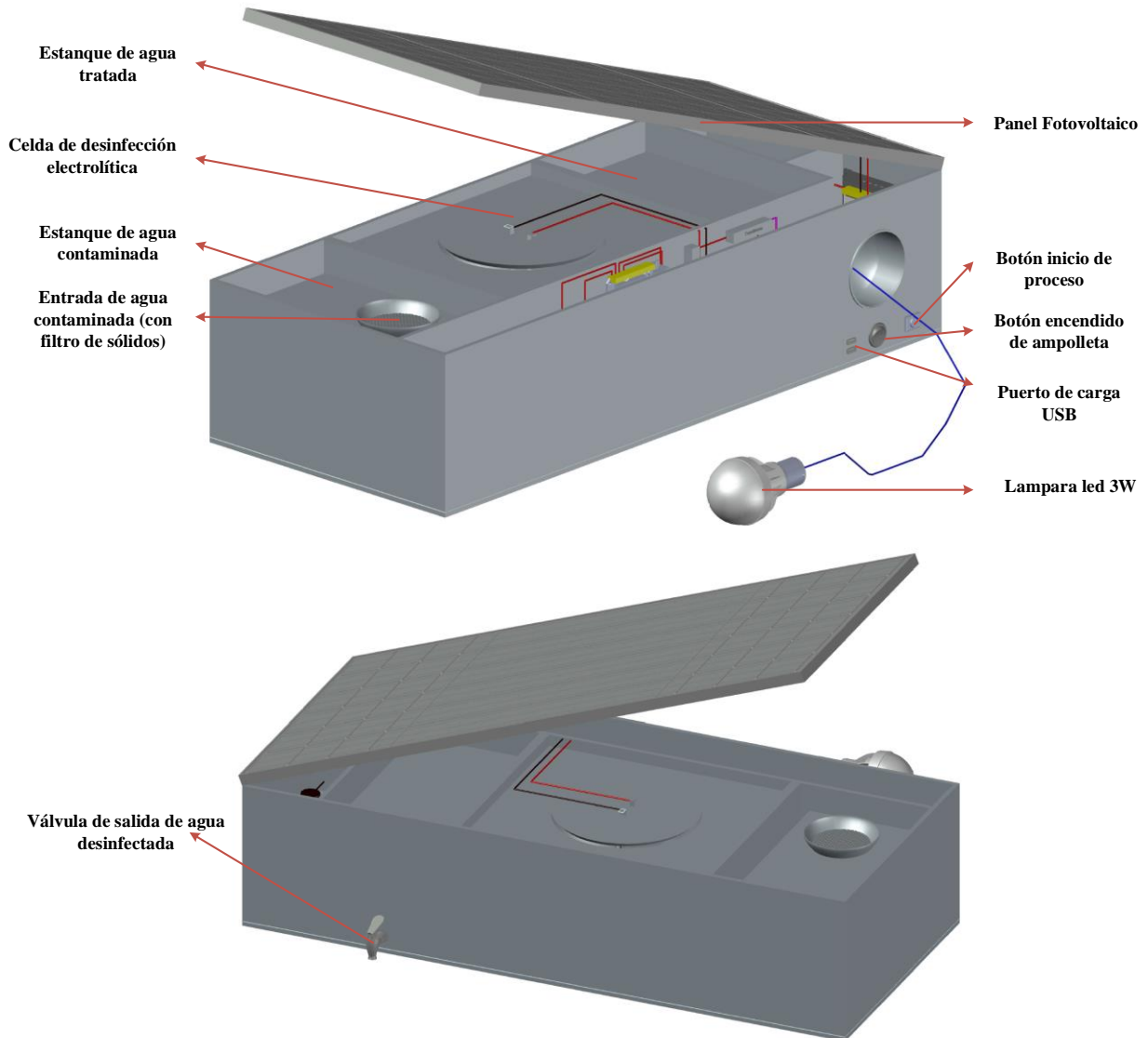


Figura 32. Vistas isométricas del modelo 3D del dispositivo de desinfección electrolítica

En cuanto a la celda de desinfección, se posiciona entre los dos tanques de agua contaminada y agua desinfectada. En su interior, se encuentran suspendidos los electrodos (ánodo y cátodo mencionados en la Sección 7.3), adosados en la parte superior a la tapa de la celda (desde la cual se conectan los electrodos al circuito de control). Además, la celda posee en su interior los sensores de nivel y una bomba de agua, la cual impulsa el agua tratada hacia el tanque de agua desinfectada (ver Figura 33). Por último, la celda se encuentra conectada a una bomba peristáltica, la cual se encarga de recircular el agua tratada y generar de esta forma la agitación del sistema.

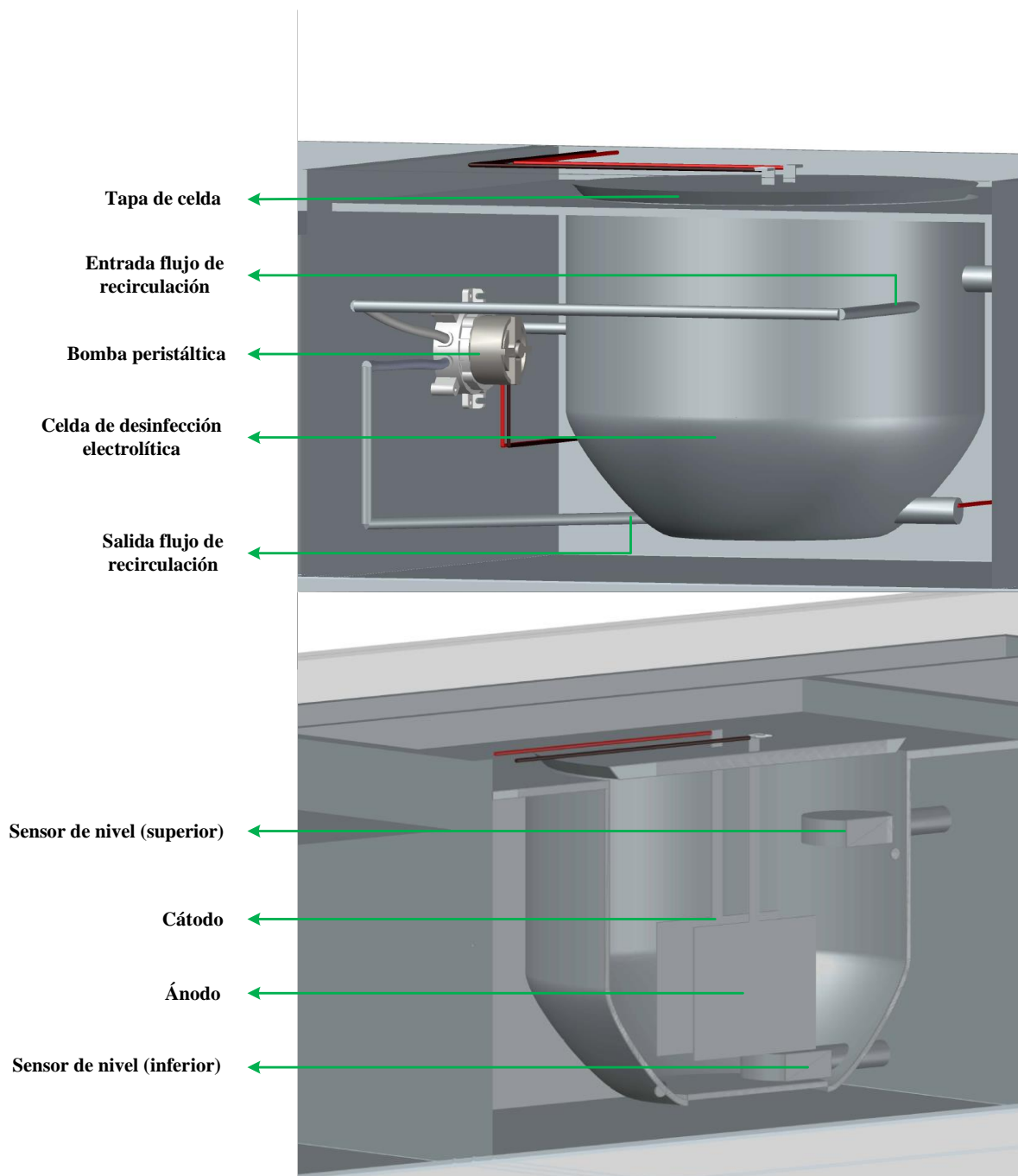


Figura 33. Vista frontal de la celda de desinfección en el dispositivo de desinfección electroquímica

Adyacente al tanque de agua desinfectada, se encuentra el compartimento de la batería. Por otro lado, el compartimento del circuito contiene la mayor parte de los componentes del sistema de control automático y el cableado del dispositivo, de esta forma se mantiene una separación entre los compartimentos que poseen líquido en su interior y el circuito (ver Figura 34).

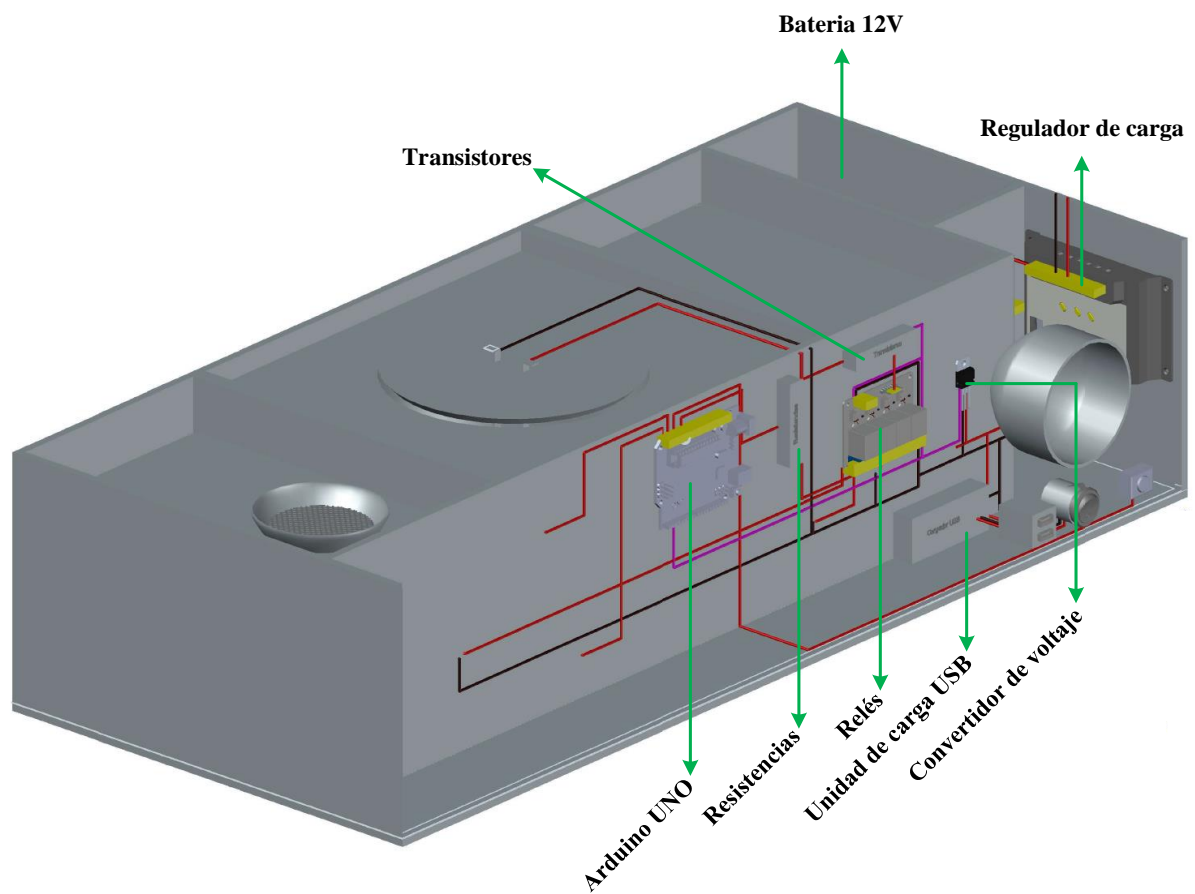


Figura 34. Vista isométrica (sin carcasa frontal) del dispositivo de desinfección electroquímica

## 7.8. Costo de construcción del dispositivo

El costo de construcción del dispositivo viene dado por el costo de fabricación del ánodo, el costo de la estructura y los componentes del dispositivo.

### *Costo de fabricación del ánodo*

La Tabla 10 muestra los principales costos de construcción del ánodo, los demás elementos que se utilizan en la fabricación del ánodo representan un porcentaje inferior al 0,6% (<\$16 CLP) del costo de estos materiales.

Tabla 10. Costos de fabricación del ánodo

Ítem	Valor total / CLP <sup>8</sup>	Referencia
Platino	2.387	[77]
Negro de humo	190	[78]
Malla de acero inoxidable	45	[79]
Estructura de cobre	23	[80]
Total	2.645	

Es necesario subrayar que el ánodo se encuentra compuesto por un metal precioso (platino), lo que se ve reflejado en que el platino represente el 90% del costo de este electrodo. Lo anterior recalca la necesidad de optimizar el uso de este metal en la fabricación de ánodos para la desinfección electrolítica de agua.

### *Costo de construcción del dispositivo*

La etapa de construcción del dispositivo y sus pruebas de operación quedan propuestas como trabajo a futuro, no obstante, a continuación se recomiendan algunos materiales para su construcción. Para la fabricación de la carcasa se recomienda el uso de placas de acrílico ya que este material posee la capacidad de permanecer largo tiempo en la intemperie sin sufrir daño alguno, resiste la exposición permanente a rayos UV sin dañar su estructura ni color, posee una alta resistencia mecánica y al momento de romperse no produce astillas, reduciendo el riesgo de lesiones por cortes [81].

<sup>8</sup> Los precios incluyen Impuesto al Valor Agregado (IVA) en costo.

Para la construcción de los tanques de almacenamiento de agua y la celda de desinfección se recomienda el uso de acero inoxidable AISI 316 debido a que este acero posee una alta resistencia a la corrosión [82] y, considerando que el agua tratada posee cloruro y durante el proceso se generan agentes oxidantes, se debe utilizar un material resistente a la corrosión con el fin de aumentar la vida útil del dispositivo. En relación al filtro de sólidos, en vista de que el agua a tratar es de origen subterráneo y, por lo tanto, fue filtrada de forma natural, se recomienda un filtro de malla de acero inoxidable AISI 304 de tamaño de malla de 0,14 mm [83].

El diseño del dispositivo no contempla un mecanismo automático de limpieza del cátodo para eliminar los depósitos calcáreos que se generan durante el proceso de desinfección (ver Sección 6.3.1), por lo cual se debe realizar una limpieza manual del cátodo para su eliminación. Se recomienda una limpieza semanal con ácido acético diluido ( $< 0,25$  v/v) ya que se ha demostrado su bajo efecto corrosivo sobre acero inoxidable AISI 304 [84].

El costo total de la construcción del dispositivo utilizando las recomendaciones de materiales expuestas anteriormente es de \$150.131 pesos chilenos. La Tabla 11 muestra los costos de cada componente del equipo (en pesos chilenos, CLP), junto con los costos estimados de la carcasa, celda de desinfección y tanques para el almacenamiento del agua. Cabe señalar que dado los materiales de construcción de la celda, se estima una vida útil superior a 8 años bajo condiciones normales de funcionamiento (tiempos de operaciones similares a los supuestos presentados en el dimensionamiento) [10], [85], [86].

**Tabla 11. Costos de construcción del dispositivo de desinfección electroquímica**

Componente	Cantidad	Valor total / CLP <sup>9</sup>	Referencia
Panel solar (20 W)	1	19.040	[85]
Batería 12 V	1	13.500	[76]
Regulador de carga	1	17.850	[71]
Regulador de Voltaje 5 V	1	580	[69]
Arduino UNO	1	15.990	[69]
Botón encendido	1	250	[69]
Sensor de nivel	2	7.580	[69]
Resistencia 220 ohm	4	312	[71]
Transistor	4	336	[69]
Relé 5 V	1	4.990	[69]
Bomba de agua contaminada	1	2.990	[69]
Bomba de agua desinfectada	1	2.990	[69]
Válvula de salida de agua	1	1.750	[72]
Puerto de carga USB	1	3.700	[87]
Ampolleta led 3 W	1	6.990	[88]
Bomba de recirculación	1	23.990	[69]
Celda de desinfección	1	4.198	[89]
Ánodo	1	2.645	—
Cátodo	1	45	[79]
Tanques de almacenamiento	2	12.444	[89]
Malla de filtro	1	100	[79]
Carcasa	1	5.971	[86]
Cableado	1	1.890	[90]
<b>Total</b>		<b>150.131</b>	

<sup>9</sup> Los precios incluyen Impuesto al Valor Agregado (IVA) en costo.

## 8. Conclusiones

Durante este trabajo de memoria, se logró diseñar y fabricar un ánodo de bajo costo para la desinfección electrolítica de agua mediante un método de *electroless*, utilizando como precursor ácido hexacloroplatínico y como agente reductor borohidruro de sodio para depositar platino en la superficie de negro de humo, que posteriormente se adhirió a una malla de acero inoxidable.

Los ánodos fabricados poseen una capa de negro de humo distribuida de forma homogénea en la superficie de la malla de acero inoxidable y presentan partículas de platino en su superficie. En cuanto a su actividad catalítica, se obtuvo un aumento de un 47,5% en las densidades de corriente medidas con respecto a una malla de acero inoxidable para el proceso de oxidación del agua mediante voltametría cíclica. Además, los ánodos presentaron una producción de cloro libre creciente a lo largo del tiempo y alcanzaron niveles de CT de 23,9 mg min l<sup>-1</sup> de cloro libre disuelto en agua.

La desinfección electrolítica de agua de pozo naturalmente contaminada utilizando ánodos de 4%Pt/C (relación de masa) logró la inactivación de coliformes totales, así como bacterias Gram positivas tales como *S. aureus* y *B. subtilis*. Este proceso de desinfección electrolítica permite un 99,9% de inactivación de microorganismos, sin la adición de ningún electrolito de soporte. El agua tratada presentó desinfección residual, lo que indica que el mecanismo de desinfección se basa en la producción de oxidantes de larga vida media (cloro libre producido a partir de iones cloruro presentes en el agua). Además, el proceso de desinfección electrolítica mostró un requerimiento de energía moderado (0,20 kWh m<sup>-3</sup> bajo agitación) y una alta eficacia de desinfección, lo que lo convierte en una alternativa prometedora para la desinfección de agua naturalmente contaminada.

Finalmente, se construyó un modelo 3D de un dispositivo de desinfección electrolítica de agua que utiliza el ánodo de bajo costo fabricado, cuyo público objetivo son las personas que viven en zonas rurales de difícil acceso (particularmente, el caso de estudio se centra en la novena región del país). El dispositivo contiene tanques de almacenamiento (para el agua contaminada y agua desinfectada) y un sistema de control automático. Además, el dispositivo se encuentra acoplado con un panel fotovoltaico de manera que el proceso de desinfección de agua resulte completamente autónomo.

A partir del trabajo desarrollado en esta memoria, es posible proponer mejoras que permitan el desarrollo de un mejor proceso de desinfección electroquímica, entre las cuales destacan:

- La reutilización de la solución del baño de *electroless* repetidas veces durante la síntesis del catalizador para aumentar la carga real de platino en las partículas de negro de humo.

- El estudio del efecto de otros adhesivos en la unión del catalizador a la malla de acero inoxidable para aumentar la estabilidad operacional del ánodo.
- El estudio del proceso de desinfección utilizando una celda de doble cámara con el fin de ejercer mayor control sobre el fenómeno de formación de depósitos calcáreos en el cátodo, así como aislar la formación de peróxido de hidrógeno catódico del compartimento anódico.



## 9. Bibliografía

- [1] World Chlorine Council, “Drinking Water Chlorination”, *World Chlorine Council*, p. 8, 2008.
- [2] E. Laval R y C. Ferreccio R, “Fiebre tifoidea: Emergencia, cúspide y declinación de una enfermedad infecciosa en Chile”, *Rev. Chil. Infectol.*, vol. 24, n° 6, pp. 435–440, 2007.
- [3] D. de Epidemiología, “Vigilancia epidemiológica de Fiebre Tifoidea y Paratifoidea”, Santiago, Chile, 2012.
- [4] “OMS | 2100 millones de personas carecen de agua potable en el hogar y más del doble no disponen de saneamiento seguro”, *WHO*, 2017.
- [5] G. Donoso, C. Calderón, y M. Silva, “Informe final programa de infraestructura hidráulica de agua potable rural ministerio de obras públicas dirección de obras hidráulicas”, 2015.
- [6] D. Ghernaout y B. Ghernaout, “From chemical disinfection to electrodisinfection: The obligatory itinerary?”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 16, n° 1–3, pp. 156–175, 2010.
- [7] K. Rajeshwar and J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Elsevier Inc., 1997.
- [8] S. Abderrahmane, A. Himour, y L. Ponsonnet, “Inactivation of *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa* by electrochlorination under bipolar pulsed polarization”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, n° 5–6, pp. 901–905, 2008.
- [9] M. J. Nieuwenhuijsen, M. B. Toledano, N. E. Eaton, J. Fawell, y P. Elliott, “Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review.”, *Occup. Environ. Med.*, vol. 57, n° 2, pp. 73–85, 2000.
- [10] A. Kraft, “Electrochemical water disinfection: A short review”, *Platinum Metals Review*, vol. 52, n° 3. pp. 177–185, 2008.
- [11] X. Huang, Y. Qu, C. A. Cid, C. Finke, M. R. Hoffmann, K. Lim, y S. C. Jiang, “Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell”, *Water Res.*, vol. 92, pp. 164–172, 2016.
- [12] R. Chang y W. College, *Química*, vol. 2, n° 7. 1999.
- [13] G. Castellan, *Physical Chemistry*, 3ª ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley, 1983.
- [14] P. W. Atkins, *Shriver & Atkins’ Inorganic Chemistry*. 2010.
- [15] S. K. Lower, “Electrochemistry”, en *Chemistry 1: Supplement text*, Simon Fraser University, 1994, pp. 1–39.
- [16] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2001.
- [17] Y. A. Cengel y M. A. Boles, *Termodinámica*. 2012.
- [18] R. G. Compton y C. E. Banks, “Equilibrium Electrochemistry and the Nernst Equation”, en *Understanding Voltammetry*, 2012, pp. 1–33.

- [19] M. I. Kerwick, S. M. Reddy, A. H. L. Chamberlain, y D. M. Holt, “Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?”, *Electrochim. Acta*, vol. 50, n° 25–26, pp. 5270–5277, 2005.
- [20] M. Mascia, A. Vacca, y S. Palmas, “Fixed bed reactors with three dimensional electrodes for electrochemical treatment of waters for disinfection”, *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 479–487, 2012.
- [21] J. L. Whetten, P. C. Williamson, G. Heo, C. Varnhagen, y P. W. Major, “Study Models”, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. pp. 485–491.
- [22] A. Cano, P. Cañizares, C. Barrera, C. Sáez, y M. A. Rodrigo, “Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical - Oxidation to disinfect treated wastewaters for reuse”, *Electrochem. commun.*, vol. 13, n° 11, pp. 1268–1270, 2011.
- [23] P. A. Christensen, T. P. Curtis, T. A. Egerton, S. A. M. Kosa, y J. R. Tinlin, “Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 41, n° 4, pp. 371–386, 2003.
- [24] E. R. Henquín, A. N. Colli, M. E. H. Bergmann, y J. M. Bisang, “Characterization of a bipolar parallel-plate electrochemical reactor for water disinfection using low conductivity drinking water”, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 65, pp. 45–52, 2013.
- [25] V. M. Gómez-López, M. I. Gil, y A. Allende, “A novel electrochemical device as a disinfection system to maintain water quality during washing of ready to eat fresh produce”, *Food Control*, vol. 71, pp. 242–247, 2017.
- [26] H. Li, X. Zhu, y J. Ni, “Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, n° 27, pp. 9789–9796, 2011.
- [27] H. Bergmann, A. T. Koparal, A. S. Koparal, y F. Ehrig, “The influence of products and by-products obtained by drinking water electrolysis on microorganisms”, *Microchem. J.*, vol. 89, n° 2, pp. 98–107, 2008.
- [28] J. C. Weaver y Y. A. Chizmadzhev, “Theory of electroporation: A review”, *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, vol. 41, n° 2, pp. 135–160, 1996.
- [29] K. P. Drees, M. Abbaszadegan, y R. M. Maier, “Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage”, *Water Res.*, vol. 37, n° 10, pp. 2291–2300, 2003.
- [30] A. San Juan, “Caracterización hidrogeoquímica de recursos hídricos de la cuenca de Santiago”, Santiago, Chile, 2015.
- [31] H. D. Al-Hamaiedeh, “Effect of electrolyte components on electrochemical generation and disinfection efficiency of active chlorine”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 12, n° 1–3, pp. 369–374, 2009.
- [32] D. Ghernaout y B. Ghernaout, “From chemical disinfection to electrodisinfection: The obligatory itinerary?”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 16, n° 1–3, pp. 156–175, 2010.
- [33] M. E. H. Bergmann y A. S. Koparal, “Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing RuO<sub>2</sub>”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, n° 12, pp. 1321–1329, 2005.
- [34] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schro, y J. Rennau,

- “Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, pp. 861–868, 1999.
- [35] P. Li, J. Wu, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, y Q. Li, “High-performance and low platinum loading Pt/Carbon black counter electrode for dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 83, n° 6, pp. 845–849, 2009.
- [36] L. Kaluža, M. J. Larsen, M. Zdražil, D. Gulková, Z. Vít, O. Šolcová, K. Soukup, M. Koštejn, J. L. Bonde, L. Maixnerová, y M. Odgaard, “Highly loaded carbon black supported Pt catalysts for fuel cells”, *Catal. Today*, vol. 256, n° 3, pp. 375–383, 2015.
- [37] M. Bevilacqua, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, A. Lavacchi, H. Miller, W. Oberhauser, F. Vizza, G. Granozzi, L. Artiglia, S. P. Annen, F. Krumeich, y H. Grützmacher, “Improvement in the efficiency of an OrganoMetallic Fuel Cell by tuning the molecular architecture of the anode electrocatalyst and the nature of the carbon support”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 8608, 2012.
- [38] American Electroplaters and Surface Finishers Society, *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*, 1st ed. New York: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [39] “Resumen de Salud Pública: Hidracinas (Hydrazines) | PHS | ATSDR”, *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*, 2016. [En línea]. Disponible en: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs100.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs100.html). [Accedido: 17-oct-2017].
- [40] Stanley E. Livingstone, *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*. Pergamon, 1973.
- [41] J. Thepkaew, S. Therdthianwong, y A. Therdthianwong, “Effect of pre-treatment approach of a carbon support on activity of PtSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, n° 4, pp. 435–444, 2011.
- [42] P. Knöll, “Caracterización de agua subterránea de la Región de la Araucanía, sur de Chile”, Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, 2015.
- [43] E. Echeverría, “Nch 409/1 Norma de calidad del agua potable y Nch 409/2 Norma de muestreo del agua potable. Dirección de Obras Hidráulicas”. 2007.
- [44] Black & Veatch Corporation, *White’s handbook of chlorination and alternative disinfectants*, 5th ed. Wiley, 2010.
- [45] S. Zheng, F. Yang, S. Chen, L. Liu, Q. Xiong, T. Yu, F. Zhao, U. Schröder, y H. Hou, “Binder-free carbon black/stainless steel mesh composite electrode for high-performance anode in microbial fuel cells”, *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 252–257, 2015.
- [46] M. Aslan, D. Weingarth, P. Herbeck-Engel, I. Grobelsek, y V. Presser, “Polyvinylpyrrolidone/polyvinyl butyral composite as a stable binder for castable supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes”, *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 323–333, 2015.
- [47] Jenway, “Model 4510 Conductivity / TDS Meter Operating Manual”, 2016.
- [48] D. L. Harp, “Current technology of chlorine analysis for water and wastewater. Volume 17 - Technical Information Series / HACH Company”. 1995.

- [49] E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, y L. S. Clesceri, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Water Works Association, 2012.
- [50] A. Camacho, M. Giles, A. Ortegón, M. Palao, y O. Velázquez, “Método para la determinación de bacterias coliformes, coliformes fecales y *Escherichia coli* por la técnica de diluciones en tubo múltiple (Número más Probable o NMP)”, 2009.
- [51] M. Favaro, C. Valero-Vidal, J. Eichhorn, F. M. Toma, P. N. Ross, J. Yano, Z. Liu, y E. J. Crumlin, “Elucidating the alkaline oxygen evolution reaction mechanism on platinum”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 23, pp. 11634–11643, 2017.
- [52] I. Lee, P. T. Hammond, y M. F. Rubner, “Selective Electroless Nickel Plating of Particle Arrays on Polyelectrolyte Multilayers”, *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 24, pp. 4583–4589, 2003.
- [53] A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, L. Mais, y S. Rizzardini, “On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, n° 12, pp. 2244–2251, 2013.
- [54] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed. Geneva: WHO Press, 2011.
- [55] H. Bergmann, T. Iourtchouk, K. Schoöps, y K. Bouzek, “New UV irradiation and direct electrolysis — Promising methods for water disinfection”, *Chem. Eng. J.*, vol. 85, n° 2–3, pp. 111–117, 2002.
- [56] Nova Scotia Environment, “Treatment standards for municipal drinking water - Appendix D”, 2012.
- [57] M. S. Siddiqui, “Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate”, *Water Res.*, vol. 30, n° 9, pp. 2160–2170, 1996.
- [58] T. R. Beck, “A contribution to the theory of electrolytic chlorate formation”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, n° 7, pp. 1038–1041, 1969.
- [59] U. von Gunten, “Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine”, *Water Res.*, vol. 37, n° 7, pp. 1469–1487, 2003.
- [60] V. de Valera, “On the theory of electrochemical chlorate formation”, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 49, n° 0, pp. 1338–1351, 1953.
- [61] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, n° 1, pp. 11–41, 2004.
- [62] J. Jeong, C. Kim, y J. Yoon, “The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes”, *Water Res.*, vol. 43, n° 4, pp. 895–901, 2009.
- [63] D. A. Armstrong, R. E. Huie, W. H. Koppenol, S. V. Lyman, G. Merenyi, P. Neta, B. Ruscic, D. M. Stanbury, S. Steenken, y P. Wardman, “Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n° 11–12, pp. 1139–1150, 2015.
- [64] Instituto Nacional de Estadísticas, “Síntesis de resultados Censo 2012”, 2014.
- [65] G. Howard y J. Bartram, “Domestic Water Quantity, Service Level and Health”, *World*

*Heal. Organ.*, p. 39, 2003.

- [66] A. H. Sulaymon y A. H. Abbar, “Scale-Up of Electrochemical Reactors”, en *Electrolysis*, InTech, 2013, pp. 75–100.
- [67] Ingeniería MCI Ltda., “¿Qué es Arduino? ~ Arduino.cl”. [En línea]. Disponible en: <http://arduino.cl/que-es-arduino/>. [Accedido: 30-oct-2017].
- [68] J. M. Martín Pozuelo, “Elementos básicos eléctricos y electrónicos”, en *Operaciones auxiliares de montaje de componentes informáticos*, RA-MA, 2014, p. 248.
- [69] Ingeniería MCI Ltda, “MCI Electronics”. [En línea]. Disponible en: <http://www.mcielectronics.cl/>. [Accedido: 01-nov-2017].
- [70] R. Serway, L. Kirkpatrick, y J. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, vol. 1, n° California State Polytechnic University. 2008.
- [71] ESOL, “Regulador de Carga LS10B EPSolar 12/24 10A”. [En línea]. Disponible en: [https://www.esol.cl/detalle\\_productos.php?id=308](https://www.esol.cl/detalle_productos.php?id=308). [Accedido: 01-nov-2017].
- [72] Prometec, “¿Cuánto consume Arduino? | Tutoriales Arduino”. [En línea]. Disponible en: <https://www.prometec.net/consumos-arduino/#>. [Accedido: 01-nov-2017].
- [73] I. Chavez, “Dimensionado o Diseño de Sistemas Solares Fotovoltaicos Autónomos”, 2015.
- [74] SunFields Europe, “Cómo dimensionar y calcular paneles solares fotovoltaicos necesarios”, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.sfe-solar.com/noticias/articulos/modulo-fotovoltaico-calculo-paneles-solares-fotovoltaicos/>. [Accedido: 31-oct-2017].
- [75] H. Petersen, “Elementos para la creación de un manual de buenas prácticas para instalaciones solares térmicas domiciliarias”, Universidad de Chile, 2007.
- [76] Panel Solar Chile, “Batería 7,2Ah 12V L.A. Power”. [En línea]. Disponible en: <http://panelsolarchile.cl/shop/baterias/bateria-72ah-12v-l-a-power/>. [Accedido: 31-oct-2017].
- [77] Merck, “Ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidrato (~40 % Pt) CAS 18497-13-7 | 807340”. [En línea]. Disponible en: [http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/HexachloroplatinicIV-acid-hexahydrate-400/0-Pt,MDA\\_CHEM-807340?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.cl%2F](http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/HexachloroplatinicIV-acid-hexahydrate-400/0-Pt,MDA_CHEM-807340?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.cl%2F). [Accedido: 08-nov-2017].
- [78] FuelCellStore, “Carbon Black - Vulcan XC 72”. [En línea]. Disponible en: <http://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc72>. [Accedido: 08-nov-2017].
- [79] INTAL, “Malla de acero inoxidable AISI 304”. [En línea]. Disponible en: <http://www.intal.cl/mallas-acero-inox-y-filtros/74-soldadainoxidable.html>. [Accedido: 02-nov-2017].
- [80] SOCODIMA, “Lamina de cobre 20x30”. [En línea]. Disponible en: [http://www.socodima.cl/s/index.php?moduloFrontend=fn\\_prod\\_familias&flujo=familia&id=24](http://www.socodima.cl/s/index.php?moduloFrontend=fn_prod_familias&flujo=familia&id=24). [Accedido: 08-nov-2017].
- [81] ParamentoDesign, “Ficha técnica: Láminas de acrílico”, Santiago, Chile, 2016.

- [82] E. D. Padilla, “Aplicaciones de los aceros inoxidable”, *Rev. Inst. Investig. Fac. Minas Met. Cienc. Geogr*, vol. 2, n° 3, pp. 11–21, 1999.
- [83] A. Leal, “MT, Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones”, en *Solar Safe Water*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2005, pp. 63–72.
- [84] V. de F. C. Lins, G. A. dos S. Gonçalves, T. P. Leão, R. B. Soares, C. G. F. Costa, y A. K. do N. Viana, “Corrosion resistance of AISI 304 and 444 stainless steel pipes in sanitizing solutions of clean-in-place process”, *Mater. Res.*, vol. 19, n° 2, pp. 333–338, 2016.
- [85] ESOL, “Placa Fotovoltaica Monocristalina 20 Watt”. [En línea]. Disponible en: [https://www.esol.cl/detalle\\_productos.php?id=72](https://www.esol.cl/detalle_productos.php?id=72). [Accedido: 31-oct-2017].
- [86] Induacril, “Plancha de Acrilico Colores Sólidos”. [En línea]. Disponible en: <http://induacril.cl/tienda/panchas-de-colores-solidos/>. [Accedido: 02-nov-2017].
- [87] DX.com, “Puerto hembra del USB C.C. 12V a 5V”. [En línea]. Disponible en: [http://www.dx.com/es/p/usb-female-port-dc-12v-to-5v-power-converter-adapter-cable-black-390045?tc=CLP&gclid=CjwKCAjw0qLOBRBUEiwAMG5xMB7STR68\\_jw46djjLtl\\_VzXCl4tYWcCZMapSYWQwecFGWjOvXHfkBBoc\\_LcQAvD\\_BwE#.WfoCaIh-GM9](http://www.dx.com/es/p/usb-female-port-dc-12v-to-5v-power-converter-adapter-cable-black-390045?tc=CLP&gclid=CjwKCAjw0qLOBRBUEiwAMG5xMB7STR68_jw46djjLtl_VzXCl4tYWcCZMapSYWQwecFGWjOvXHfkBBoc_LcQAvD_BwE#.WfoCaIh-GM9). [Accedido: 01-nov-2017].
- [88] OPITRA Chile, “Ampolleta Multi Led 3w 12v DC Rosca E27”. [En línea]. Disponible en: <https://www.opitra.cl/ampolleta-solar-led/506-ampolleta-led-3w-12v-e27.html>. [Accedido: 01-nov-2017].
- [89] Barbato Inoxidables, “Planchas completas y dimensionadas”. [En línea]. Disponible en: <http://barbato.cl/productos/planchas-de-acero-inoxidable/>. [Accedido: 06-nov-2017].
- [90] Cencosud S.A., “Cable caleco 2 x 2,5 mm 2 1 metro lineal Cocesa”. [En línea]. Disponible en: <https://www.easy.cl/es/easy-chile/cable-caleco-2-x-2-milimetros2-1-metro-lineal-174906>. [Accedido: 02-nov-2017].
- [91] V. L. Snoeyink y D. Jenkins, *Water Chemistry*, 1st ed. New York: Wiley, 1980.
- [92] R. H. Perry y D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, vol. 1. 2008.
- [93] K. D. Vernon-Parry, “Scanning electron microscopy: an introduction”, 2000.
- [94] P. D. Ngo, “Energy Dispersive Spectroscopy”, *Fail. Anal. Integr. Circuits*, pp. 205–215, 1999.
- [95] Gamry, “Cyclic Voltammetry Technique CV Experimental Technique-Gamry Framework”. [En línea]. Disponible en: [https://www.gamry.com/Framework\\_Help/HTML5\\_-\\_Tripane\\_-\\_Audience\\_A/Content/PE/Experimental\\_Techniques/Cyclic\\_Voltammetry/Purpose.htm](https://www.gamry.com/Framework_Help/HTML5_-_Tripane_-_Audience_A/Content/PE/Experimental_Techniques/Cyclic_Voltammetry/Purpose.htm). [Accedido: 23-oct-2017].
- [96] Gamry, “Chronoamperometry Purpose”. [En línea]. Disponible en: [https://www.gamry.com/Framework\\_Help/HTML5\\_-\\_Tripane\\_-\\_Audience\\_A/Content/PE/Experimental\\_Techniques/Chronoamperometry/Purpose.htm](https://www.gamry.com/Framework_Help/HTML5_-_Tripane_-_Audience_A/Content/PE/Experimental_Techniques/Chronoamperometry/Purpose.htm). [Accedido: 23-oct-2017].
- [97] Laboratorio Britania S.A., “Lauril Sulfato Caldo”, 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.britanialab.com.ar/esp/productos/b02/lauril.htm>. [Accedido: 23-oct-2017].

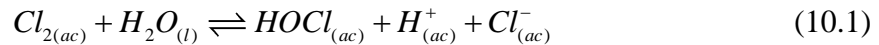
- [98] Laboratorio Britania S.A., “Verde Brillante Bilis 2% Caldo”, 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.britanialab.com.ar/esp/productos/b02/verdebribilis.htm>. [Accedido: 23-oct-2017].
- [99] Laboratorios Britania S.A., “R2A Agar”, 2015.
- [100] C. S.A., “Llave pvc tipo bola 1/2 pulgada Cosmoplas”. [En línea]. Disponible en: <https://www.easy.cl/es/easy-chile/gasfiteria/accesorios-de-gasfiteria/llaves-de-paso-de-agua-y-jardin/llave-jardin-pvc-tipo-bola-1-2-pulgada-tipo-bola-cosmoplast-802631>. [Accedido: 01-nov-2017].
- [101] Samsung, “Samsung Galaxy A5 (2017)”. [En línea]. Disponible en: [http://www.samsung.com/cl/smartphones/galaxy-a-a520f-ds/SM-A520FZDJCHO/?cid=cl\\_ppc\\_googlesearch\\_aonsearch\\_20170307\\_galaxy-a\\_a5](http://www.samsung.com/cl/smartphones/galaxy-a-a520f-ds/SM-A520FZDJCHO/?cid=cl_ppc_googlesearch_aonsearch_20170307_galaxy-a_a5). [Accedido: 02-nov-2017].

# 10. Anexos

## 10.1. Anexo 1: Diagrama de distribución de cloro libre en solución acuosa

Con el objetivo de analizar las especies de cloro libre presentes en solución acuosa ( $Cl_{2(ac)}$ ,  $HClO_{(ac)}$  y  $OCl_{(ac)}^-$ ), se elaboró un diagrama de distribución del sistema cloro-agua. En la construcción del diagrama se consideraron las siguientes reacciones:

- Reacción de hidrólisis del cloro molecular:



$$K_1 = \frac{[HOCl_{(ac)}][H_{(ac)}^+][Cl_{(ac)}^-]}{[Cl_{2(ac)}]} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \quad (10.2)$$

- Ionización del ácido hipocloroso ( $HOCl$ ):



$$K_2 = \frac{[H_{(ac)}^+][ClO_{(ac)}^-]}{[HOCl_{(ac)}]} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \quad (10.4)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  corresponden a las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrólisis e ionización respectivamente, a 25 °C y 1 atm de presión [91].

Adicionalmente, se consideró la concentración de cloruro presentada en la Tabla 2 constante (1,6 mM) y en equilibrio con las especies de cloro libre ( $Cl_{2(ac)}$ ,  $HClO_{(ac)}$  y  $OCl_{(ac)}^-$ ) [91], cuya concentración total ( $C_{t,Cl}$ ) es función del pH.

A partir de las ecuaciones de las constantes de equilibrio (ecuaciones (10.2) y (10.4)) se calcularon la expresiones para las fracciones de las especies en solución, las cuales se listan a continuación:



$$C_{t,Cl} = [Cl_{2(ac)}] + [HOCl_{(ac)}] + [OCl_{(ac)}^-] \quad (10.5)$$

$$\alpha_0 = \frac{[Cl_{2(ac)}]}{C_{t,Cl}} = \frac{[Cl_{(ac)}^-][H_{(ac)}^+]^2}{[H_{(ac)}^+]^2 [Cl_{(ac)}^-] + K_1 [H_{(ac)}^+] + K_1 K_2} \quad (10.6)$$

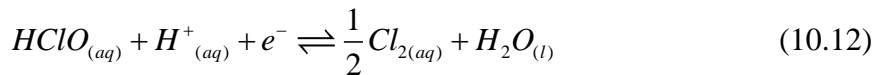
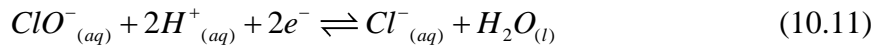
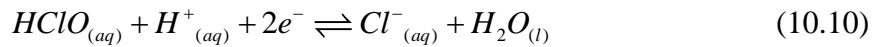
$$\alpha_1 = \frac{[HOCl_{(ac)}]}{C_{t,Cl}} = \frac{K_1 [H_{(ac)}^+]}{[H_{(ac)}^+]^2 [Cl_{(ac)}^-] + K_1 [H_{(ac)}^+] + K_1 K_2} \quad (10.7)$$

$$\alpha_2 = \frac{[OCl_{(ac)}^-]}{C_{t,Cl}} = \frac{K_1 K_2}{[H_{(ac)}^+]^2 [Cl_{(ac)}^-] + K_1 [H_{(ac)}^+] + K_1 K_2} \quad (10.8)$$

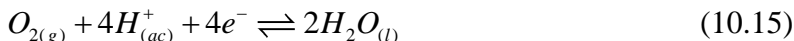
Las fracciones de las especies fueron analizadas en un rango de pH entre 0 y 14. El diagrama de distribución obtenido se muestra en la Figura 10.

## 10.2. Anexo 2: Diagrama Eh-pH

Las especies reactivas del cloro que se analizaron en el estudio del sistema fueron  $Cl_{(ac)}^-$ ,  $Cl_{2(ac)}$ ,  $HClO_{(ac)}$  y  $OCl_{(ac)}^-$ . A continuación, se listan las reacciones consideradas en el diagrama:



Además de las reacciones anteriores, se consideraron las semirreacciones correspondientes a los límites inferior y superior del campo de estabilidad del agua:



Utilizando las ecuaciones (10.9)-(10.15) y los datos termodinámicos que se listan en la Tabla 12, se determinó la variación de la energía libre de Gibbs de reacción según la ecuación (2.7) (se consideró que el sistema se encuentra a 25°C y 1 atm de presión, ya que la celda de desinfección electroquímica opera a temperatura ambiente). Luego, se calculó el potencial estándar de cada reacción a partir de la energía libre de Gibbs (según la ecuación (2.26)). Para las reacciones en las que no existe transferencia de electrones se calculó la constante de equilibrio (de acuerdo a la ecuación (2.14)).

Tabla 12. Datos termodinámicos [92]

Especie	$\Delta G^\circ /$ $kJ mol^{-1}$
$Cl^-$	-131,20
$Cl_2$	0
$HClO$	-79,96
$ClO^-$	-37,24
$H_2O$	-237,20
$H_2$	0
$O_2$	0

Luego, empleando las ecuaciones (2.12) y (2.27) se obtuvieron las siguientes funciones para el pH y el potencial de Nernst (ecuaciones (10.16) - (10.22)), las cuales se derivan (en el mismo orden) de las ecuaciones (10.9)-(10.15):

$$E = 1,36 - 0,02955 \log [Cl^-]^2 \quad (10.16)$$

$$E = 1,49 - 0,02955 \left( \log \frac{[Cl^-]}{[HClO]} + pH \right) \quad (10.17)$$

$$E = 1,72 - 0,02955 \left( \log \frac{[Cl^-]}{[ClO^-]} + 2pH \right) \quad (10.18)$$

$$E = 1,63 - 0,0591 \left( \log \frac{1}{[HClO]} + pH \right) \quad (10.19)$$

$$pH = \log \frac{[ClO^-]}{[HClO]} + 7,49 \quad (10.20)$$

$$E = 1,23 - 0,0591pH \quad (10.21)$$

$$E = -0,0591pH \quad (10.22)$$

Para la construcción del diagrama se consideró que la actividad de la especies iónicas es igual a su concentración molar y se utilizaron las concentraciones presentadas en la Tabla 13. De igual modo que en el diagrama de distribución, la concentración de cloruro se estableció constante e igual a 1,6 mM. La concentración total de las especies de cloro libre fue fijada en 2 mg l<sup>-1</sup> (límite establecido por la normativa de agua potable [43], [54]), y las concentraciones de cada especie (  $Cl_{2(ac)}$ ,  $HClO_{(ac)}$  y  $OCl_{(ac)}^-$  ) fueron calculadas utilizando los valores obtenidos mediante el diagrama de distribución al pH del agua tratada (pH de 7,2).

**Tabla 13: Concentración inicial de especies en diagrama Eh-pH**

Especie	Concentración inicial / M
$Cl_{(ac)}^-$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
$HOCl_{(ac)}$	$2,94 \cdot 10^{-10}$
$OCl_{(ac)}^-$	$7,87 \cdot 10^{-11}$

Las funciones obtenidas se graficaron en el software Matlab® y se analizaron las zonas de estabilidad de las especies. Como resultado del análisis se obtuvo el diagrama presentado en la Figura 11.

### 10.3. Anexo 3: SEM y EDS

Cuando se analiza una muestra en microscopios ópticos, se dispone de magnificaciones con valores entre 10x y 100x, existiendo microscopios ópticos avanzados que logran observar muestras con magnificaciones de hasta 1000x (con una muy baja profundidad de campo). Para obtener una mejor resolución y una mayor magnificación, es necesario disminuir la longitud de onda de la radiación. La microscopía de barrido electrónico utiliza electrones acelerados con un alto nivel energético, entre 2 y 1.000 keV (obteniendo longitudes de onda entre 0,027 y 0,0009 nm), lo que permite obtener altos niveles de magnificación y resolución [93].

De esta forma, la microscopía de barrido electrónico puede proveer información acerca de la topografía de la superficie de muestras, estructura cristalina y comportamiento eléctrico. Algunas ventajas de SEM sobre la microscopía óptica son [93]:

- Posee una mayor profundidad de campo, lo cual permite enfocar de forma simultánea diferentes profundidades y rugosidades en la superficie de las muestras.
- Mayor alcance de magnificación, los microscopios SEM logran magnificaciones de hasta 1.000.000x con una resolución máxima de 1 nm.
- Existe la posibilidad de obtener información acerca de la estructura cristalina, composición química y propiedades eléctricas mediante el acoplamiento de equipos de espectroscopía.

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es una técnica que permite analizar la composición de una muestra mediante una inferencia de los elementos presentes en ella. Básicamente, la técnica consiste en detectar los rayos X característicos emitidos por cada elemento posterior al bombardeo de la muestra con electrones de alta energía en un microscopio electrónico de barrido [93]. Luego, con la información de los rayos X se realiza un mapeo de la composición elemental de la muestra en la región de interés que se observó al microscopio.

El proceso se fundamenta en la cantidad de rayos X emitidos por cada elemento y su relación directa con la concentración de cada uno de ellos en la muestra (porcentaje en peso o fracción atómica). Los rayos X emitidos por la muestra colisionan con un detector, generando un pulso de carga en él. Luego, esta corriente es convertida en un pulso de voltaje con una amplitud que refleja la energía que poseía el rayo X detectado. Finalmente, los pulsos de voltaje son convertidos en una señal digital en forma de un espectro de emisión de rayos X en el cual los diferentes *peaks* representan diferentes elementos y el área bajo la curva su cantidad [94]. La Figura 35 muestra un ejemplo de espectro de rayos X, junto con su análisis de composición en %p/p.

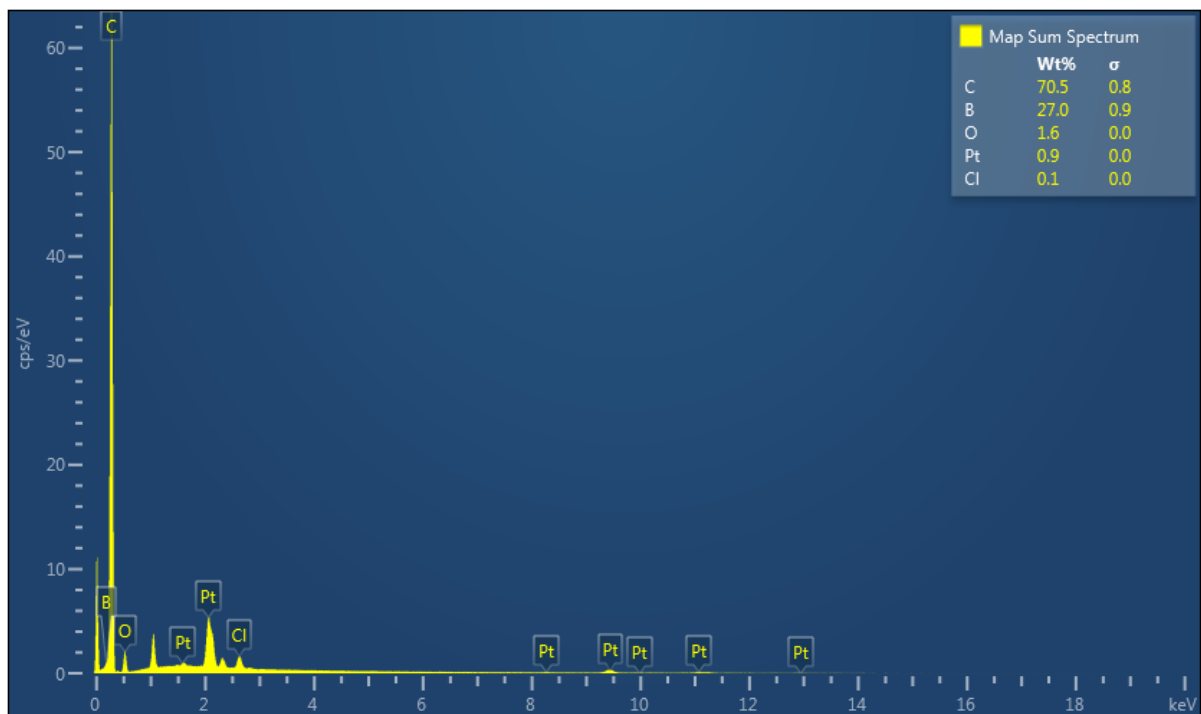


Figura 35. Ejemplo de espectro de rayos X obtenido mediante EDS

## 10.4. Anexo 4: Voltametría cíclica

La técnica de voltametría es ampliamente utilizada en el estudio de mecanismos de reacción, parámetros cinéticos y termodinámicos de sistemas electroquímicos, tanto en el estudio de reacciones heterogéneas (que ocurren en la superficie de electrodos) como reacciones homogéneas (que ocurren en el electrolito) [95].

Para la aplicación de esta técnica se utiliza un equipo llamado potenciostato. Un potenciostato es capaz de controlar la diferencia de potencial en uno o más electrodos de trabajo. El equipo logra dar una diferencia de potencial constante ayudándose de un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar; el voltaje es medido poniendo como referencia el electrodo de referencia y corrige las variaciones de potencial a través del control de la corriente del electrodo auxiliar. El funcionamiento del equipo se basa en la ley de Ohm, el instrumento es capaz de detectar los cambios en la resistencia de la celda, y variando la intensidad de la corriente logra mantener constante la diferencia de potencial [93].

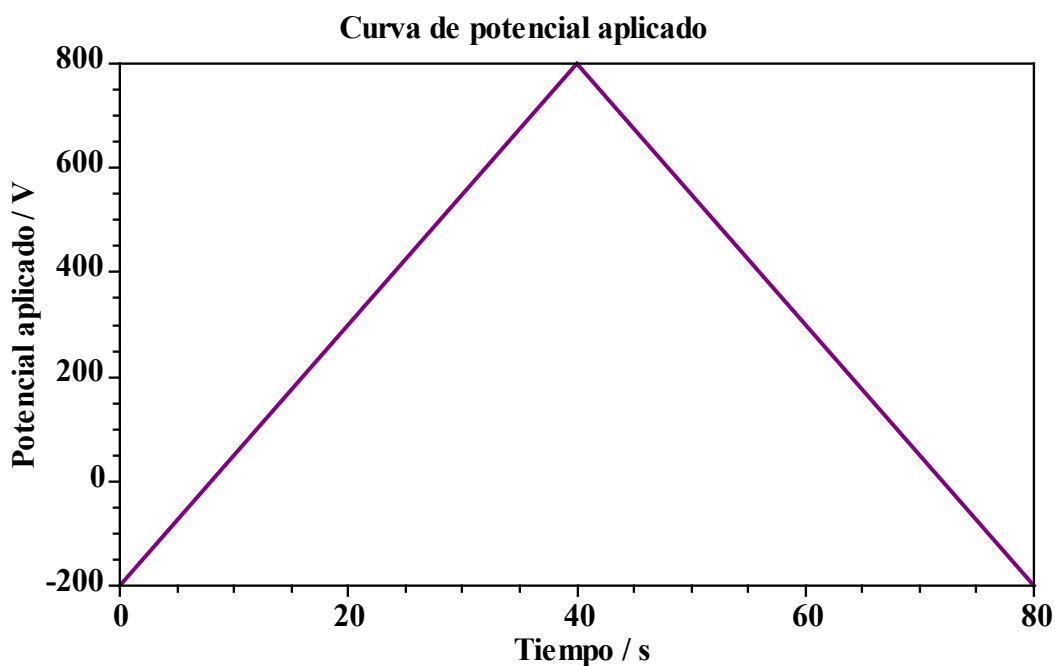
La voltametría cíclica (CV) consiste en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo, el cual varía linealmente en función del tiempo. En un experimento de CV se barre un rango de potencial comprendido entre un valor límite inferior ( $E_{inf}$ ) y un valor límite superior ( $E_{sup}$ ), comenzando en un valor de potencial inicial determinado ( $E_i$ ). El potencial se aplica desde  $E_i$

hasta  $E_{\text{sup}}$  a una velocidad de barrido determinada y luego regresa al valor inicial ( $E_{\text{inf}}$ ), la forma de la curva se repite N veces para la obtención de N ciclos de voltametría cíclica. La Figura 36 muestra un ejemplo de la variación del potencial aplicado en el tiempo durante un experimento de voltametría cíclica en el cual se utilizan los parámetros presentados en la Tabla 14.

**Tabla 14. Parámetros voltametría cíclica de ejemplo**

Parámetro	Valor
Potencial inicial ( $E_i$ )	-200 mV
Potencial límite superior ( $E_{\text{sup}}$ )	800 mV
Potencial límite inferior ( $E_{\text{inf}}$ )	-200 mV
Velocidad de barrido	25 mV s <sup>-1</sup>
Número de ciclos	1

Durante el experimento de voltametría cíclica se registra la corriente que circula en la celda, la cual está relacionada con los fenómenos de oxidación y reducción que ocurren en el electrodo de trabajo [18], así como los fenómenos de transferencia de masa que existen en la celda electroquímica. La gráfica de la corriente que circula por la celda versus el potencial aplicado se denomina voltamograma. La Figura 37 es una representación de una curva característica de voltametría cíclica.



**Figura 36. Ejemplo de variación del potencial aplicado en función el tiempo durante un experimento de voltametría cíclica**

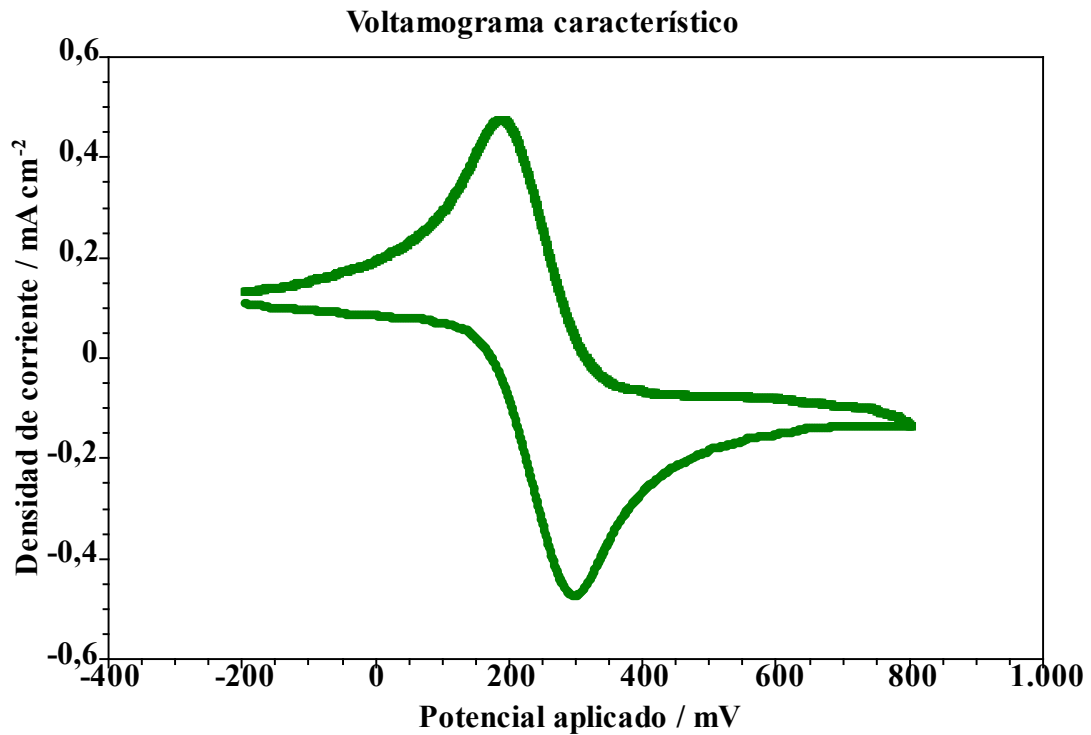


Figura 37. Voltamograma característico

## 10.5. Anexo 5: Fotografías de montajes experimentales

La Figura 38 muestra una fotografía del montaje de laboratorio empleado durante los experimentos de actividad catalítica utilizando la técnica de voltametría cíclica. La Figura 39 muestra el montaje de laboratorio en el cual se realizaron los experimentos de desinfección electrolítica del agua.

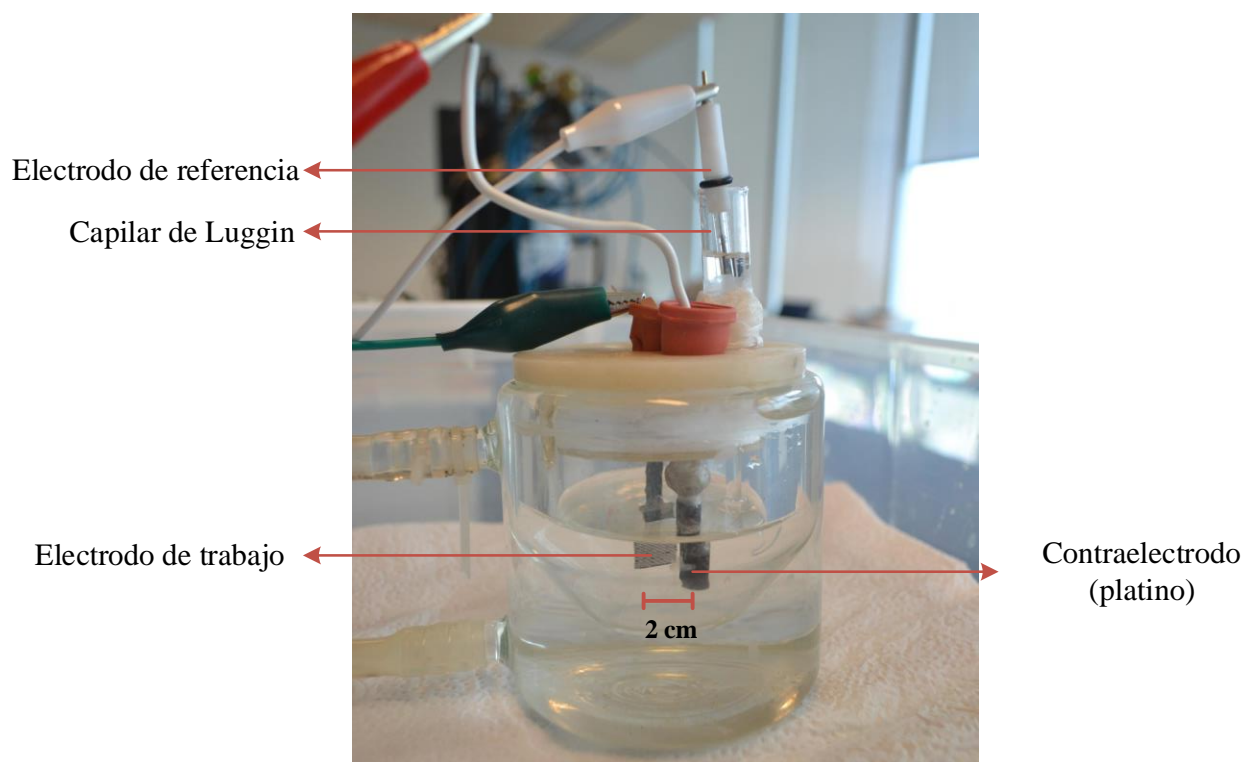


Figura 38. Fotografía montaje experimental experimentos de voltametrías cíclicas (CVs)

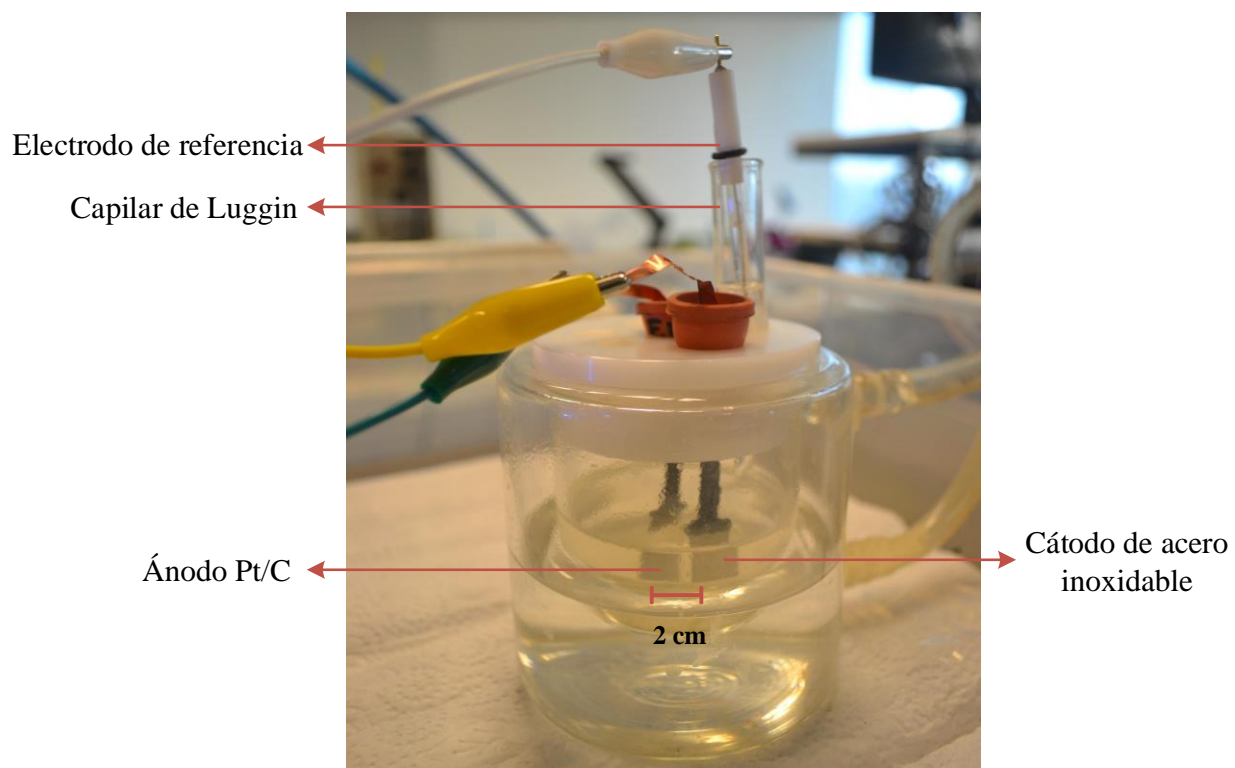


Figura 39. Fotografía montaje experimental experimentos de desinfección electrolítica



## 10.6. Anexo 6: Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica utilizada para el estudio de la cinética de reacciones químicas y procesos de difusión y adsorción [96]. En esta técnica, un pulso de potencial (fijo) es aplicado a un electrodo (electrodo de trabajo) por un periodo de tiempo determinado. Como resultado, se obtiene una curva de corriente versus tiempo. La Figura 40 muestra un ejemplo de la curva obtenida mediante la técnica.

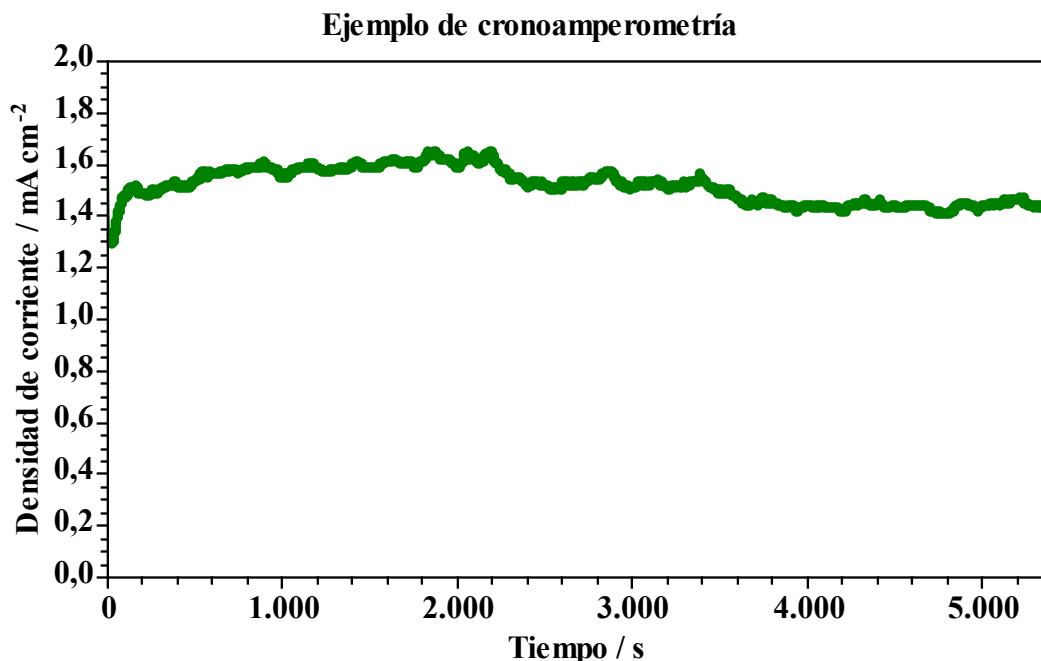


Figura 40. Ejemplo de curva en un experimento de cronoamperometría

## 10.7. Anexo 7: Método colorimétrico de DPD para la medición de cloro libre

El método de DPD colorimétrico para la medición del cloro libre fue introducido por Palin en 1957. A través de los años, este método se ha convertido en el único método colorimétrico capaz de diferenciar entre las diferentes especies activas del cloro (cloro libre y cloraminas).

El método se basa en la reacción de oxidación de la amina DPD por parte de las especies cloradas, generando dos productos de oxidación. A pH neutro, el producto principal de la oxidación es un compuesto conocido como colorante de Würster, el cual es un radical libre relativamente estable en solución acuosa que presenta una coloración magenta. La Figura 41 presenta un esquema de la reacción general de descomposición del compuesto DPD en presencia de cloro libre.

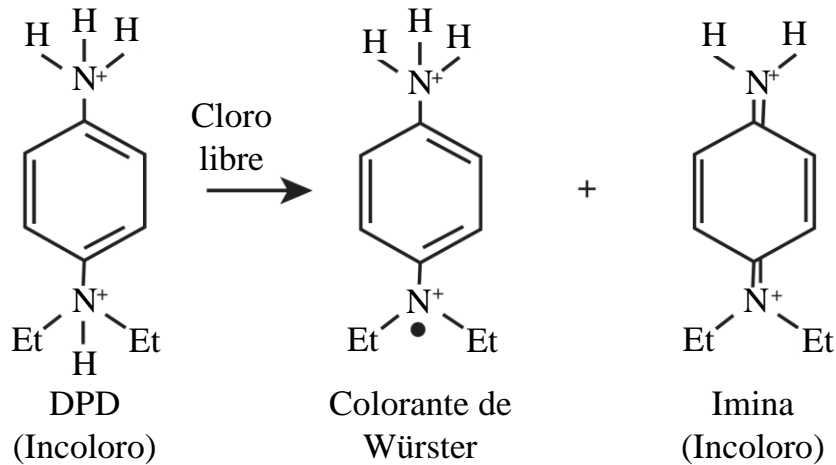


Figura 41. Descomposición de DPD en presencia de cloro libre [48]

Los kit y equipos de medición de cloro libre utilizan la concentración del colorante de Würster como indicador de la cantidad de cloro libre presente en la muestra. El colorante de Würster puede ser detectado mediante espectrofotometría en el rango de longitud de onda comprendido entre 490 y 555 nm, existiendo dos *peaks* de absorción a la longitud de onda de 512 y 553 nm (ver Figura 42). Los equipos modernos poseen incorporado un espectrofotómetro y utilizan una curva de calibración de absorbancia en función de la concentración del colorante. Para obtener una máxima absorción, las mediciones se deben realizar entre los 510 y 515 nm.

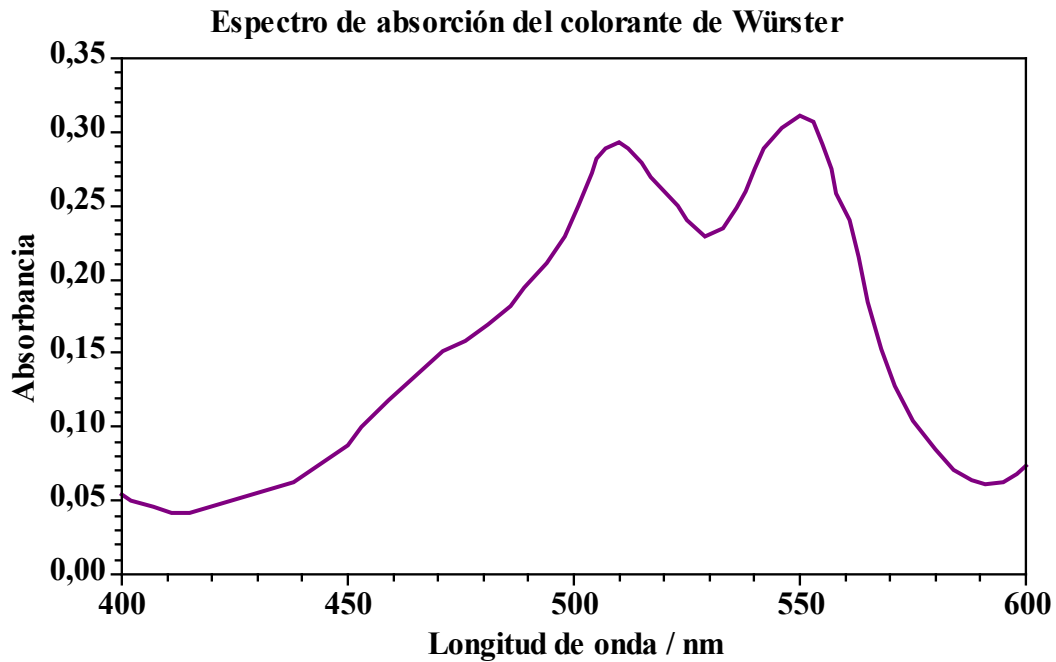


Figura 42. Espectro de absorción del colorante de Würster [48]

Utilizando el método colorimétrico con espectrofotómetro, se puede alcanzar un mínimo de detección de 0,01 mg l<sup>-1</sup> (expresado como mg l<sup>-1</sup> de Cl<sub>2</sub>). El rango de medición típico es entre 0 y 4 mg l<sup>-1</sup> sin la necesidad de diluir la muestra. Concentraciones superiores deben ser determinadas diluyendo la muestra en agua destilada o desionizada y luego multiplicar el resultado por su factor de dilución.

## 10.8. Anexo 8: Medios de cultivo

A continuación se describen los medios de cultivo utilizados en este trabajo para la determinación de presencia de coliformes totales y *E. coli*, así como el fundamento teórico de su acción selectiva.

### *Caldo lauril sulfato de sodio*

Es un medio rico en nutrientes que permite el desarrollo rápido de microorganismos fermentadores de lactosa e inhibe la proliferación de la flora acompañante, principalmente del género *Staphylococcus*. El desarrollo de microorganismos en el medio genera turbiedad en la solución, además de la producción de gas como resultado del metabolismo de las bacterias [49].

En la Tabla 15 se listan los componentes del medio y su concentración.

Tabla 15. Composición de caldo lauril sulfato de sodio [97]

Componente	Concentración / g l <sup>-1</sup>
Triptosa	20,0
Lactosa	5,0
Cloruro de sodio	5,0
Lauril sulfato de sodio	0,1
Fosfato di-potásico	2,75
Fosfato mono-potásico	2,75

En el medio, la triptosa es la fuente de nitrógeno, vitaminas, minerales y aminoácidos. Por otro lado, la lactosa es el hidrato de carbono fermentable, las sales de fosfato actúan como reguladores del pH y el cloruro de sodio mantiene el balance osmótico.

### *Caldo lactosa bilis verde brillante*

La bilis y el verde brillante son agentes selectivos que inhiben el desarrollo de bacterias Gram positivas y Gram negativas, a excepción del grupo de coliformes totales [49]. El desarrollo de microorganismos en el medio genera turbiedad además de la producción de gas.

En la Tabla 16 se listan los componentes del medio y su concentración.

**Tabla 16. Composición caldo lactosa bilis verde brillante [98]**

Componente	Concentración / g l <sup>-1</sup>
Bilis de buey deshidratada	20,0
Lactosa	10,0
Peptona	10,0
Verde brillante	0,0133

### *Agar R2A*

Es un medio especializado para el recuento bacteriano en agua potable. Presenta un bajo contenido nutricional y mediante una incubación prolongada, estimula el crecimiento de bacteria estresadas, de crecimiento lento y tolerantes al cloro [49].

En la Tabla 17 se listan los componentes del medio y su concentración.

**Tabla 17. Composición de agar R2A [99]**

Componente	Concentración / g l <sup>-1</sup>
Extracto de levadura	0,5
Proteosa peptona	0,5
Peptona ácida de caseína	0,5
Glucosa	0,5
Almidón soluble	0,5
Piruvato de sodio	0,3
Fosfato di-potásico	0,3
Sulfato de magnesio	0,05
Agar	15,0

En el medio de cultivo, el extracto de levadura, la proteosa peptona, la peptona ácida de caseína y la glucosa, aportan los nutrientes necesarios para los microorganismos. Por otra parte, el almidón y el piruvato de sodio favorecen la recuperación de células dañadas. La sal de fosfato es la fuente de fósforo y actúa como regulador del pH.

## 10.9. Anexo 9: Código en Arduino para el sistema de control automático del equipo

A continuación se presenta una propuesta de código programado en Arduino para el sistema de control automático del dispositivo de desinfección electroquímica:

```
#define botoninicio 2 //Boton inicio de desinfeccion
#define bajo 3 //Sensor de la parte inferior
#define arriba 4 //Sensor de la parte superior
#define bombaagua 5 //Rele que activa la Bomba de agua contaminada
#define bombaper 6 //Rele que activa la Bomba de agua desinfectada
(bomba peristaltica)
#define bombarec 7 //Rele que activa la Bomba de recirculacion
(agitacion de celda)
#define potencial 8 //Rele que activa aplicar el potencial a los
electrodos

int valor2; // Variable entera para boton de inicio
int contador=0; // Variable contador igual a cero en el inicio
int activado=0; // Al principio no ha sido activado el boton de
inicio
long inicio, final, actual; // Tiempos

void setup() {
  pinMode(botoninicio, INPUT);
  pinMode(bajo, INPUT);
  pinMode(arriba, INPUT);
  pinMode(bombaagua, OUTPUT);
  pinMode(bombaper, OUTPUT);
  pinMode(bombarec, OUTPUT);
  pinMode(potencial, OUTPUT);
}

void loop() {
  int valor2 = digitalRead(botoninicio); //Lee el valor del
  boton de inicio y se lo asigna a valor2. (Puede ser 0 o 1)
  int estadobajo = digitalRead(bajo);
  int estadoarriba = digitalRead(arriba);

  if (valor2 == HIGH && activado == 0) { //Si ha pulsado el
  boton (HIGH) y no ha sido activado (=0) antes

    if(estadobajo==0 && estadoarriba==1){ //Si no hay agua en la
  celda
      while(estadobajo!=1 && estadoarriba!=0){ //La celda se llena
  hasta que se encuentre completa
```

```

        digitalWrite (bombaagua,LOW); //Se enciende la bomba
de agua contaminada
        int estadobajo = digitalRead (bajo);
        int estadoarriba = digitalRead (arriba);
    }
    digitalWrite (bombaagua,HIGH); //Cuando la celda esta
completa se apaga el bomba de agua contaminada

    if (estadobajo==1 && estadoarriba==0) { //Si hay agua en la
celda
        while (estadobajo!=0 && estadoarriba!=1) { //La celda se vacia
hasta que no quede agua
            digitalWrite (bombaper,LOW); //Se enciende la bomba
peristaltica (a tanque de agua desinfectada)
            int estadobajo = digitalRead (bajo);
            int estadoarriba = digitalRead (arriba);
        }
        digitalWrite (bombaper,HIGH); //Cuando la celda esta
vacía se apaga el bomba peristaltica

        while (estadobajo!=1 && estadoarriba!=0) { //La celda se llena
hasta que se encuentre completa
            digitalWrite (bombaagua,LOW); //Se enciende la bomba
de agua contaminada
            int estadobajo = digitalRead (bajo);
            int estadoarriba = digitalRead (arriba);
        }
        digitalWrite (bombaagua,HIGH); //Cuando la celda esta
completa se apaga el bomba de agua contaminada

        activado = 1; //Marca activado=1 y
guarda el tiempo de inicio
        inicio = millis ();
        final = inicio + 5400000; //Tiempo final es
inicio más 90 min (5.400.000 ms)
    }
    actual = millis (); //Consulta el tiempo
actual

    while (actual < final) {
        digitalWrite (bombarec,LOW); //Se enciende la bomba
de recirculación
        digitalWrite (potencial,HIGH); //Se aplica potencial a
la celda

    }
    digitalWrite (potencial,LOW); //Cuando se cumplen
90min se deja de aplicar potencial a la celda
    if (activado == 1 && (actual > final) ) { //Si fue activado=1 y
el tiempo actual es mayor que el final
        digitalWrite (bombarec,HIGH); //Se apaga la bomba de
recirculación
        while (estadobajo!=0 && estadoarriba!=1) { //El tanque se vacia
hasta que se encuentre vacío
            digitalWrite (bombaper,LOW); // Se enciende la bomba
peristaltica (a tanque de agua limpia)
            int estadobajo = digitalRead (bajo);
            int estadoarriba = digitalRead (arriba);

```

```

    }
    digitalWrite(bombaper, HIGH); // Se apaga la bomba
    peristaltica (a tanque de agua limpia)
    }
}
}
}

```

### 10.10. Anexo 10: Información adicional sobre componentes del dispositivo de desinfección electroquímica

La Tabla 18 presenta las dimensiones de los componentes del dispositivo de desinfección electroquímica, las cuales fueron consideradas en diseño del modelo 3D.

**Tabla 18. Dimensiones de los componentes del dispositivo de desinfección electroquímica**

Componente	Dimensiones / mm	Referencia
Panel solar (20 W)	652×287×25	[85]
Batería 12 V	151×65×94	[76]
Regulador de carga	139×70×37	[71]
Regulador de Voltaje 5 V	10×10	[69]
Arduino UNO	69×54×10	[69]
Botón encendido	10×10	[69]
Sensor de nivel	55×33×15	[69]
Resistencia 220 ohm	10×5	[69]
Transistor	10×10	[69]
Relé 5 V	75×55×20	[69]
Bomba de agua contaminada	45×33×24	[69]
Bomba de agua desinfectada	45×33×25	[69]
Unidad de puerto de carga USB	64×27×14	[87]
Ampolleta led 3W	50×46×55	[88]
Válvula de salida de agua desinfectada	111×10×9,5	[100]
Bomba de recirculación	28×38×70	[69]
Tanque de almacenamiento de agua contaminada	120×124×200	—
Tanque de almacenamiento de agua desinfectada	120×124×200	—

### 10.11. Anexo 11: Estimación del consumo eléctrico de una lampara led y un cargador de teléfono celular

Para el consumo eléctrico de la lampara led de 3 W se tomó el supuesto de que se utiliza por un periodo de tiempo de 4 horas al día, por lo tanto su consumo es:

$$\text{Consumo}_{\text{lampara}} = 3W \cdot 4h \cdot \text{día}^{-1} = 12Whd \quad (10.23)$$

Por otra parte, para el cálculo del consumo del puerto de carga USB se consideró la carga diaria de una batería de litio (3,7 V) de 3.000 mAh [101]. El cálculo de su consumo es el siguiente:

$$\text{Consumo}_{\text{puertoUSB}} = 3,7V \cdot 3Ah \cdot \text{día}^{-1} = 11,1Whd \quad (10.24)$$

### 10.12. Anexo 12: Dimensiones del dispositivo de desinfección electroquímica

La Figura 43, Figura 44 y Figura 45 muestran las dimensiones del dispositivo de desinfección electroquímica de agua diseñado en el software AutoCAD, todas las dimensiones presentadas poseen unidad de medida de centímetro (cm).

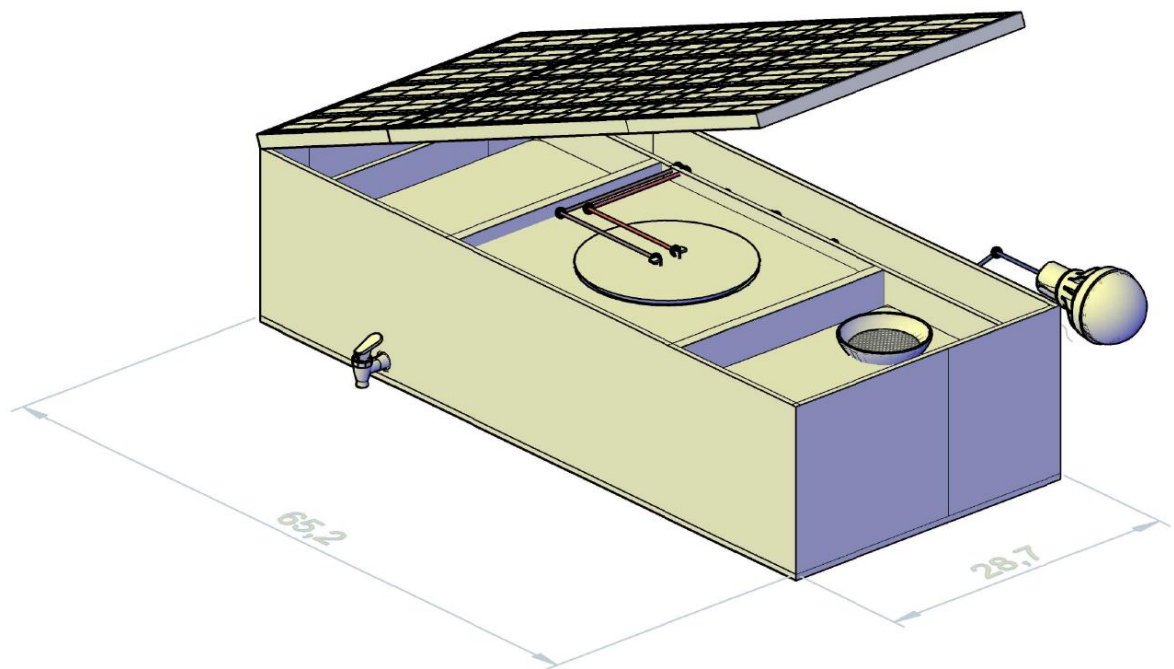


Figura 43. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista isométrica



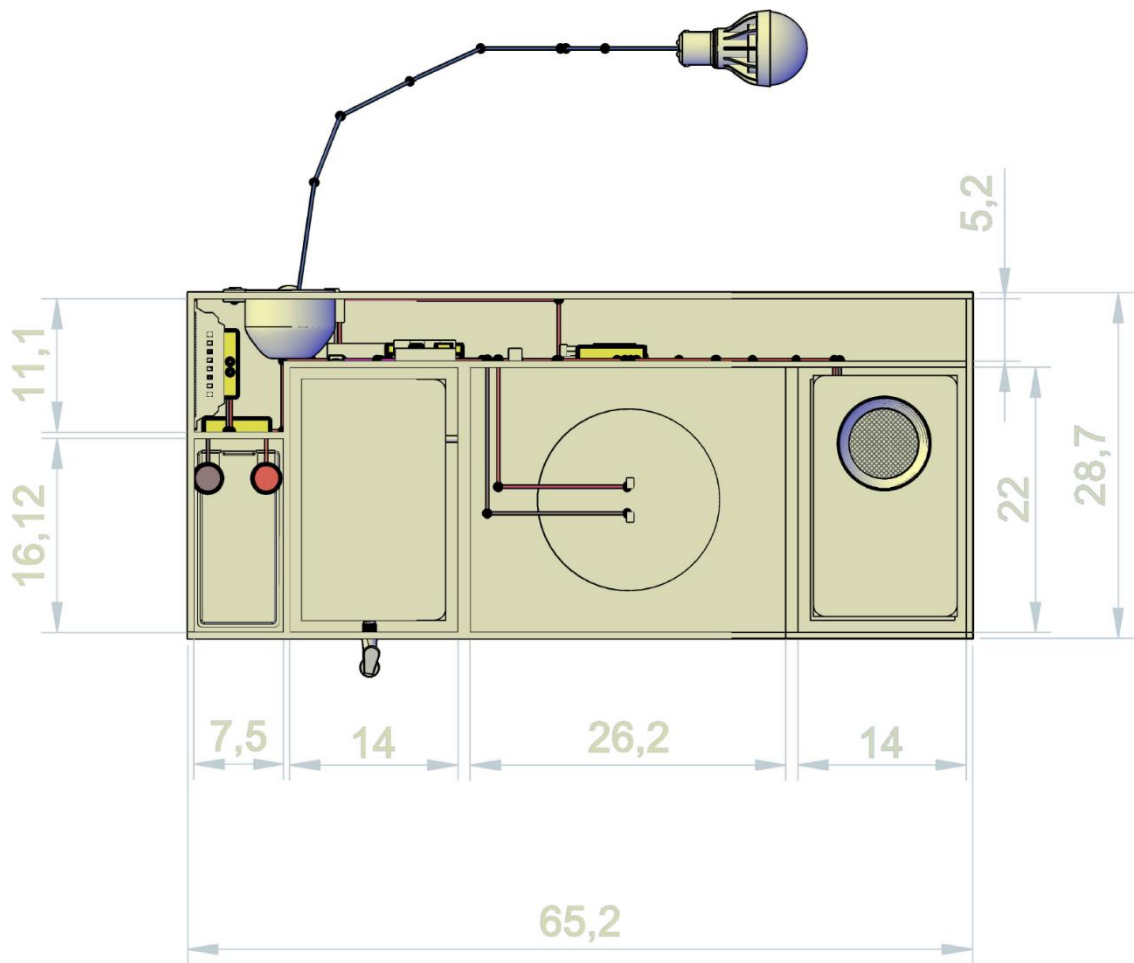


Figura 44. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista superior

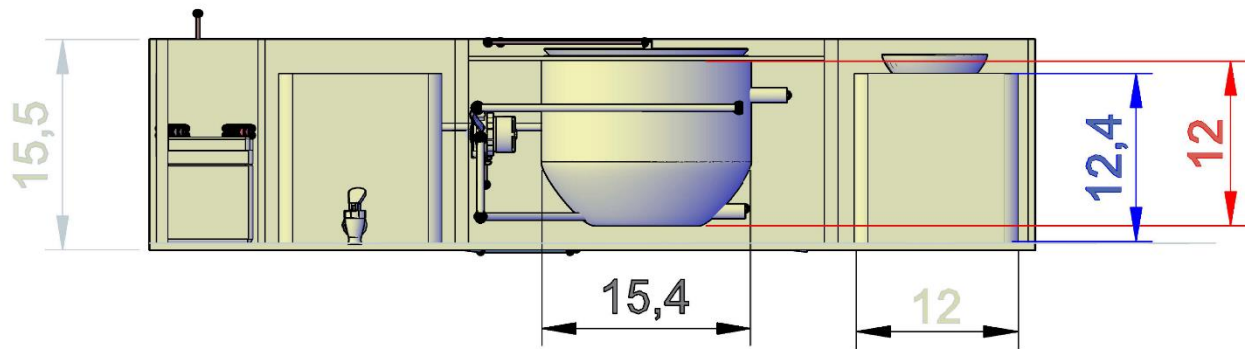


Figura 45. Dimensiones dispositivo de desinfección electroquímica vista frontal

