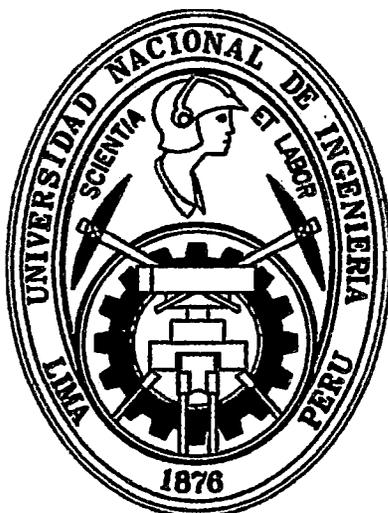


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**Tesis para optar el título profesional de:  
LICENCIADA EN QUÍMICA**

**Título:**

Preparación y caracterización de electrodos basados en dióxido de estaño y su evaluación en la generación electroquímica de agua electro-oxidada.

**Presentado por:**

Bach. Pilar del Socorro Lázaro Rubio

**Profesor Asesor:**

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima- Perú

**2013**

**Digitalizado por:**

Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse

*No he llegado hasta aquí dudando de mi o de lo que voy a hacer,  
no importa si me equivoqué, pero estoy segura de lo que voy a hacer.  
Si me equivoco luego, veré que pasó y lo solucionaré.  
Así es para todo en esta vida.*

*Si no confías en ti mismo, en lo que eres y  
en lo que haces ningún esfuerzo servirá.*

## AGRADECIMIENTOS

*Cuando una meta se hace realidad no siempre se le atribuye al empeño que pongamos en realizarlo. Detrás de cada sueño siempre hay personas que nos apoyan y creen en nosotros. Nos animan a seguir adelante en nuestros proyectos brindándonos, de diferentes maneras, su solidaridad.*

*Por este motivo quiero agradecer de manera especial al profesor Adolfo La Rosa Toro Gómez por incentivarme a elegir esta línea de investigación, por el apoyo mostrado, por su asesoría, consideración y por sus múltiples consejos en diferentes aspectos.*

*Agradezco también a los profesores que me brindaron su apoyo y amistad, entre los cuales destacan: Gino Picasso, Juan Carlos Morales, Hugo Alarcón, Ily Mazza, Christian Jacinto, Patricia López y Elena Córdor; a mis grandes amigos y compañeros: Juan Carlos, Cyntia, Junior, Lucy, Carlitos, Renzo, Jack, César, Liu, Miguel, Jessica, Alonso y Yube, por todas las vivencias que compartimos, por su comprensión y ayuda; no puedo dejar de mencionar a Sebastián, Amet, Soffa, Zoila, José y Verónica por su solidaridad y por las facilidades que me brindaron; al profesor Clemente Luyo por su ayuda para la caracterización fisicoquímica mediante SEM.*

*Por el cariño y apoyo moral que siempre he recibido de ustedes y con el cual he logrado culminar mi tesis, terminando así con una etapa más de mi carrera profesional estaré siempre agradecida.*

## RESUMEN

El método electroquímico es una de las mejores alternativas para el tratamiento de efluentes contaminados considerándolo como una tecnología limpia y amigable con el medio ambiente debido a que mediante transferencia de electrones se producen sustancias bactericidas en la cantidad y concentración necesaria para la desinfección. Esta tecnología trae consigo ahorro en el costo y mínimo impacto ambiental.

En este trabajo se han preparado electrodos basados en dióxido de estaño,  $\text{SnO}_2$  a los cuales se incorporó antimonio o rutenio, usando un soporte de láminas de titanio mediante el método de descomposición térmica (DT). La impregnación de los electrodos se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación mediante brocha (*brushing*). Primero, se determinó la concentración óptima de antimonio utilizando una disolución etanólica de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SbCl}_3$  como disolución precursora mediante DT; segundo, para incrementar la estabilidad de los electrodos se incorporó platino y rutenio; por último, debido a las mejoras en las propiedades electrocatalíticas del electrodo que contiene rutenio, se prepararon electrodos de  $\text{SnO}_2$  con diferentes concentraciones de rutenio para determinar la cantidad óptima de este dopante a partir de una disolución etanólica de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  usando DT.

Para poder comparar la actividad catalítica de los electrodos se realizaron voltagramas cíclicos en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M, a la cual se adicionó  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  0.025M y también  $\text{NaCl}$  0.2M.

La caracterización de los electrodos fue llevada a cabo mediante Voltametría Cíclica (VC) y mediante técnicas físicas como difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La reacción utilizada para poner de manifiesto la estabilidad del electrodo fue la reacción de formación de cloro a temperatura ambiente y a pH 9.2. A este valor de pH, el electrodo fue sometido a una intensidad de corriente de 0.05 A. La variación de potencial del electrodo fue monitoreada en el tiempo mediante la técnica de cronopotenciometría con un multímetro Tech TM-145 conectado a una PC (programa MAS\_VIEW), para esto se utilizó un electrodo Calomel como electrodo de referencia y

titanio como contraelectrodo. Cuando se produjo una subida brusca de potencial, dimos por finalizada la experiencia, ya que asociamos esa subida brusca con un gran aumento en la resistencia del electrodo.

La cantidad de especies oxidantes generadas han sido medidas con un electrodo de potencial de óxido reducción (ORP). Finalmente, la cuantificación de cloro libre generado fue medida utilizando el método 4500 Cl-B, Método Yodométrico siendo los electrodos que contienen rutenio los que mostraron mejores resultados.

## INDICE

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
1.1	Generalidades sobre los electrodos de óxidos metálicos	2
1.2	Electrodos de Óxidos Mixtos	3
1.3	Metodologías clásicas de desinfección del agua	6
1.4	El papel de la electroquímica en la desinfección de aguas	7
1.5	Electro-oxidación con cloro activo	7
1.6	Agua electro-oxidada	8
1.7	Objetivo General	13
1.7.1	Objetivos específicos	14
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b>	<b>15</b>
2.1	Electrocatalisis	16
2.2	Electrodos catalíticos	16
2.3	Electrodos de Oxido de Estaño	17
2.4	Dopado	19
2.5	Técnicas y métodos de realización de depósitos	19
2.5.1	Descomposición Térmica (DT)	20
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>21</b>
3.1	Técnicas de Caracterización	22
3.1.1	Voltametría Cíclica	22
3.1.1.1	<i>Sistemas Reversibles</i>	23
3.1.2	Microscopía Electrónica	24
3.1.2.1	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	24
3.1.3	Difracción de Rayos X (DRX)	25
3.2	Técnicas de Evaluación de los electrodos	26
3.2.1	Potencial de óxido reducción	26
3.2.2	Ensayos de estabilidad anódica	27
3.2.3	Método Yodométrico I / 4500 – Cl B	29
3.2.3.1	<i>Interferentes</i>	30
3.2.3.2	<i>La concentración detectable mínima</i>	30
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS</b>	<b>31</b>

4.1 Equipos, disoluciones y reactivos.....	32
4.1.1 Equipos.....	32
4.1.2 Disoluciones y Reactivos.....	32
4.2 Procedimiento Experimental.....	33
4.2.1 Preparación de la disolución precursora.....	33
4.3 Fabricación de los electrodos.....	36
4.3.1 Pre-tratamiento del soporte.....	36
4.3.2 Aplicación de la disolución precursora.....	37
4.3.3 Formación del óxido por descomposición térmica (pirólisis).....	37
4.3.4 Activación térmica final del electrodo.....	37
4.4 Medidas del ORP.....	38
4.5 Ensayo de estabilidad anódica de los electrodos.....	38
4.6 Disoluciones, reactivos y electrodos.....	39
<b>5 CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....</b>	<b>41</b>
5.1 Caracterización electroquímica.....	42
5.1.1 Calibración del sistema electroquímico.....	42
5.1.2 Electrodo DTSn, Ti/SnO <sub>2</sub> .....	43
5.1.2.1 <i>Voltagrama del electrodo DTSn en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M</i>	43
5.1.2.2 <i>Voltagrama del electrodo DTSn en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M</i> .....	44
5.1.2.3 <i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo DTSn</i> .....	45
5.1.3 Electrodo DTSb, Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb.....	45
5.1.3.1 <i>Voltagrama del electrodo DTSb en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M</i> .....	45
5.1.4 Electrodo DT-Sb, Ti/ SnO <sub>2</sub> -Sb.....	46
5.1.4.1 <i>Voltagrama de los electrodos DT-Sb en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M</i> .....	46
5.1.4.2 <i>Voltagrama de los electrodos DT-Sb en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M</i> .....	47
5.1.4.3 <i>Prueba ORP de la serie DT-Sb</i> .....	50
5.1.4.4 <i>Prueba de estabilidad Anódica la serie DT-Sb</i> .....	51

5.1.4.5	<i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo DTSn y DTsb2</i> .....	55
5.1.4.6	<i>Difracción de Rayos X (DRX) del soporte de Ti y del electrodo DTsb2</i> .....	56
5.1.5	<i>Electrodos DTsb2-N, Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb-N</i> .....	58
5.1.5.1	<i>Voltograma de los electrodos DTsb2-N en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M</i> .....	58
5.1.5.2	<i>Voltograma de los electrodos DTsb2-N en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M</i> .....	60
5.1.5.3	<i>Prueba ORP de la serie DTsb2-N</i> .....	61
5.1.5.4	<i>Prueba de estabilidad Anódica la serie DTsb2-N</i> .....	62
5.1.5.5	<i>Comparación de los Voltogramas cíclicos de los electrodos DTsb2 y DTsb2Pt antes y después de la prueba de estabilidad anódica</i> .....	64
5.1.5.6	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los electrodos DTsb2Pt y DTsb2Ru</i> .....	67
5.1.5.7	<i>Difracción de Rayos X (DRX) del electrodo DTsb2Pt</i> .....	68
5.1.6	<i>Electrodos DT-Ru, Ti/ SnO<sub>2</sub> - Ru</i> .....	70
5.1.6.1	<i>Voltograma de los electrodos DT-Ru en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M</i> .....	70
5.1.6.2	<i>Voltograma de los electrodos DT-Ru en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M</i> .....	71
5.1.6.3	<i>Prueba ORP de la serie DT-Ru</i> .....	76
5.1.6.4	<i>Prueba de estabilidad anódica de la serie DT-Ru</i> .....	77
5.1.6.5	<i>Comparación de los Voltogramas cíclicos de los electrodos Ru2, DTRu3 y DTRu4 antes y después de la prueba de estabilidad anódica</i> .....	78
5.1.6.6	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los electrodos DTRu2 y DTRu4</i> .....	81
5.1.6.7	<i>Difracción de rayos X (DRX) del electrodo DTRu4</i> .....	82
<b>6</b>	<b>CAPÍTULO VII: DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>84</b>

## 7 CAPITULO VII: GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AGUA ELECTRO- OXIDADA Y DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE CLORO

LIBRE.....	91
7.1 Generación de agua electro-oxidada.....	92
7.1.1 Toma de muestras y conservación .....	93
7.1.2 Determinación de la concentración de cloro libre .....	93
7.1.2.1 Procedimiento experimental:.....	94
7.1.2.2 Datos y resultados .....	94
7.1.2.3 Discusión de resultados .....	95
8 CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES .....	99
9 CAPÍTULO IX: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

### Lista de Tablas

Tabla 1. Célula de mercurio De Nora: Comparación entre las condiciones de funcionamiento entre ánodos de grafito y DSA. Densidad de corriente 10 kA m <sup>-2</sup> . .....	3
Tabla 2. Potenciales estándar de agentes oxidantes [39]. .....	12
Tabla 3. Valores de ORP y tiempo de vida de supervivencia de agentes patógenos. [49].....	27
Tabla 4. Nomenclatura de las series de electrodos preparados. ....	33
Tabla 5. Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DT-Sb.....	34
Tabla 6. Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DTSb2-N. ....	34
Tabla 7. Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DT-Ru. ....	34
Tabla 8. Porcentaje nominal atómico de los electrodos. ....	35
Tabla 9. Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos, corriente de pico para los electrodos de la serie DT-Sb .....	48
Tabla 10. Corriente de pico para las diferentes velocidades de barrido del electrodo DTSb2. ....	49
Tabla 11. Velocidad de masa perdida y tiempo de vida de los electrodos DT-Sb, $i=50mA$ . ....	52
Tabla 12. Potencial de oxidación del agua en medio Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M y densidad de corriente para los electrodos de la serie DTSb2-N. ....	58

Tabla 13. Potencial de oxidación del agua/cloruro en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.2M + NaCl 0.2M y densidad de corriente para los electrodos de la serie DTSb2-N. ....	58
Tabla 14. Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos, corriente de pico para los electrodos de la serie DTSb2-N.....	61
Tabla 15. Velocidad de masa perdida por hora y tiempo de vida de los electrodos, $I = 50\text{mA}$ .....	63
Tabla 16. Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos para los electrodos de la serie DT-Ru. ....	73
Tabla 17. Corriente de pico, anódico y catódico, para los electrodos de la serie DT-Ru.....	73
Tabla 18. Corriente de pico para las diferentes velocidades de barrido de los electrodos de la serie DT-Ru. ....	74
Tabla 19. Dependencia Lineal de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electrodos de la serie DT-Ru. ....	76
Tabla 20. Velocidad de masa perdida por hora y tiempo de vida de los electrodos DT-Ru, $I = 50\text{mA}$ . ....	78
Tabla 21. Volúmenes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la estandarización del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	95
Tabla 22. Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . ....	95
Tabla 23. Volúmenes de muestra tomados (Después de la electrólisis de 100mL de NaCl al 2%. $I=50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y volumen de tiosulfato de sodio consumido durante la titulación. ....	95
Tabla 24. Concentración de cloro libre total obtenido y eficiencia para los electrodos preparados, después de la electrólisis de 100mL de NaCl al 2%. $I=50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	97

## Lista de Figuras

Figura 1. Procesos de desinfección de aguas $\square$ . ....	6
Figura 2. Diagrama de especies para un sistema cloro-agua calculado para la electrólisis de 0.1M de NaCl a 25°C en una celda no dividida con un factor de conversión de 0.2 [21]. ....	10
Figura 3. Especies cloradas obtenidas en función del potencial y el pH de la solución $\square$ . ....	11
Figura 4. Oxidación electroquímica del cloruro.....	12
Figura 5. Mecanismo para Oxidación Indirecta. ....	13
Figura 6. Posición del nivel de fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p. $\square$ .....	18
Figura 7. Representación de la estructura cristalina tipo rutilo. ....	18

Figura 8. Señal de excitación: potencial Vs tiempo en un experimento de Voltametría Cíclica.....	22
Figura 9. Voltamperograma cíclico de una disolución 6mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1.0M en $KNO_3$ [ ]. .....	23
Figura 10. Partes del electrodo ORP. ....	27
Figura 11. Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno. El incremento final del potencial del ánodo advierte de su desactivación.....	28
Figura 12. Disposición del sistema para electrólisis para la generación de agua electro-oxidada para las pruebas ORP y estabilidad. 1. Fuente poder (Corriente directa), 2. Amperímetro, 3. Voltímetro, 4. Ánodo, 5. Cátodo, 6. Solución, 7. Agitador.....	29
Figura 13. Imagen SEM del soporte de titanio tras el acondicionamiento superficial mediante ataque químico. 1250 aumentos.....	36
Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de los electrodos. ....	37
Figura 15. Sistema para la prueba de estabilidad. ....	39
<b>Figura 16.</b> Voltagrama de Platino.....	42
Figura 17. Voltagrama cíclico del electrodo de $Ti/SnO_2$ . Disolución de $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidad de barrido de 50 mV/s. (16 pirolisis). ....	43
Figura 18. Voltagrama cíclico del electrodo $Ti/SnO_2$ . Disolución de $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$ 0.025M. Electrolito de soporte $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100, 200 y 400mV/s. (16 pirolisis). ....	44
Figura 19. Imagen SEM del electrodo $DTSn, Ti/SnO_2$ . 1250 aumentos.....	45
Figura 20. Voltagrama cíclico de un electrodo de óxido de antimonio. Disolución de $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$ 0.025M. Electrolito de soporte $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100, 200 mV/s. (16 pirolisis).....	46
Figura 21. Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Sb. Disolución $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (16 pirolisis). ....	47
Figura 22. Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Sb. Disolución de $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$ 0.025M. Electrolito de soporte $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (16 pirolisis). ....	48
Figura 23. Voltagramas cíclicos del electrodo $DTSb_2$ . Disolución de $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$ 0.025M. Electrolito de soporte $Na_2SO_4$ 0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100 y 200 mV/s. (16 pirolisis).....	49
Figura 24. Corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrodo $DTSb_2$ . ....	50
Figura 25. ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DT-Sb. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm <sup>2</sup> .....	51
Figura 26. Incremento del potencial de electrodo de trabajo en función del tiempo, $I=50mA/s$ . ....	52

Figura 27. Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis, I=50mA. ....	53
Figura 28. Imágenes SEM de los electrodos: (a) DTSn, Ti/SnO <sub>2</sub> y (b) DTSb2, Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb. 1250 aumentos. ....	55
Figura 29. Imagen SEM del electrodo DTSb2, Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb, después de la prueba de estabilidad anódica. 1250 aumentos. ....	56
Figura 30. Difractograma del soporte de Titanio. ....	56
Figura 31. Difractograma del electrodo DTSb2. ....	57
Figura 32. Voltagramas cíclicos de la serie DTSb2-N. (a) Disolución Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. (b) Disolución Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis). ....	59
Figura 33. Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (20 pirólisis). ....	60
Figura 34. ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DTSb2-N. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm <sup>2</sup> . ....	62
Figura 35. Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis, I=50mA. ....	63
Figura 36. Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt. (■) Electrodo nuevo. (■) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis). ....	65
Figura 37. Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt. (■) Electrodo nuevo. (■) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis). ....	66
Figura 38. Imágenes SEM del electrodo DTSb2Pt. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos. ....	67
Figura 39. Imágenes SEM del electrodo DTSb2Ru. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos. ....	68
Figura 40. Difractograma del electrodo DTSb2Pt. ....	69
Figura 41. Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (15 pirólisis). ....	70
Figura 42. Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (15 pirólisis). ....	71
Figura 43. Voltagramas cíclicos de los electrodos de la serie DT-Ru. Disolución de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidades de barrido 50, 100 y 200 mV/s. (15 pirólisis). (a)DTRu1, (b)DTRu2, (c)DTRu3, (d)DTRu4 y (e)DTRu. ....	72

Figura 44. Corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electrodos de la serie DT-Ru. (a) DTRu2, (b) DTRu2, (c) DTRu3, (d) DTRu4 y (e) DTRu.....	75
Figura 45. ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DT-Ru. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm <sup>2</sup> .....	77
Figura 46. Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis, I=50mA.....	78
Figura 47. Voltagramas cíclicos de los electrodos DTRu2, DTRu3 y DTRu4. (■) Electrodo nuevo. (■) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (15 pirólisis).....	79
Figura 48. Voltagramas cíclicos de los electrodos DTRu2, DTRu3 y DTRu4. (■) Electrodo nuevo. (■) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (15 pirólisis).....	80
Figura 49. Imágenes SEM del electrodo DTRu2. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.....	81
Figura 50. Imágenes SEM del electrodo DTRu4. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.....	82
Figura 51. Difractograma de un electrodo DTRu4 nuevo.....	82
Figura 52. Difractograma de un electrodo DTRu4 después de la prueba de estabilidad.....	83
Figura 53. Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSn, DTSb2Pt y DTRu4. a) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M; b) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s.....	86
Figura 54. Voltagramas cíclicos de los electrodos a) DTSb2Pt y b) DTRu4. (■) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M, (■) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s.....	87
Figura 55. Fotografías de los electrodos luego de la prueba de estabilidad anódica (a) DTSb2, 30 minutos después. (b) DTSb2, 2 horas después. (c) DTRu4, 120 horas después.....	90
Figura 56. Sistema para la generar agua electro-oxidada.....	92
Figura 57. Muestra con: (a) ácido acético glacial; (b) KI; (c) almidón; (d) punto final.....	94
Figura 58. Equilibrio de ácido hipocloroso e ión hipoclorito.....	96

## **1 CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Generalidades sobre los electrodos de óxidos metálicos.

Los ánodos de óxidos soportados sobre titanio son descritos como uno de los más grandes progresos tecnológicos en el campo de la industria electroquímica. En 1965 Henry Beer patentó [1] este tipo de electrodos que son denominados (DSA -“*Dimensionally Stable Anodes*”) [2] y en la actualidad casi la mayoría de las plantas industriales utilizan ánodos de titanio recubiertos [3]. El desarrollo de estos electrodos ha sido impulsado por la demanda de la industria más importante desde el punto de vista electroquímico, la industria cloro-sosa. Estos electrodos se caracterizan por presentar una alta resistencia a la corrosión, buena conductividad y actividad electrocatalítica para la reacción de evolución del cloro; desprenden el cloro a partir de salmueras altamente concentradas y ligeramente ácidas. En muchos de los electrodos DSA los óxidos conductores de metales nobles (Ru e Ir, principalmente) se combinan con otros óxidos no conductores de metales que aumentan su estabilidad y actividad electrocatalítica, a la par que disminuyen el precio del electrodo.

Además de la elevada estabilidad de estos electrodos se le añade una ventaja adicional que encontró la industria. Al estar estos electrodos soportados sobre titanio, la versatilidad de este material hace que puedan fabricarse electrodos en forma de mallas, de redes o de metal expandido; en consecuencia, las burbujas de gas, generadas en la superficie del ánodo, pueden escapar más fácilmente que en el caso de los electrodos de grafito, disminuyendo la caída óhmica producida por “efecto burbuja”.

En la Tabla 1 se muestran las condiciones de funcionamiento para una celda electrolítica usando electrodo de grafito o electrodo DSA. La diferencia de potencial aplicada a la celda es de 4.97V con el primero y 3.90V con segundo [4], esto hace el proceso más económico con este último electrodo. La mayor ventaja que tiene el uso industrial de los electrodos DSA está más relacionada con su gran estabilidad más que con sus propiedades electrocatalíticas para la reacción deseada, ya que solo se consigue reducir el sobrepotencial anódico en 0.1V. Por tanto, el

éxito industrial de estos materiales hay que atribuírselo a sus prolongados tiempos de vida útil en la reacción de producción de cloro más que a una mejora real en la electrocatálisis del proceso.

**Tabla 1.** Célula de mercurio De Nora: Comparación entre las condiciones de funcionamiento entre ánodos de grafito y DSA. Densidad de corriente 10 kA m<sup>-2</sup>.

Condiciones	Grafito	DSA
Potencial del ánodo (V)	1.47	1.37
Caída óhmica del electrolito (V)	0.60 <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>
Caída óhmica por efecto burbuja (V)	0.90	0.13
Consumo energético (KWht <sup>-1</sup> )	3910	3040

<sup>a</sup> Distancia entre cátodo y ánodo 3 mm.

<sup>b</sup> Distancia entre cátodo y ánodo 2 mm.

Con el avance de la ciencia ha mejorado el rendimiento y encontrado nuevos usos y aplicaciones de los DSA que han generado interés en los últimos años. Una de estas aplicaciones es la generación de especies oxidantes mediante electrólisis, agua electro-oxidada, dependen del material usado en la fabricación del electrodo y del soluto utilizado en la disolución. El agua electro-oxidada puede ser generada electroquímicamente a partir una disolución acuosa de cloruro de sodio. El resultado final es una mezcla de especies reactivas de cloro y oxígeno con numerosas aplicaciones en medicina y desinfección.

## 1.2 Electrodo de Óxidos Mixtos

Los electrodos de RuO<sub>2</sub> soportados sobre titanio son los ánodos activos más importantes usados en la industria cloro sosa [5]; sin embargo, el RuO<sub>2</sub> es poco estable a elevado potencial [6]. Por este motivo, el RuO<sub>2</sub> es mezclado con aditivos como IrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> para mejorar la actividad, estabilidad o selectividad de los electrodos hacia la reacción de evolución de cloro [5- 7] así como también disminuir el precio del electrodo [8]. Un punto clave que explica en muchos casos la mejora

de las propiedades de la capa del óxido electrocatalítico mixto es la similitud entre las estructuras cristalinas de los diversos óxidos. Esta similitud promueve que se formen disoluciones sólidas más estables tanto química como electroquímicamente, o aumentan grandemente la dispersión del metal noble mejorando sus propiedades electrocatalíticas.

El  $\text{RuO}_2$  es un electrocatalizador activo para la reacción de evolución de oxígeno así como para la reacción de evolución de cloro, las dos reacciones electroquímicas ocurren paralelamente en los ánodos basados en óxidos de rutenio. La velocidad de reacción depende de la concentración del ion cloruro en el electrolito y de la composición del óxido en el ánodo [5, 6, 8, 9].

A lado del  $\text{RuO}_2$ , el  $\text{SnO}_2$  es frecuentemente usado como modulador, porque produce un efecto sinérgico que cataliza la reacción de evolución de oxígeno y la oxidación de compuestos orgánicos, además incrementa la estabilidad de los recubrimientos cuando se compara al  $\text{TiO}_2$  [10].

Diversos estudios han demostrado la utilidad de los electrodos de  $\text{SnO}_2$  en la producción electroquímica de  $\text{O}_2$ , así como en la oxidación anódica de contaminantes orgánicos. Sin embargo, un serio problema de estos electrodos es su baja estabilidad en condiciones de polarización anódica [3]. Los electrodos basados en  $\text{SnO}_2$  se caracterizan por presentar un elevado sobrepotencial para la reacción de producción de oxígeno lo que lo convierten en un material adecuado para su uso como DSA de cloro [3, 11, 12].

G Fóti, D Gandini, Ch Comninellis [13] reportaron que el elevado sobrepotencial para la reacción de producción de oxígeno de los electrodos de  $\text{SnO}_2$  lo convierten en un material adecuado para su uso como DSA de cloro o para la destrucción de compuestos orgánicos.

T. Arikado, C. Iwakura y H. Tamura [14] reportaron que se obtuvieron relaciones lineales entre la entre el logaritmo de la densidad de corriente y el potencial del electrodo para la reacción de evolución de cloro.

F. Montilla Jiménez [3] reporta que los electrodos  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$  presentan una elevada eficiencia en la eliminación de los compuestos

aromáticos debido a la elevado sobrepotencial para la reacción de oxígeno, pero son muy poco estables en condiciones de polarización anódica.

Kaijin Zhu, Wencai Zhang, Huifang Wang, Zhongliang Xiao [15] reportan que los electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  son adecuados en la eliminación de fenoles y la elevada eficiencia obtenida se le atribuye a la capa de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Este electrodo presenta un elevado potencial de evolución de oxígeno y la cantidad de corriente consumida es menor cuando se compara con otros electrodos, como  $\text{Ti/PbO}_2$ , bajo las mismas condiciones.

Comninellis Comninellis y De Battisti [16,17] reportan que los electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  también generan radicales hidroxilo.

Otras investigaciones reportan que los ánodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  presentan buena eficiencia en la desinfección de efluentes contaminados con bacterias coliformes además de que proveen una alternativa para desinfección más económica que la UV. [18] Estos resultados sugieren que estos ánodos además de destruir contaminantes orgánicos son capaces de inactivar patógenos simultáneamente.

Xuhui Mao, Fang Tian, Fuxing Gan, An Lin y Xuejun Zhang [19] reportan que los electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$  exhiben una alta degradación de colorantes azo.

Wan Xin, Tang Dian y Zhou Jing [11] reportan que los ánodos que contienen óxido de estaño son los más frecuentemente usados en la industria cloro-sosa, especialmente en los ánodos de óxidos ternarios  $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{RuO}_2/\text{Ti}$ .

Después de este breve repaso acerca de los materiales para ser usados en la generación de cloro, es evidente que los electrodos DSA han sido estudiados con profundidad con el fin de comprender y mejorar sus propiedades electrocatalíticas empleando una gran variedad de técnicas experimentales, tanto electroquímicas, como otras más características de la Ciencia de Materiales.

Por lo tanto, los trabajos desarrollados por los investigadores arriba mencionados, nos llevan a pensar que el óxido de estaño es un buen material para ser usado como ánodo en la generación de agua electro-

oxidada y los óxidos de antimonio, platino y rutenio son buenos candidatos para actuar como dopantes por lo que pueden ser usados en la descontaminación y desinfección de aguas.

En este contexto el material del ánodo juega un papel crítico, porque este deberá ser inocuo, barato y deberá tener un periodo de vida largo. Por esta razón, este trabajo de investigación se ha enfocado en la mezcla de óxidos de estaño, antimonio, rutenio y platino los cuales pueden representar una buena elección en términos del tiempo de vida. La incorporación de un metal noble puede mejorar la eficiencia bajo condiciones agresivas.

### 1.3 Metodologías clásicas de desinfección del agua

La desinfección del agua puede hacerse mediante procesos naturales o artificiales, estos últimos pueden ser químicos o físicos y son mostrados en la Figura 1.

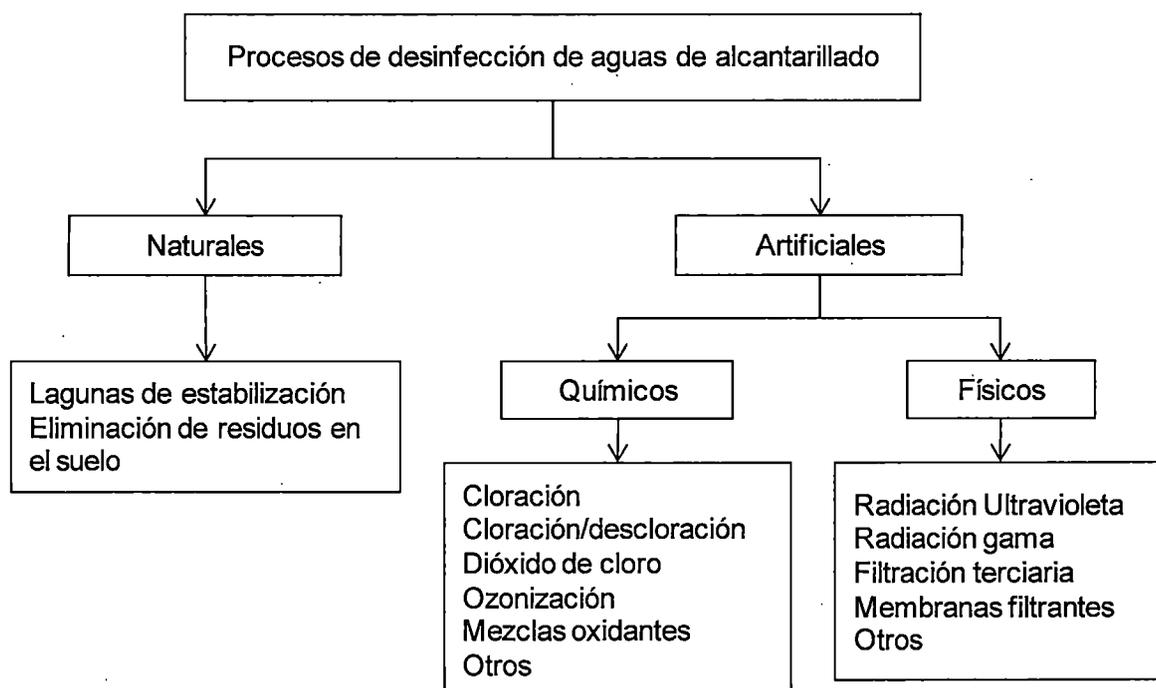


Figura 1. Procesos de desinfección de aguas [20].

#### 1.4 El papel de la electroquímica en la desinfección de aguas

El método electroquímico es una de las mejores alternativas para el tratamiento de efluentes contaminados considerándolo como una tecnología limpia y amigable con el medio ambiente debido a que mediante transferencia de electrones se producen sustancias bactericidas en la cantidad y concentración necesaria para la desinfección. Esta tecnología trae consigo ahorro en el costo y mínimo impacto ambiental.

Los principales agentes desinfectantes que se producen por la vía electroquímica son:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2$  en los que el cloro es el principio oxidante y  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los que el oxígeno es el oxidante.

#### 1.5 Electro-oxidación con cloro activo

El  $\text{Cl}_2$  y especies como  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$  son oxidantes químicos fuertes y han sido usados tradicionalmente para el tratamiento industrial de aguas residuales [21,22]. Estos agentes también se emplean extensamente en la desinfección de agua potable [20,23]. La tecnología electroquímica ofrece un procedimiento alternativo de oxidación indirecta para la eliminación de contaminantes orgánicos con las especies de cloro activo generada a partir de la oxidación directa del ión cloruro en ánodos adecuados además de tener un efecto bactericida.

Este método es capaz de producir cloro activo, in-situ, el cual presenta las siguientes ventajas [22]:

- i. El transporte y el almacenamiento peligroso del cloro para el agua es evitado [21].
- ii. Destrucción más rápida de la materia orgánica en comparación con la oxidación química.
- iii. Los costos totales son mucho más bajos que con la tecnología química convencional.

Sin embargo, presenta las siguientes desventajas [22]:

- i. Posible formación de compuestos orgánicos clorados, como Trihalometanos (THM), por reacción con los contaminantes orgánicos [21].
- ii. La electrogeneración de cloro puede generar subproductos tales como:  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , que tienen alto riesgo para la salud y la vida.

Estas desventajas se pueden minimizar generando agua electro-oxidada con un menor impacto ambiental así como menor dificultad en el manejo de sustancias químicas potencialmente peligrosas. Además, tiene un bajo costo y es de fácil operación.

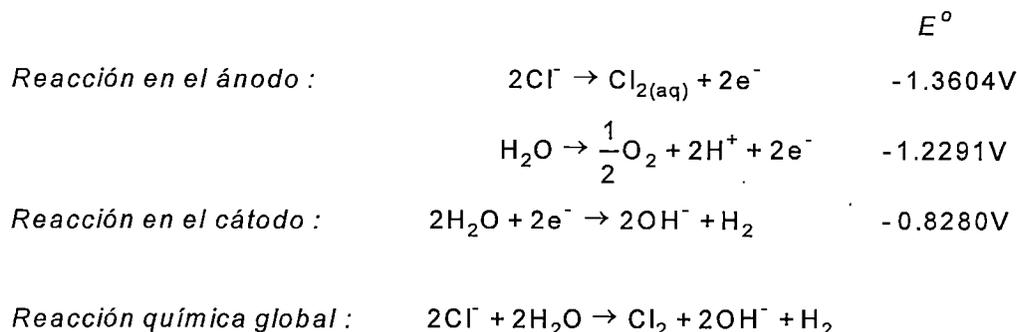
## **1.6 Agua electro-oxidada**

Esta tecnología fue probada por primera vez en Japón y hoy en día, se utiliza en diversos campos en los la agricultura, la ganadería, y las zonas que dependen de la desinfección bacteriana. Se ha probado que el agua electro-oxidada es efectiva en la desinfección de superficies, eliminación de patógenos como *Scherichia Coli*, *Salmonella Enteritidis*, *Listeria Monocytogenes*, etc. [24,25,26,27,28,29] y ha sido utilizada por médicos y dentales en la desinfección de heridas [30,31] y en la desinfección de equipo médico [32]. Recientemente, el agua EO ha recibido una gran atención en la industria de alimentos como en equipos de procesamiento de alimentos, vegetales, frutas, aves de corral, carne y mariscos [33,34,35] como una alternativa al cloro para reducir la contaminación microbiana.

La mayor ventaja del uso de agua electro-oxidada es la inactivación de bacterias con un menor impacto ambiental así como menor dificultad en el manejo de sustancias químicas potencialmente peligrosas. Además, tiene un bajo costo y es de fácil operación.

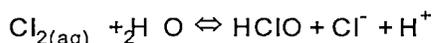
Es bien conocido que la electrólisis de una solución acuosa de NaCl en una celda no dividida genera agua electro-oxidada [36], con propiedades oxidantes, lo que la hace útil para efectuar algunos

mecanismos de desactivación de microorganismos. Se produce la oxidación directa de cloruro para dar cloro soluble. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



En el ánodo aparecen dos reacciones competitivas, la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno, que aparece como reacción no deseada. La polarización por activación de cada uno de los electrodos desempeñará un rol muy importante en la obtención de la máxima eficiencia en la producción de cloro.

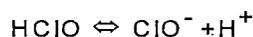
El cloro generado, es rápidamente hidrolizado y bismutado dando ácido hipocloroso y el ion cloruro:



Si la concentración de cloro disuelto excede su solubilidad, la sobresaturación impulsa la formación de burbujas de gas cloro. Como el cloro electrogenerado se difunde alejándose del ánodo, puede reaccionar con los iones cloruro para formar iones tricloruro:

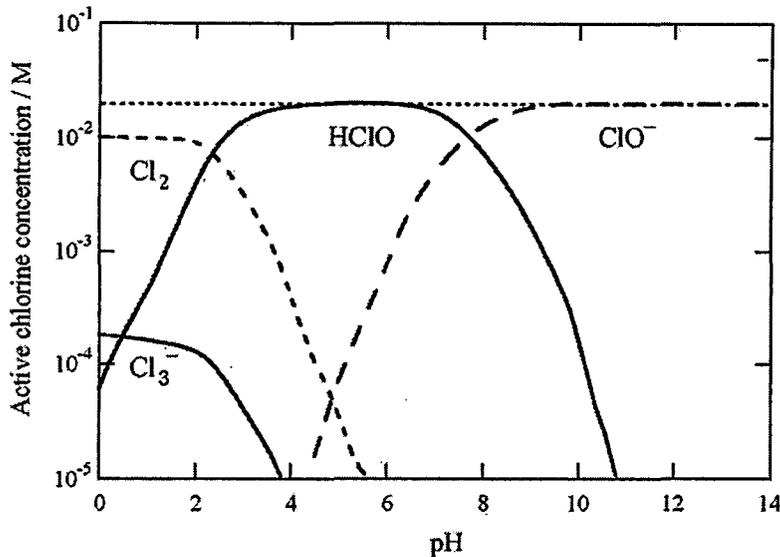


El ácido hipocloroso ( $\text{pK}_a = 7.55$  [37]) puede disociarse en hipoclorito (agente oxidante) y  $\text{H}^{+}$  dependiendo del pH del agua de acuerdo al siguiente equilibrio:



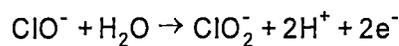
La Figura 2 muestra las especies de cloro activo ( $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}_3^{-}$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^{-}$ ) calculadas durante la electrólisis de  $\text{NaCl}$  0.1M con una conversión de  $\text{Cl}^{-}$  de 0.2. El  $\text{Cl}_3^{-}$  es formado a muy baja concentración y a pH menores

a 4.0, mientras que la especies predominantes son  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  a pH cercano a 3,  $\text{HClO}$  en el rango de pH de 3-8 y  $\text{ClO}^-$  a  $\text{pH} > 8.0$  [21].

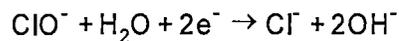


**Figura 2.** Diagrama de especies para un sistema cloro-agua calculado para la electrólisis de 0.1M de NaCl a 25°C en una celda no dividida con un factor de conversión de 0.2 [21].

Como la mayoría de electrólisis en celdas no divididas son tratadas en medio alcalino generan predominantemente  $\text{ClO}^-$ . La concentración de  $\text{ClO}^-$  puede ser limitada por la oxidación de  $\text{ClO}^-$  a  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  así:

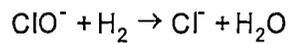
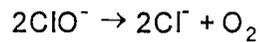
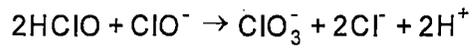


También es posible la pérdida de  $\text{ClO}^-$  por reducción a ion cloruro en el cátodo:

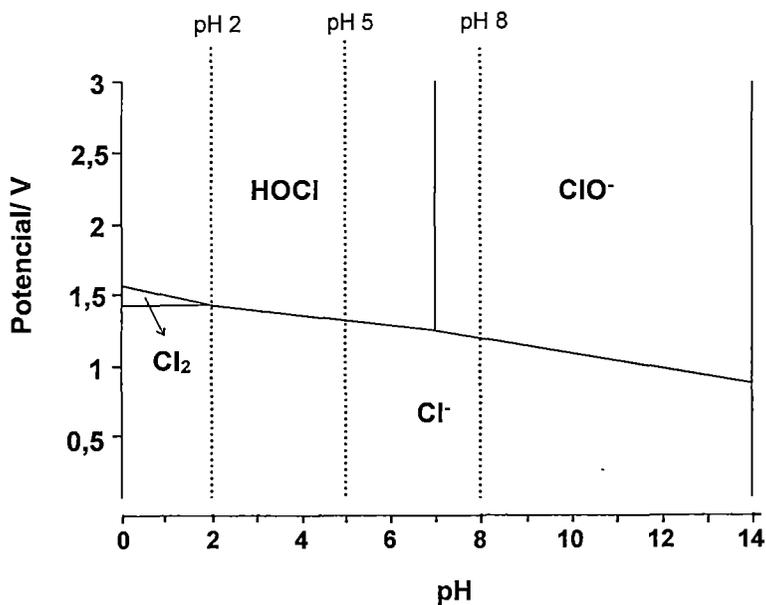


La velocidad de las 4 últimas reacciones, y también la de formación de  $\text{Cl}_2$ , depende de la actividad electrocatalítica del ánodo, concentración del ión cloruro, velocidad de agitación, temperatura y densidad de corriente.

Otras reacciones que pueden ocurrir en el seno de la solución y las cuales se propician con el aumento de la temperatura son las siguientes:



En la Figura 3 se observa un diagrama con las principales especies del cloro en función del pH y el potencial. Tal y como se aprecia, a pH superior de 6.5 prácticamente todo el cloro se encuentra en forma de  $\text{ClO}^-$  mientras que a pH inferior como  $\text{HClO}$ . Es por tanto de vital importancia el ajuste y control del pH.



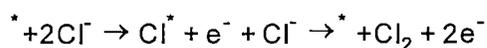
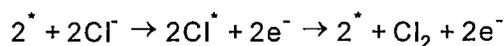
**Figura 3.** Especies cloradas obtenidas en función del potencial y el pH de la solución [38].

Los potenciales estándar de las diferentes especies posibles de ser generadas en la electrólisis se presentan en Tabla 2 [39].

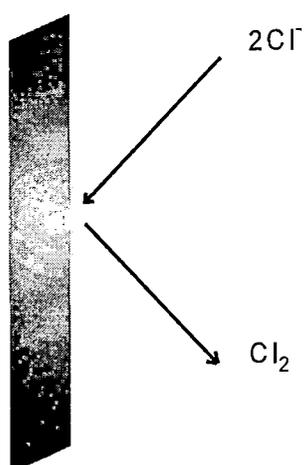
**Tabla 2.** Potenciales estándar de agentes oxidantes [39].

Especie	E°/V
OH <sup>-</sup>	2.80
HClO	1.62
ClO <sup>-</sup>	1.48
Cl <sub>2</sub>	1.36

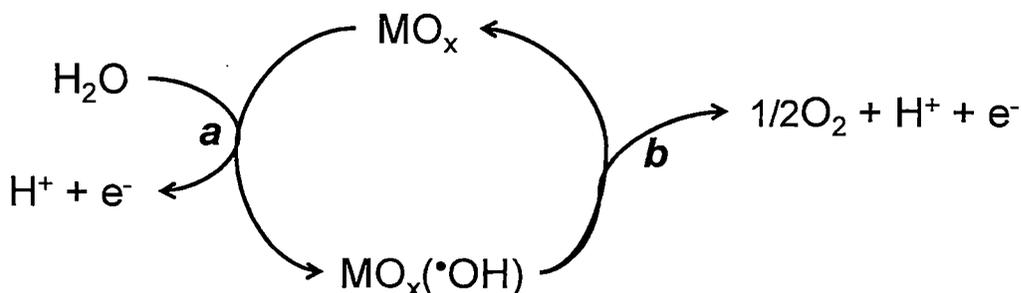
Una gran variedad de mecanismos de reacción para la generación de cloro han sido sugeridos basados en experimentos indirectos como pendientes de Tafel y ordenes de reacción. Un posible mecanismo de reacción de formación para el cloro es el siguiente [6]:



Aquí, \* es un sitio activo el cual puede estar en la superficie de un átomo de oxígeno o metal. El mecanismo depende fuertemente del material catalítico, potencial electrostático y del electrolito.

**Figura 4.** Oxidación electroquímica del cloruro.

El mecanismo para la reacción de producción de oxígeno en electrodos de óxidos metálicos con el catión en el estado de oxidación más elevado (como  $\text{PbO}_2$  o  $\text{SnO}_2$ ) es el siguiente:



**Figura 5.** Mecanismo para Oxidación Indirecta.

En el presente trabajo se obtendrán especies oxidantes mediante la electrólisis de una solución conductora preparada con sales inocuas, como el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), utilizando electrodos catalíticos basados en  $\text{SnO}_2$  en la generación de sustancias oxidantes como cloro ( $\text{Cl}_2$ ), ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ), hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), oxígeno activo ( $\text{O}_2^{\cdot}$ ), radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\cdot}$ ), etc. los cuales poseen propiedades bactericidas. El efecto biocida de estas sustancias oxidantes tiene un tiempo de vida relativamente corto, aproximadamente 30 minutos, suficiente para eliminar las bacterias y no dejar residuos contaminantes y dañinas al medio ambiente. La descomposición de las sustancias oxidantes ocurre espontáneamente a las condiciones ambientales siendo el producto final las mismas que les dieron origen  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$ .

### 1.7 Objetivo General

Preparar y caracterizar electrodos basados en dióxido de estaño con antimonio, platino y rutenio para la generación de agua electro-oxidada.

### 1.7.1 Objetivos específicos

- Preparar electrodos de dióxido de estaño con composiciones nominales de Antimonio, Platino y Rutenio soportados en láminas de titanio mediante la técnica de descomposición térmica en el rango de composiciones de 7 a 50 por ciento nominal atómico.
- Caracterizar los electrodos de dióxido de estaño preparados mediante Voltametría Cíclica, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para descifrar las especies electroquímicas en el proceso electroquímico.
- Comparar las actividades catalíticas de los electrodos preparados mediante la producción especies oxidantes mediante electrólisis.
- Determinar el tiempo de vida útil de los electrodos en su funcionamiento como ánodos en una celda de generación de hipoclorito.
- Evaluar el comportamiento de los electrodos en la generación de agua electro-oxidada.

## **2 CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Electrocatálisis

La electrocatálisis es un término utilizado para designar el aumento de velocidad de reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre sustancias catalíticas, las cuales no sufren cambios. El uso de este concepto se ha extendido a los sistemas que presentan una interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, de ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis [40].

El objetivo de la electrocatálisis es seleccionar el material de electrodo más activo [41] y diseñar la superficie electródica de manera tal, que se obtenga una alta densidad de corriente (es decir, una alta velocidad de reacción cerca del potencial de equilibrio). Muchas reacciones de transferencia electrónica simple son reversibles en un amplio rango de materiales electródicos y por lo tanto, no requieren de un catalizador. Por el contrario, reacciones electrónicas de varias etapas requieren a menudo un sobrepotencial muy elevado con el objetivo de obtener una densidad de corriente adecuada [40].

El proceso electrocatalítico depende de la habilidad con que las especies electroactivas, productos intermediarios, producto o, de hecho de las especies aparentemente no implicadas en el proceso de transferencia electrónica, se adsorben sobre la superficie del electrodo, es decir, que forman un tipo de enlace con la superficie del material de electrodo.

## 2.2 Electroodos catalíticos

Un electrodo catalítico está caracterizado por una alta área superficial, alta conductividad eléctrica, alta estabilidad y un bajo costo en adición a su función catalítica.

Los principales requisitos que tiene que cumplir un material electródico para poder ser usado en aplicaciones tecnológicas son [3]:

1. Elevada área superficial.
2. Alta conductividad eléctrica.
3. Buenas propiedades electrocatalíticas.

4. Estabilidad mecánica y electroquímica prolongada.
5. Elevada selectividad.
6. Disponibilidad y bajo coste.
7. Inocuidad.

Aunque todas estas propiedades combinadas son necesarias en las aplicaciones tecnológicas de un electrodo, alguno de estos puntos requiere alguna atención especial, dependiendo de la aplicación del electrodo. Los puntos (2) y (4) son aquellos que tienen más interés cuando se quiera trabajar con densidades de corriente elevadas, sin embargo el punto (3) es el más estudiado desde un punto de vista fundamental.

### 2.3 Electrodo de Oxido de Estaño

Los electrodos de dióxido de estaño son preparados generalmente mediante descomposición térmica de disoluciones alcohólicas de un cloruro de estaño [42]. Los electrodos así preparados pueden contener estaño metálico, subóxidos de estaño y un porcentaje de cloro incorporado a la red cristalina que actúa como dopante [3].

Este óxido es estable a elevadas temperaturas y resistente al ataque químico producido por los ácidos y bases comunes [43]. Es un semiconductor tipo *n* con una amplia separación entre la banda de conducción y la banda de valencia (3.5 - 4.0 eV) [44]. La conductividad del SnO<sub>2</sub> aumenta al aumentar la temperatura. Este es un comportamiento típico de los semiconductores [45].

Este óxido tiene una fase estable, conocida como casiterita, SnO<sub>2</sub> ( $\rho = 6.95 \text{ g cm}^{-3}$ ), y otra denominada romarchita, SnO. Cristaliza en una estructura tetragonal tipo rutilo. En la estructura cada catión se encuentra situado en el centro de un octaedro formado por oxígenos. Los átomos de oxígeno se encuentran en el centro de un triángulo equilátero formado por los cationes metálicos [46]. La distancia más corta entre metal y metal se da a lo largo del eje *c* de la celdilla unidad.

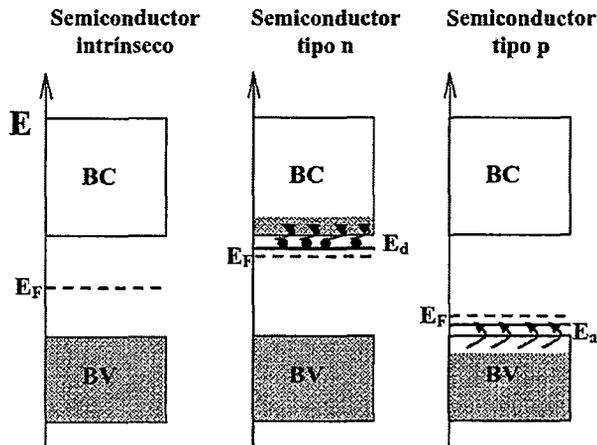


Figura 6. Posición del nivel de fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p. [47]

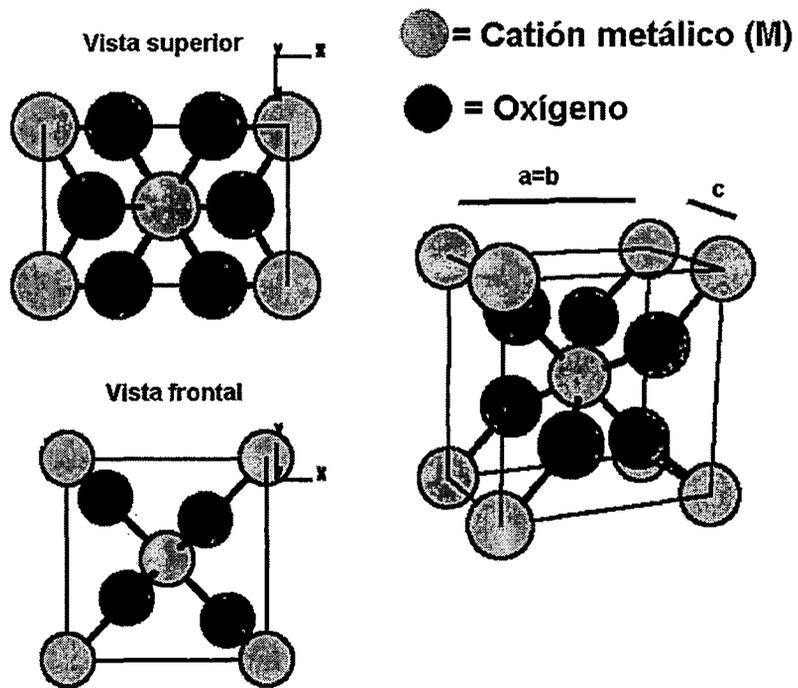


Figura 7. Representación de la estructura cristalina tipo rutilo.

El  $\text{SnO}_2$  presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas, varistores, catalizadores, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas.

## 2.4 Dopado

Debido a que el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor, es muy importante mejorar su conductividad, propiedades electrocatalíticas y tiempo de vida útil; mediante el uso de impurezas. Su conductividad se puede aumentar significativamente mediante la introducción controlada de materiales que producen deficiencias de oxígeno en la estructura o mediante la introducción de un átomo dopante en la red cristalina. Algunos dopantes empleados son, el arsénico, el cloro, el fósforo, pero sin duda los elementos más utilizados para aumentar la conductividad del dióxido de estaño a temperatura ambiente han sido el indio, el antimonio y el flúor [3].

El  $\text{RuO}_2$  y el  $\text{IrO}_2$  son los óxidos metálicos más usados en la industria electroquímica y usualmente se combinan con óxidos no conductores de metales para aumentar la estabilidad, actividad electrocatalítica y disminuir el precio del electrodo. Estos dos óxidos presentan algunos aspectos en común, como es su buena conductividad (de tipo metálico) y su estructura cristalina, estructura tipo rutilo. Esta estructura cristalina es adoptada por muchos dióxidos de un buen número de metales tanto del bloque  $p$  (Sn, Pb, Ge, Te y Si) como metales de transición de las series  $3d$ ,  $4d$  y  $5d$  (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt y algunos más) [3].

Un punto clave que explica en muchos casos la mejora de las propiedades de la capa del óxido electrocatalítico mixto es la similitud entre las estructuras cristalinas de los diversos óxidos. Esta similitud promueve que se formen disoluciones sólidas más estables tanto química como electroquímicamente, o aumentan grandemente la dispersión del metal noble mejorando sus propiedades electrocatalíticas.

Los metales nobles aumentan la estabilidad de la capa de óxido incrementando el tiempo de vida útil del electrodo.

## 2.5 Técnicas y métodos de realización de depósitos

Existen una gran variedad de técnicas para el desarrollo de depósitos de óxidos conductores. Las propiedades de estos depósitos

dependerán, fundamentalmente, de su estructura, morfología superficial y de la naturaleza de las sustancias empleadas, parámetros que están relacionados con la técnica que se utilice para la realización del depósito. Entre las más utilizadas tenemos: evaporación en vacío, bombardeo (sputtering), depósito químico en fase vapor (chemical vapour deposition), pulverización mas pirolisis (spray pyrolysis), técnica de mojado (dip), pintado (brushing), crecimiento químico (chemical solution growth), etc.

La mayor dificultad en la preparación de electrodos de estaño es el control de la cantidad de  $\text{SnO}_2$  en el recubrimiento, ya que la volatilización del  $\text{SnCl}_4$  ocurre a temperaturas por encima de  $114^\circ\text{C}$ , por este motivo debemos ser cuidadosos en el control de los parámetros del proceso. Existen diferentes métodos para preparar óxidos de estaño, rutenio y antimonio, en solución, evitando la pérdida de estaño, como son sol gel, co-precipitación y precursor polimérico (Pechini). El método sol gel permite un buen control del contenido de estaño así como del tamaño de partícula, aunque el método Pechini es preferido por la facilidad de ejecución, por los buenos resultados obtenidos y por proporcionar mayor estabilidad que otras técnicas para elaborar nano-óxidos [10], lo que lo convierte en el método más prometedor para la obtención de óxidos de  $\text{SnO}_2$  [48]. Sin embargo, el método del precursor polimérico, Pechini, es más costoso y tiene más parámetros a considerar que cuando se compara con la ruta estándar, Descomposición Térmica (DT).

Por este motivo en el presente trabajo se hizo uso del método (DT).

### 2.5.1 Descomposición Térmica (DT)

Las reacciones de descomposición son aquellas en las que un compuesto se descompone para dar uno o más elementos o compuestos. La descomposición térmica se refiere a cuando el compuesto se descompone para dar origen a un nuevo producto en la presencia de calor [49].

La temperatura de descomposición de una sustancia es la temperatura a la cual la sustancia se descompone químicamente.

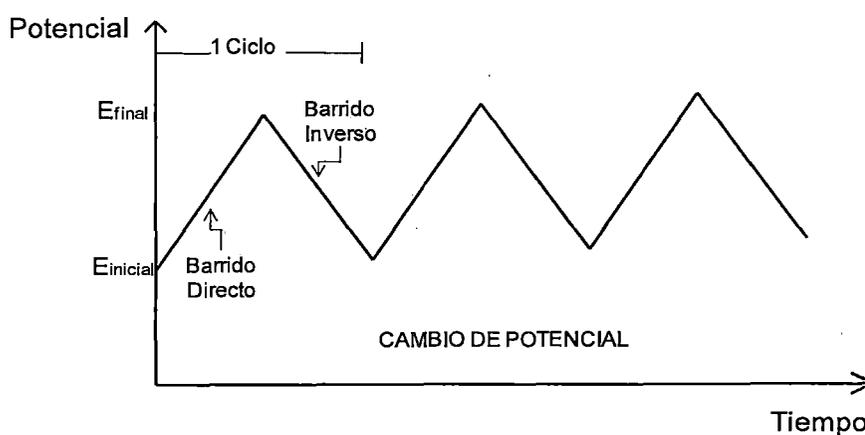
### **3 CAPÍTULO III: DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### 3.1 Técnicas de Caracterización

#### 3.1.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es la técnica más ampliamente usada para adquirir información cualitativa acerca de reacciones electroquímicas. La importancia de la voltametría cíclica es resultado de su habilidad para proveer considerable información en los procesos redox termodinámicos, en la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y en los procesos asociados con las reacciones de adsorción [50].

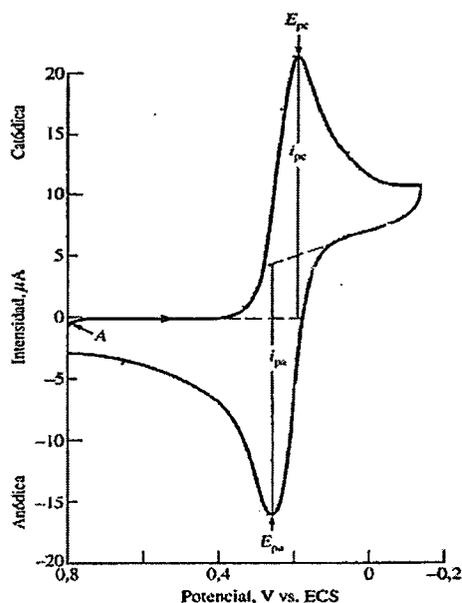
Este método puramente electroquímico consiste en el registro de la respuesta (corriente) de un electrodo ante la aplicación de una perturbación externa variable (potencial). En una experiencia de voltametría cíclica, el generador de señales hace variar, a través del potencióstato, el potencial del electrodo de trabajo desde un valor inicial hasta otro final y después invierte el barrido, volviendo al potencial inicial. En la Figura 8 se observa la curva de excitación  $E = f(t)$  de perfil triangular  $E = E_0 \pm vt \pm 2\lambda t$  ( $\lambda = 0, 1$ ), donde  $v$  es la velocidad de barrido. La señal que se registra es la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo como respuesta a esta perturbación, en función del potencial aplicado. En particular esta técnica ofrece una rápida localización de los potenciales redox de las especies electroactivas y una conveniente evaluación de los efectos medidos sobre los procesos redox [50].



**Figura 8.** Señal de excitación: potencial Vs tiempo en un experimento de Voltametría Cíclica.

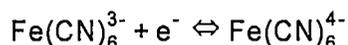
## 3.1.1.1 Sistemas Reversibles

Los dos parámetros importantes desde el punto de vista electroanalítico en la voltamperometría de barrido lineal son la corriente de pico  $I_p$ , y el potencial de pico  $E_p$  en un voltamperograma como se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Voltamperograma cíclico de una disolución 6mM de  $K_3Fe(CN)_6$  y 1.0M en  $KNO_3$  [51].

Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódico  $I_{pa}$  y catódico  $I_{pc}$  son aproximadamente iguales, pero de signo opuesto, y la diferencia de los potenciales de pico es de  $0.0592/n$ , donde  $n$  es el número de electrones implicados en la semireacción. Para el sistema mostrado en la Figura 9, la reacción es la siguiente:



Además, para un sistema reversible la corriente de pico está definida por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.4463nFAC(nF/RT)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2}$$

Donde  $I_p$  esta expresada en amperios,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es el área del electrodo en  $cm^2$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o reduce en  $cm^2 \cdot s^{-1}$ ,  $C$

es la concentración de dicha especie en el seno de la disolución en  $V.s^{-1}$  y  $V$  es la velocidad de barrido de potencial en  $V.s^{-1}$ .

### 3.1.2 Microscopía Electrónica

Existen 2 tipos de microscopía: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

#### 3.1.2.1 *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

Esta es una técnica que consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, de suficiente energía, que al interactuar con la materia nos proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos de la superficie de la muestra. La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado en el análisis de diversas superficies y da una información sobre la morfología de las muestras, permitiendo una resolución de unos miles de Å, dependiendo de la naturaleza de la muestra.

Los electrones retrodispersados son aquellos que rebotan elásticamente sobre la superficie de la muestra. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico, mayor intensidad de la señal). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico ( $Z$ ) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

Los electrones secundarios son aquellos arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario. Nos proporcionan información acerca de la morfología de la superficie. Con ellos se obtiene una imagen de la muestra. Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar a nuestro detector. Por tanto, la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros.

Requisitos de las muestras que son analizadas con SEM son:

- Muestras secas con estabilidad química y dimensional.
- Resistencia a la baja presión (Vacío)
- Muestras de grandes dimensiones.
- Muestras conductoras para trabajar a vacío y alta resolución.
- Procedimientos para hacer conductora la muestra. Metalización Au, Pd o C.

Ejemplos de muestras estudiadas por SEM:

- Muestras inorgánicas: metales, suelos, polímeros, pinturas, maderas, etc.
- Muestras Orgánicas: tejidos animales y vegetales, cultivos celulares, etc.

### 3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más potentes y más comúnmente utilizadas en el análisis estructural de cristales. La DRX es una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas. Esta técnica proporciona información acerca de los minerales y compuestos o fases que constituyen la muestra.

Se basa en la propiedad de producir un conjunto de haces difractados característicos o cuantizados cuando es irradiado por rayos X monocromáticos. Por ejemplo se puede utilizar radiación Cu-K $\alpha$ . El análisis necesita de una serie de patrones formados por cristales orgánicos e inorgánicos, naturales o artificiales.

Por DRX se puede realizar:

- Análisis cualitativo de fases naturales o artificiales, orgánicas e inorgánicas.
- Análisis estructural. Determinación de estructuras cristalinas.

La información destacable de un difractograma es que nos proporciona los ángulos de Bragg, los índices de miller, las distancias interplanares y las intensidades relativas de los picos.

La composición cristalina de los electrodos se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X, para el análisis, se utilizó tubo de Cu  $k\alpha$  (1.541874 nm) en un difractómetro SHIMADZU modelo DRX-6000, con energía de 40KV, 30 mA.

## **3.2 Técnicas de Evaluación de los electrodos**

### **3.2.1 Potencial de óxido reducción**

El potencial de óxido reducción (ORP), representa la actividad o fuerza de compuestos oxidantes o reductores en relación a su concentración en una disolución [52].

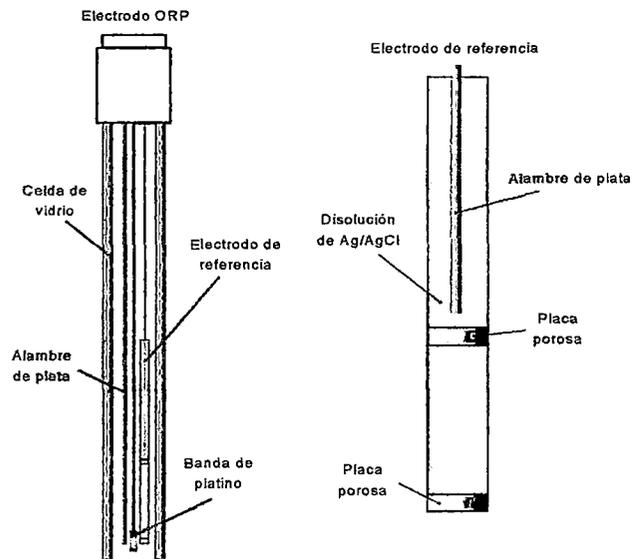
El ORP se mide en mV haciendo uso de un electrodo de Potencial de Óxido Reducción más conocido como ORP, el cual consta de un electrodo de trabajo de platino, un contraelectrodo de plata y un electrodo de referencia de Ag/AgCl; el electrodo de trabajo mide la diferencia de potencial generada por el contacto de las especies oxidantes o reductoras con respecto al electrodo de referencia. En la Figura 10 podemos observar un esquema del electrodo ORP y del electrodo de referencia que es parte de él [53,54].

El electrodo de ORP utiliza el área de la superficie del platino para acumular carga positiva o negativa debido a la presencia de oxidantes o reductores, según sea el caso, pero sin reaccionar químicamente. En una disolución con una concentración de oxidantes exactamente igual a la concentración de agentes reductores, la diferencia de potencial generada sería cero. Si se incrementa la concentración de especies oxidantes en la disolución, traerá consigo que la superficie del electrodo de platino se cargue en forma positiva porque éstas sustraen electrones de la superficie del electrodo estableciéndose así una diferencia de potencial que será medida contra el electrodo de referencia. La carga se mide en relación a la solución, por lo que el ORP depende de la concentración.

En la Tabla 3 se muestran valores de ORP y el tiempo de supervivencia de 4 agentes patógenos. Cuanto más positivo el valor de ORP mayor es el poder de esterilización del agua.

**Tabla 3.** Valores de ORP y tiempo de vida de supervivencia de agentes patógenos. [52]

Patógeno/Indicador	Survival at ORP (mV)		
	<485	550<x<620	>665
Eschericha Coli	>300s	<60s	<10s
Salmonela	>300s	>300s	>20s
L. monocytogenes	>300s	>300s	>20s
Thermotolerant coliform	>48h	>48h	<30s



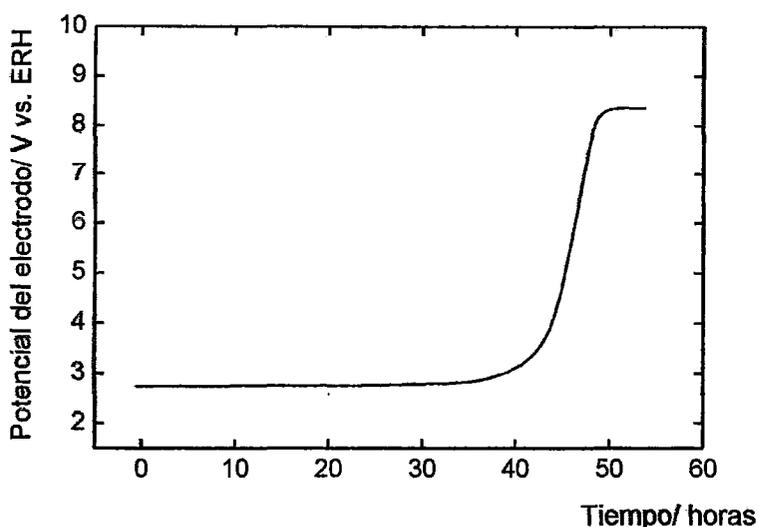
**Figura 10.** Partes del electrodo ORP.

### 3.2.2 Ensayos de estabilidad anódica

Diversos estudios anteriores han demostrado la utilidad de los electrodos de dióxido de estaño en la producción electroquímica de O<sub>2</sub>, así como en la oxidación anódica de contaminantes orgánicos. Sin embargo un serio problema de estos electrodos es su baja estabilidad en condiciones de polarización anódica

La Figura 11 muestra la tendencia general del potencial de un ánodo DSA con el tiempo en la reacción de producción de oxígeno a densidad de corriente constante. Se puede observar que durante un tiempo el potencial del electrodo es estable, sin embargo después de un

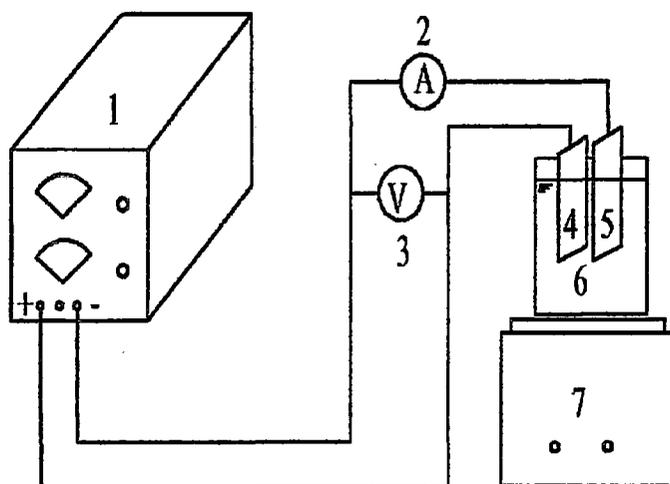
determinado tiempo de operación, se aprecia un brusco incremento del potencial del electrodo lo que indica que el electrodo se encuentra desactivado. Se considera que una diferencia de potencial de 5 V sobre el valor inicial es evidencia de la desactivación del electrodo, por lo que se dice que ha llegado al final de su vida útil [3].



**Figura 11.** Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno. El incremento final del potencial del ánodo advierte de su desactivación.

Uno de los parámetros más importantes en la elección de los electrodos es su estabilidad, ya que es necesario que el potencial del electrodo se mantenga constante durante todo el proceso electroquímico. En la prueba de estabilidad electroquímica se calcula el tiempo durante el cual el electrodo mantiene su actividad catalítica dentro de los límites previstos, es por ello que a esta prueba también se le conoce como determinación del tiempo de vida útil. La determinación del tiempo de vida real de un electrodo es muy difícil de obtener a menos que se lleven a cabo experimentos extremadamente largos o bien evaluaciones después de largos periodos de uso. Sin embargo, se dispone de ensayos acelerados, que si bien es cierto no reproducen exactamente las condiciones de operación, permiten evaluar la estabilidad del material a utilizar como electrodo.

El valor del tiempo de vida útil es un factor fundamental para posicionamiento a nivel industrial, ya que muchos electrodos con muy buenas propiedades electrocatalíticas presentan baja estabilidad. Los electrodos dimensionalmente estables (DSA) son particularmente estables, logrando superar fácilmente las 2000 horas de uso a las densidades de corriente de operación y con un comportamiento electrocatalítico estable. Una forma de evaluar la estabilidad del electrodo es someterlo a electrólisis anódica en condiciones extremas de corriente y temperatura. Si se mantienen condiciones galvanostáticas es de esperar que el deterioro del electrodo llegue a afectar el material del soporte elevando su resistencia y por lo tanto incrementando el potencial.

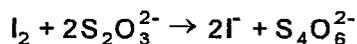
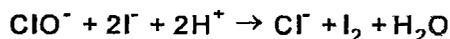


**Figura 12.** Disposición del sistema para electrólisis para la generación de agua electro-oxidada para las pruebas ORP y estabilidad. 1. Fuente poder (Corriente directa), 2. Amperímetro, 3. Voltímetro, 4. Ánodo, 5. Cátodo, 6. Solución, 7. Agitador.

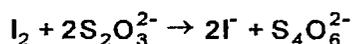
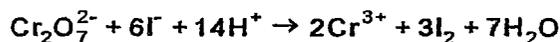
### 3.2.3 Método Yodométrico I / 4500 – Cl B

El principio en el que se basa el método es que el cloro liberará yodo a partir de la solución de yoduro de potasio (KI) a pH 8 o inferior. El yodo libre se valora con una solución de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) con almidón como indicador. La reacción se realiza a pH entre 3-4 porque la

reacción no es estequiométrica a pH neutro debido a la oxidación del tiosulfato a sulfato [61]. Las reacciones son las siguientes:



El  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se estandariza por el método de dicromato:



### 3.2.3.1 Interferentes

Los métodos yodométricos ácidos sufren interferencias, generalmente proporcionadas a la cantidad de yoduro de potasio (KI) y a la cantidad de ácido añadido. La titulación neutra reduce al mínimo el efecto interferente de los iones férrico y nítrico, pero es preferible la ácida porque algunas formas de cloro combinado no reaccionan a pH 7. Las formas oxidadas de manganeso y otros agentes oxidantes también interfieren [61].

### 3.2.3.2 La concentración detectable mínima

La concentración detectable mínima se aproxima a  $40\mu\text{g}$  de Cl como  $\text{Cl}_2/\text{L}$  al usar  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01N. Las concentraciones inferiores a  $1\text{mg}/\text{L}$  no se pueden determinar exactamente con el punto final almidón yoduro utilizado en este método [61].

**4 CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL.  
PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS**

## 4.1 Equipos, disoluciones y reactivos

### 4.1.1 Equipos

- Mufla HOBERSAL Modelo JB20.
- Potenciostato - Galvanostato AutoLab 12.
- Equipo de Ultrasonido.
- Sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS, agua de resistividad de 18.2  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  medida a 25 °C.
- Electrodo ORP SHOTT GERATE CG-818.
- Fuente de poder DC, 0 - 30V.
- pH metro HACH modelo EC- 20.
- Agitador magnético VELD SCIENTÍFICA.
- Galvanostato BLAUSONIC FA-350 (5A).

### 4.1.2 Disoluciones y Reactivos

- Láminas de Titanio 99.99% GOODFELLOW 10 x 15 cm (espesor 0.5 mm).
- Cloruro de Estaño,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *pro analysis* MERCK.
- Cloruro de Antimonio,  $\text{SbCl}_3$ , *pro analysis* MERCK.
- Cloruro de Rutenio,  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *pro analysis* MERCK.
- Acetona, *pro analysis* FERMONT.
- Etanol, *pro analysis* MERCK.
- Sulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , *pro analysis* MERCK.
- Cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ , *pro analysis* MERCK.
- Hexacianoferrato de tetrapotasio,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *pro analysis* MERCK.
- Hexacianoferrato de tripotasio,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , *pro analysis* MERCK.
- Fosfato Potásico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , *pro analysis* MERCK.
- Ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ , *pro analysis* MERCK.
- Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , *pro analysis* MERCK.
- Ácido Oxálico,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , *pro analysis* FERMONT.
- Alambre de Platino.

## 4.2 Procedimiento Experimental

La preparación de los electrodos de estaño se realizó utilizando el método de descomposición térmica (DT). Se utilizó como soporte láminas de titanio 99,99% Goodfellow, cortada en forma rectangular de 0.5x5 cm (espesor 0.5 mm).

Se utilizó  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como sal precursora del  $\text{SnO}_2$ . Con el fin de aumentar la conductividad del electrodo se introdujeron impurezas. Las impurezas usadas fueron de antimonio y rutenio.

### 4.2.1 Preparación de la disolución precursora

Para elaborar las series de electrodos DT-Sb, DTSb2-N y DT-Ru se preparó disoluciones con las sales de los metales a depositar utilizando etanol como solvente en medio ácido, HCl 1M. Las sales de los metales a depositar usadas fueron:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{RuCl}_3$ . A partir de las series DT-Sb y DT-Ru se determinó la concentración óptima de antimonio y rutenio respectivamente mientras que la serie DTSb2-N se preparó con la finalidad de mejorar la estabilidad de los electrodos que contienen antimonio. Para obtener la disolución de platino se disolvió el platino metálico mediante ataque con agua regia.

La nomenclatura usada para las 3 series de electrodos preparados se detalla en la Tabla 4. Se antepone DT para designar que el método usado en la preparación de los electrodos es el de descomposición térmica. Para las series se usa un guión luego del cual se detalla Sb (antimonio), N (platino o rutenio) o Ru (rutenio) para indicar que se ha incorporado dicho metal en los electrodos.

**Tabla 4.** Nomenclatura de las series de electrodos preparados.

Serie	Significado
DT-Sb	Electrodos de $\text{SnO}_2$ con Sb, preparados mediante el método de Descomposición Térmica (DT).
DTSb2-N	Electrodos de $\text{SnO}_2$ con Sb y que además contienen un metal noble, Pt o Ru, preparados mediante el método de Descomposición Térmica (DT).
DT-Ru	Electrodos de $\text{SnO}_2$ con rutenio, Ru, preparados mediante el método de Descomposición Térmica (DT).

**Tabla 5.** Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DT-Sb.

Serie	Electrodo	SnCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O 0.4051M, (mL)	SbCl <sub>3</sub> 0.2192M, (mL)	Etanol (mL)
DT-Sb	DTSn	3.5	-	6.5
	DTsb1	3.5	0.5	6.0
	DTsb2	3.5	1.0	5.5
	DTsb3	3.5	1.5	5.0
	DTsb4	3.5	3.0	3.5
	DTsb5	3.5	5.0	1.5
	DTsb6	3.5	6.5	-
	DTsb	-	6.5	3.5

**Tabla 6.** Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DTSb2-N.

Serie	Electrodo	SnCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O 1.4180M (mL)	SbCl <sub>3</sub> 0.2192M (mL)	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O 0.1187M (mL)	Pt 0.1365M (mL)	Etanol (mL)
DTSb2-N	DTSb2Ru	1	1	2	-	1
	DTSb2Pt	1	1	-	2.3	0.7
	DTSb2	1	1	-	-	3
	DTRu2	1	-	2	-	2

**Tabla 7.** Formulación de las disoluciones precursoras para la preparación de los electrodos de la serie DT-Ru.

Serie	Electrodo	SnCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O 0.713M (mL)	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O 0.473M (mL)	Etanol (mL)
DT-Ru	DTRu1	2	0.3	2.7
	DTRu2	2	0.5	2.5
	DTRu3	2	1.5	1.5
	DTRu4	2	3.0	-
	DTRu	-	3.0	2.0

La composición nominal atómica de los electrodos se determinó calculando el número de moles de cada elemento tomando en cuenta las molaridades de las soluciones precursoras y los volúmenes, dividiendo este valor entre el número de moles totales. Los resultados se muestran en la

Tabla 8.

Determinación de la composición nominal del electrodo DTSb1:

$$\text{Moles}_{\text{Sn}}: M_{\text{Sn}} \times V_{\text{Sn}} = 0.4051\text{M} \times 3.5 \times 10^{-3}\text{L} = 0.00141785\text{mol.}$$

$$\text{Moles}_{\text{Sb}}: M_{\text{Sb}} \times V_{\text{Sb}} = 0.2192\text{M} \times 0.5 \times 10^{-3}\text{L} = 0.0001096\text{mol.}$$

$$\text{Moles}_{\text{totales}} = \text{Moles}_{\text{Sn}} + \text{Moles}_{\text{Sb}} = 0.00152745\text{mol.}$$

Por lo tanto:

$$\% \text{Nominal atómico del Sn} = \text{Moles}_{\text{Sn}} / \text{Moles}_{\text{totales}} \times 100\% = 93\%$$

$$\% \text{Nominal atómico del Sb} = \text{Moles}_{\text{Sb}} / \text{Moles}_{\text{totales}} \times 100\% = 7\%$$

Tabla 8. Porcentaje nominal atómico de los electrodos.

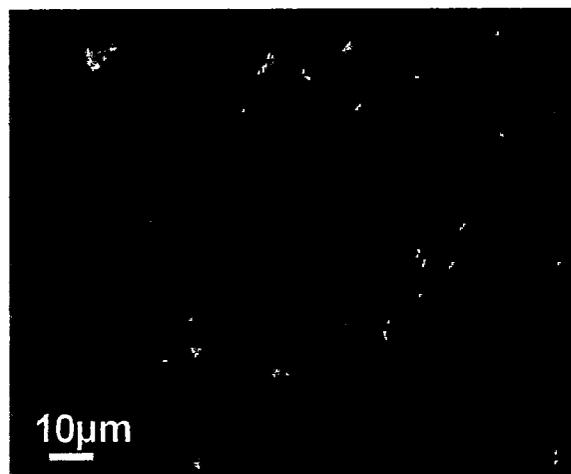
Serie	Electrodo	Sn	Sb	Ru	Pt	Total
DT-Sb	DTSn	100	-	-	-	100
	DTSb1	93	7	-	-	100
	DTSb2	87	13	-	-	100
	DTSb3	81	19	-	-	100
	DTSb4	68	32	-	-	100
	DTSb5	57	43	-	-	100
	DTSb6	50	50	-	-	100
	DTSb	-	100	-	-	100
DTSb2-N	DTSb2Ru	75	12	13	-	100
	DTSb2Pt	75	12	-	13	100
	DTSb2	87	13	-	-	100
	DTRu2	87	-	13	-	100
DT-Ru	DTRu1	92	-	8	-	100
	DTRu2	87	-	13	-	100
	DTRu3	66	-	34	-	100
	DTRu4	50	-	50	-	100
	DTRu	-	-	100	-	100

### 4.3 Fabricación de los electrodos

#### 4.3.1 Pre-tratamiento del soporte

Se realizó el tratamiento a la superficie del metal, el cual consiste en un desengrasado químico con acetona seguido de un ataque químico sumergiendo el soporte en una disolución de ácido oxálico (10%, en peso) durante 1 hora a ebullición con la finalidad de eliminar la capa superficial de óxidos de titanio y aumentar la rugosidad superficial del titanio, característica que favorece la adhesión de los óxidos. El ácido oxálico reacciona en caliente con el titanio produciéndose oxalatos de titanio de color rojo-pardo que permanecen en disolución. Una vez finalizado este pre-tratamiento se enjuagan los electrodos con abundante agua ultrapura, se secan a 120°C por 10 minutos, se pesa y se determina la masa del soporte.

En la Figura 13 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondiente al soporte de titanio, tras el tratamiento químico descrito; se caracteriza por presentar una morfología altamente desordenada y gran rugosidad en ella se observa una superficie con microcráteres de 1-5 micras de diámetro, este tipo de superficie con macro y microcráteres favorece la adherencia del óxido al soporte, garantizando una mayor estabilidad del electrodo.



**Figura 13.** Imagen SEM del soporte de titanio tras el acondicionamiento superficial mediante ataque químico. 1250 aumentos

#### 4.3.2 Aplicación de la disolución precursora

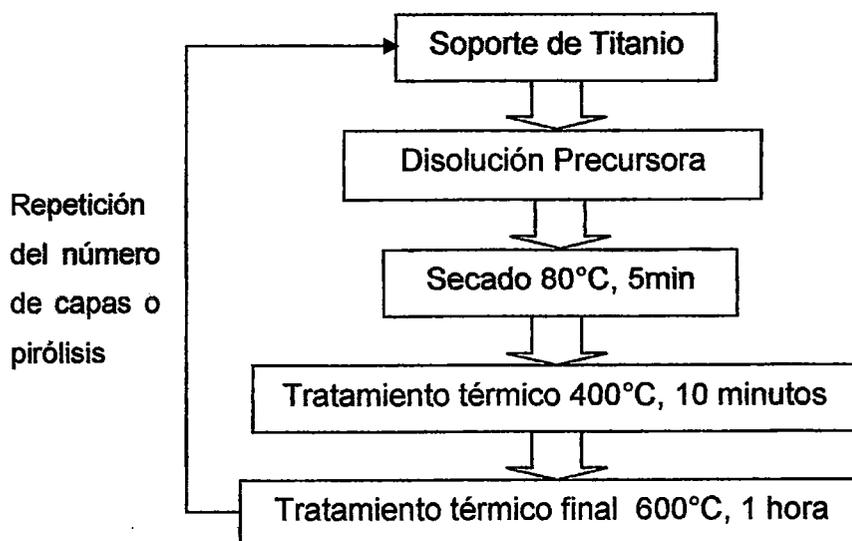
La disolución formulada en la Tabla 5, Tabla 6 y Tabla 7 se aplica al soporte por *brushing*, mediante un pincel suave, humedeciendo bien la superficie, pero sin que llegue a gotear. Una vez aplicada la disolución, se deja secar en una estufa durante 5 minutos a 80°C.

#### 4.3.3 Formación del óxido por descomposición térmica (pirólisis).

El electrodo seco con las sales precursoras en su superficie se introduce en un horno de mufla durante 10 minutos a 400 °C y se deja enfriar a temperatura ambiente. Los pasos 4.3.2 y 4.3.3 se repiten las veces que sean necesarias hasta alcanzar el espesor de capa adecuado [3].

#### 4.3.4 Activación térmica final del electrodo.

Con el fin de obtener una capa homogénea de SnO<sub>2</sub> y evitar la formación de subóxidos o hidratos de estaño, que desmejoran las propiedades del electrodo, se realiza un tratamiento térmico final durante una hora a 600 °C. La temperatura fue elegida de acuerdo a referencias sobre preparación de este tipo de óxidos [3,42,55]. En la Figura 14 se observa el diagrama de flujo del proceso de fabricación de los electrodos.



**Figura 14.** Diagrama de flujo del proceso de fabricación de los electrodos.

#### 4.4 Medidas del ORP

Se preparó 100mL de una solución de NaCl al 2% a pH neutro para el ensayo de cada uno de los electrodos a partir del cual se generó agua electro-oxidada mediante electrólisis. Condiciones de la electrólisis para ORP:

- $j = 2.5 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .
- $T = 25^\circ\text{C}$ .
- Agitación = 600rpm.
- Ánodo: Electrodos de  $\text{SnO}_2$  preparados. Área geométrica empleada =  $1 \text{cm}^2$ .
- Cátodo: Electrodo de titanio.
- Tiempo = 4 minutos.

Las medidas de ORP se llevaron a cabo tomando 0.5mL de la solución electro-oxidada y adicionando 9.5mL de solución buffer 0.3M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{pH} = 6.3$  medidas en intervalos de 4 minutos. En todos los casos se partió de un blanco a  $t = 0$  minutos, antes de iniciar la electrólisis.

#### 4.5 Ensayo de estabilidad anódica de los electrodos.

En este trabajo se ha realizado un estudio del tiempo de vida útil de los electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2$  preparados en la reacción de oxidación de una solución de NaCl. Las condiciones de la electrólisis para la prueba de estabilidad fueron las siguientes:

- $j = 50 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .
- Temperatura =  $25^\circ\text{C}$ .
- Agitación = 600rpm.
- Electrolito: NaCl 6%.
- Ánodo: Electrodos de  $\text{SnO}_2$  preparados. Área geométrica empleada =  $1 \text{cm}^2$ .
- Cátodo: Electrodo de titanio.

La evaluación fue realizada mediante la técnica de cronopotenciometría [56] con un multímetro Tech TM-145, frente a un electrodo de Calomel. El incremento final del potencial del ánodo, con un valor de  $\Delta E \cong 5V$ , advierte de su desactivación.

La prueba de estabilidad se llevó a cabo en un recipiente conteniendo 8 L de disolución de NaCl al 6%, con el objeto de evitar cambios drásticos de NaCl, los electrodos están conectados a un multímetro y este a una computadora que registra el potencial en función del tiempo. El sistema para llevar a cabo esta prueba es mostrado en la Figura 15.

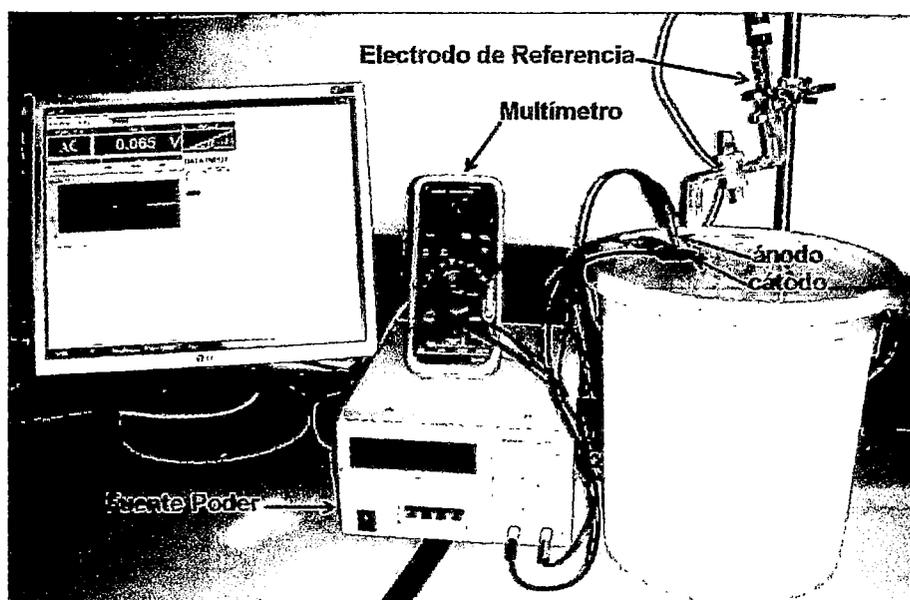


Figura 15. Sistema para la prueba de estabilidad.

#### 4.6 Disoluciones, reactivos y electrodos

El agua utilizada para la preparación de todas las disoluciones se obtuvo de un sistema Millipore MilliQplus con una resistividad de 18.2 M $\Omega$ .cm medida a 25 °C.

Las disoluciones de trabajo se desoxigenaron antes del comienzo de las experiencias burbujeando, durante unos 5 minutos con gas nitrógeno. Los reactivos utilizados fueron  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  y NaCl. Como electrolito no electroactivo se empleó  $Na_2SO_4$ .

Se han usado disoluciones de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$  0.025M, NaCl 0.2M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M para caracterizar los electrodos.

Los electrodos fueron sumergidos en las disoluciones preparadas en esta parte, frente a un electrodo de referencia de (Ag/AgCl) y utilizando un electrodo de platino como contraelectrodo.

Para la obtención de los voltagramas, de no especificarse otras condiciones, se trabajó con una velocidad de barrido de 50mV/s.

El área considerada para todas las experiencias fue el área geométrica de  $1\text{cm}^2$ , por lo que la densidad de corriente está dada en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

**5 CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE LOS  
ELECTRODOS**

## 5.1 Caracterización electroquímica

### 5.1.1 Calibración del sistema electroquímico

Antes de las experiencias voltamétricas se procedió a calibrar el sistema electroquímico, el cual consiste en la obtención del voltagrama típico del platino el cual es reproducible para un blanco determinado para el cual se realiza un tratamiento térmico al electrodo de trabajo con el fin de obtener una superficie limpia y ordenada.

El tratamiento, consiste en calentar el electrodo de platino en la llama propano / aire durante unos segundos ( $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a continuación dejarlo enfriar al aire hasta que su temperatura desciende aproximadamente a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y seguidamente protegerlo de la contaminación de la atmósfera con una gota de agua ultrapura. La temperatura de  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  es lo suficientemente alta como para asegurar la oxidación catalítica de cualquier impureza presente sobre la superficie del electrodo.

Se obtiene el voltagrama de platino mostrado en la Figura 16, su reproducibilidad antes de cada voltagrama muestra el adecuado funcionamiento del sistema y de los reactivos empleados.

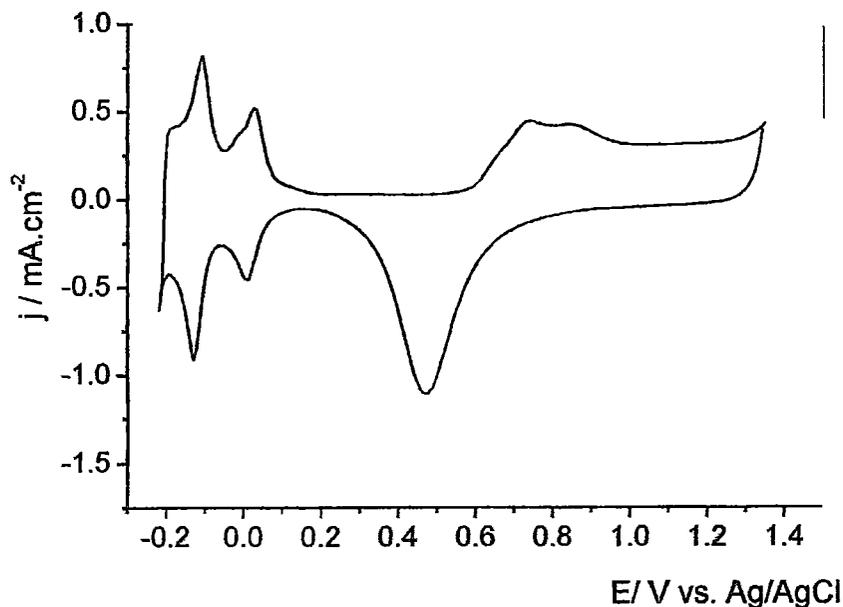
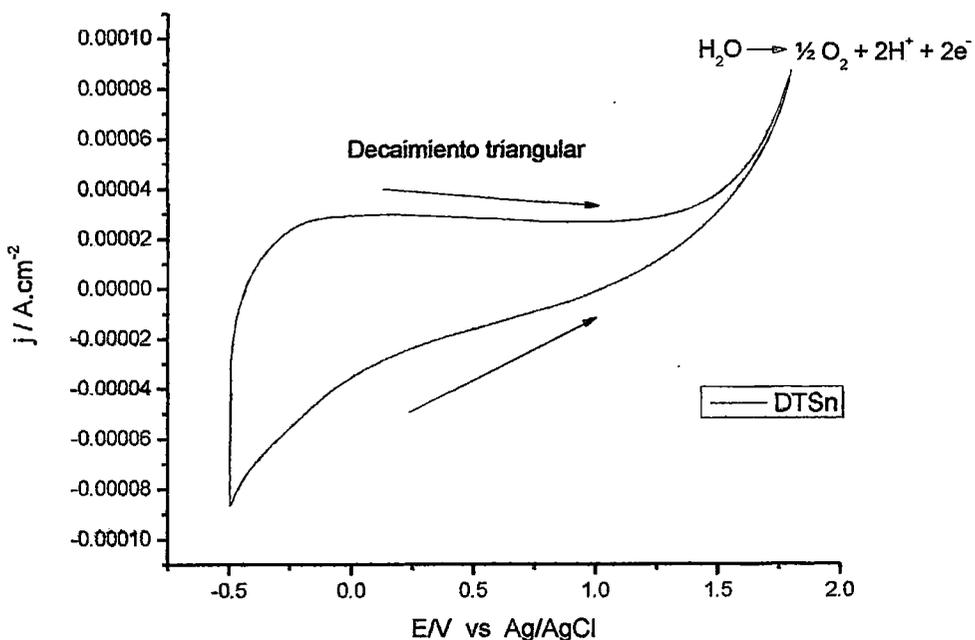


Figura 16. Voltagrama de Platino.

5.1.2 Electrodo DTSn, Ti/SnO<sub>2</sub>5.1.2.1 Voltagrama del electrodo DTSn en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M

En la Figura 17 se muestra el voltagrama cíclico de un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub> en disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M. Entre los rasgos voltamétricos destacables se observa que a potenciales más positivos que 1.5V aparece una corriente de oxidación debida a la reacción de producción de oxígeno, este hecho es, en principio muy favorable, puesto como ya se ha comentado en la introducción, es necesario disponer de electrodos con alto sobrevoltaje de oxígeno que nos permitan la obtención de una eficiencia elevada. Entre -0.3V y 1.5V se observa sólo corriente de origen capacitivo. A potenciales menores de -0.4V/ Ag/AgCl aparece una corriente de reducción se está produciendo la reducción irreversible de la capa de óxidos de estaño, por tanto no es conveniente realizar voltagramas con un límite inferior a -0.3V/ Ag/AgCl, con el fin de evitar la reducción electroquímica del óxido creado térmicamente.



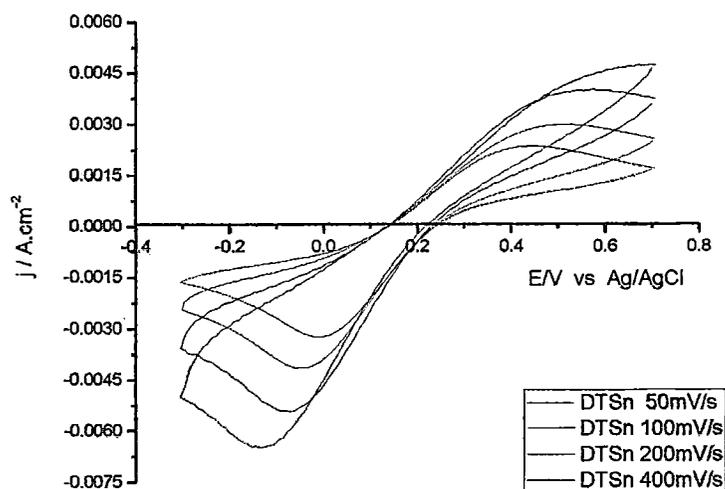
**Figura 17.** Voltagrama cíclico del electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>. Disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de barrido de 50 mV/s. (16 pirolisis).

Un electrodo de  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  polarizado catódicamente sufre un severo daño y el depósito se vuelve purulento, desprendiéndose fácilmente del soporte.

La Figura 17 también muestra un decaimiento de forma triangular hacia potenciales más positivos debido a que el electrodo  $\text{SnO}_2$  es un óxido semiconductor tipo n, el cual posee un exceso de electrones y al forzarlo a una oxidación este libera sus electrones haciéndolo perder su naturaleza intrínseca.

### 5.1.2.2 Voltagrama del electrodo DTSn en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.2M + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ 0.025M

Se observa la respuesta voltamétrica del electrodo DT frente al par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en la Figura 18, la presencia de picos redox poco definidos en el voltagrama indica que el proceso de transferencia de carga es irreversible a causa de la baja conductividad de la superficie por tratarse de un semiconductor, de igual forma, con el incremento de la velocidad de barrido, aumenta significativamente la separación entre los picos así como también cada vez se hacen menos simétricos.

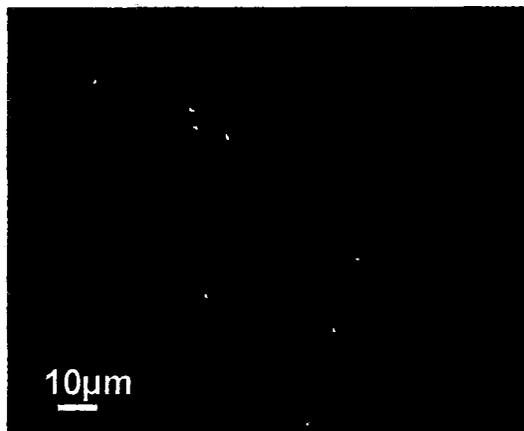


**Figura 18.** Voltagrama cíclico del electrodo  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ . Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100, 200 y 400mV/s. (16 pirolisis).

Con la finalidad de mejorar el comportamiento electroquímico del  $\text{SnO}_2$  se introdujeron impurezas. Las impurezas usadas para el  $\text{SnO}_2$  fueron antimonio y rutenio.

### 5.1.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo DTSn

En la Figura 19 se muestra la imagen SEM de la superficie del electrodo DTSn, obtenido tras aplicar 16 capas de la solución precursora y posterior tratamiento térmico final a  $600^\circ\text{C}$ . Se observa que el depósito de los óxidos rellena los huecos de la superficie de titanio. Presenta un ligero agrietamiento, el cual podría producirse por el enfriamiento del electrodo a temperatura ambiente.

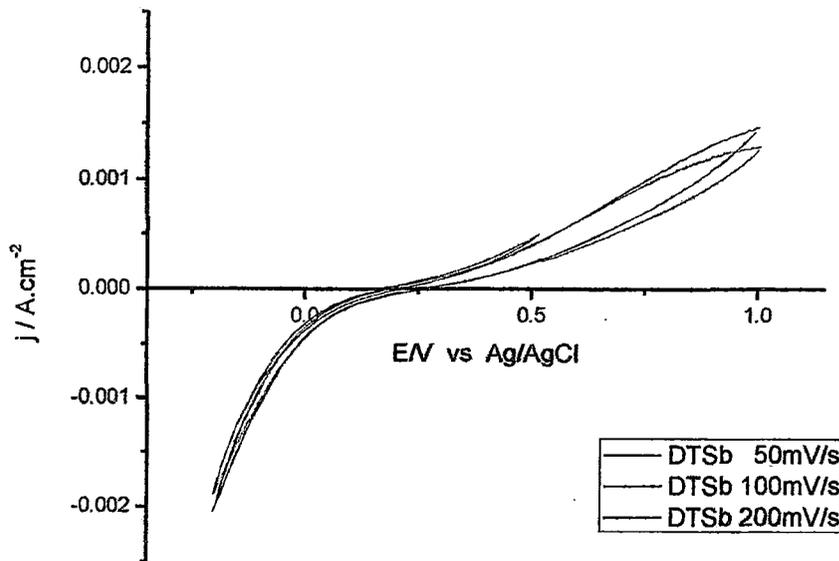


**Figura 19.** Imagen SEM del electrodo DTSn,  $\text{Ti/SnO}_2$ . 1250 aumentos.

### 5.1.3 Electrodo DTSb, $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$

#### 5.1.3.1 Voltagrama del electrodo DTSb en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.2M + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ 0.025M

En la Figura 20 se han graficado los voltagramas cíclicos para el electrodo DTSb el cual no presenta conductividad por la asimetría de los picos en los voltagramas.



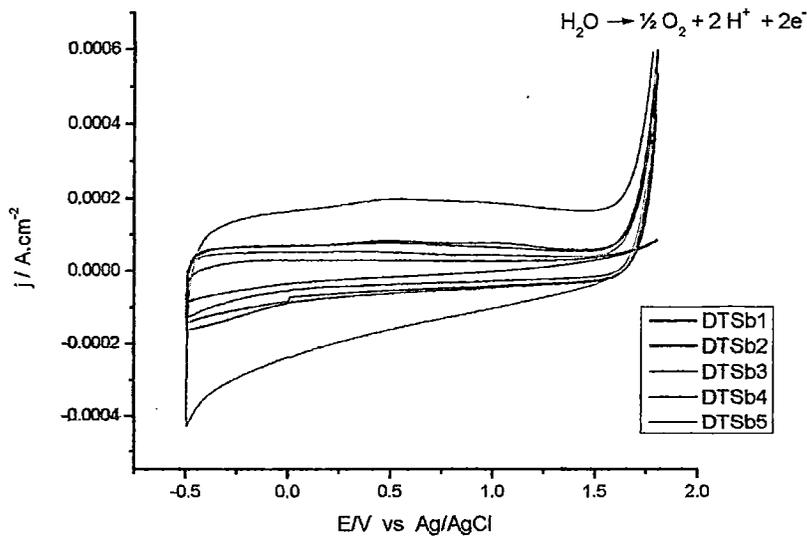
**Figura 20.** Voltagrama cíclico de un electrodo de óxido de antimonio. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100, 200 mV/s. (16 pirolisis).

#### 5.1.4 Electrodo DT-Sb, Ti/ $\text{SnO}_2$ -Sb

Para mejorar la conductividad del electrodo se incorporó Sb al  $\text{SnO}_2$  para lo cual se agrega  $\text{SbCl}_3$  a la solución precursora de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Para estimar la concentración óptima de este elemento añadido, se varió la concentración de la sal de  $\text{SbCl}_3$ . Los porcentajes atómicos de antimonio varían entre 7 y 50%.

##### 5.1.4.1 Voltagrama de los electrodos DT-Sb en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.2M

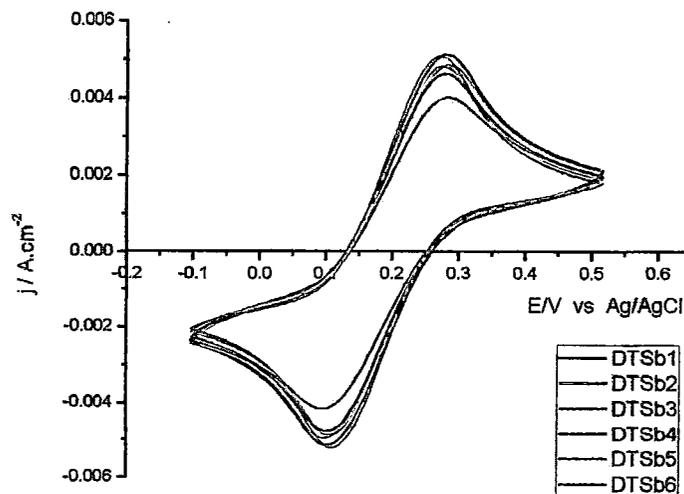
De los voltagramas de la Figura 21 se destaca la formación de un pico intenso a 1.7 V, relacionado a la formación de oxígeno. El aumento de la densidad de corriente para esta reacción podría estar relacionado al incremento de la conductividad y variación del área superficial.



**Figura 21.** Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Sb. Disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (16 pirolisis).

#### 5.1.4.2 Voltagrama de los electrodos DT-Sb en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.2M + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ 0.025M

Con la finalidad de comprobar la facilidad del proceso de transferencia de carga de estos electrodos, se estudió el sistema  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ . En la Figura 22 se muestran los voltagramas sobrepuestos para los electrodos DT-Sb; los electrodos que contienen antimonio muestran una buena definición de picos como resultado de una adecuada transferencia de carga en la superficie del electrodo poniendo en evidencia una mayor conductividad de los electrodos, es decir la mezcla de estaño y antimonio produce un efecto sinérgico que facilita la transferencia de electrones. De los voltagramas de la Figura 22 se obtiene información importante, que es mostrada en la Tabla 9, que nos ayudará en la comprensión e interpretación de resultados.



**Figura 22.** Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Sb. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (16 pirolisis).

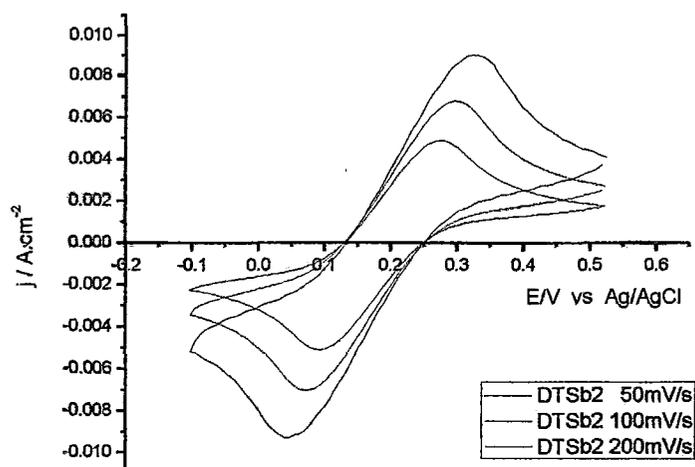
**Tabla 9.** Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos, corriente de pico para los electrodos de la serie DT-Sb

Electrodo	Velocidad (mV/s)	$E_{\text{pico c}}$ (mV)	$E_{\text{pico a}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{pico}}$ (mV)	$I_{\text{pico}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
DTSb1	50	94	286	192	0.0041
DTSb2	50	106	279	173	0.0050
DTSb3	50	106	279	173	0.0049
DTSb4	50	107	282	173	0.0051
DTSb5	50	107	279	172	0.0049
DTSb6	50	109	280	171	0.0052

Según la Tabla 9, el electrodo DTSb1 (7%, atom) presenta una baja densidad de corriente y un alto valor de  $\Delta E_{\text{pico}}$  a diferencia de los demás electrodos de la serie DT-Sb. El electrodo DTSb2 (13%, atom) es el segundo en alcanzar una densidad de corriente de pico que no sufre un incremento significativo conforme se incrementa la cantidad de antimonio con respecto a los demás electrodos de esta serie.

Un aumento de la concentración de antimonio en la disolución utilizada para la fabricación del electrodo no produce una mejora en el comportamiento de los electrodos de SnO<sub>2</sub>.

En la Figura 23 se observan 3 voltagramas a diferentes velocidades de barrido para el electrodo DTSb2 esto se realiza para comprobar la efectividad de la transferencia de electrones en el electrodo. Los datos que se han obtenido son mostrados en la Tabla 10.



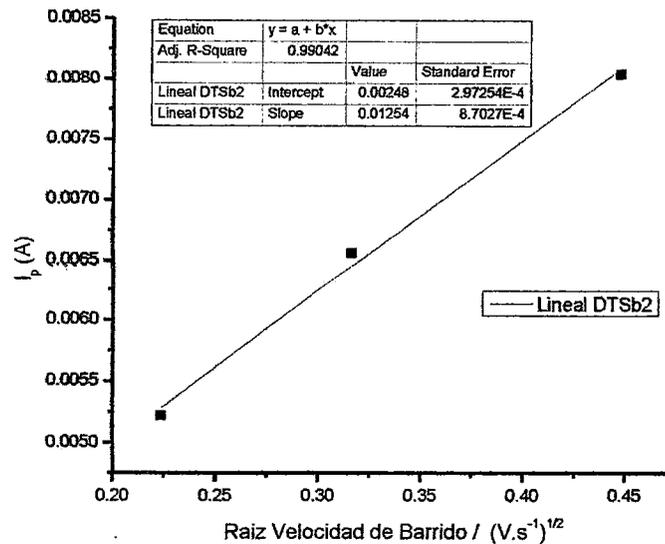
**Figura 23.** Voltagramas cíclicos del electrodo DTSb2. Disolución de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3+</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 0.025M. Electrolito de soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M. Velocidades de barrido de 50, 100 y 200 mV/s. (16 pirolisis).

**Tabla 10.** Corriente de pico para las diferentes velocidades de barrido del electrodo DTSb2.

Velocidad de Barrido (V.s <sup>-1</sup> )	Raíz de la Velocidad de Barrido (V.s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	I <sub>p</sub> (A)
0.05	0.2236068	5.2220705x10 <sup>-3</sup>
0.1	0.3162278	6.5621415x10 <sup>-3</sup>
0.2	0.4472136	8.0464354x10 <sup>-3</sup>

Se sabe que para un sistema reversible la corriente de pico tiene una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido:

$$i_p = 0.4463nFAC(nF/RT)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2}$$

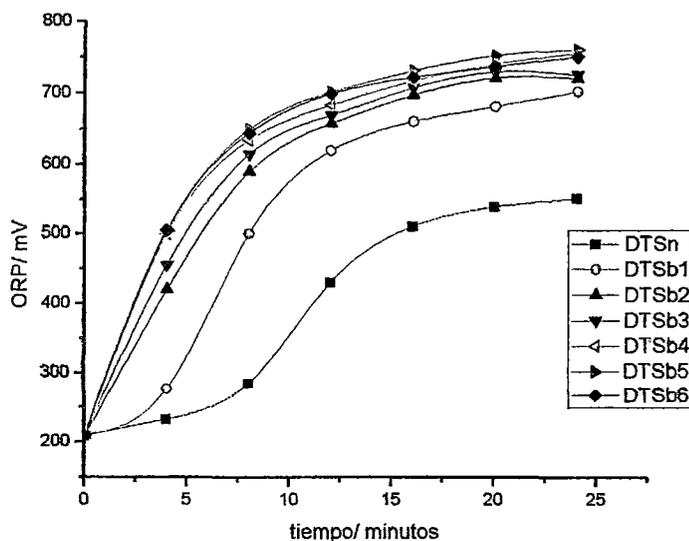


**Figura 24.** Corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrodo DTsb2.

En la Figura 24 se ha graficado corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, esto se realiza con la finalidad de comprobar que la transferencia electrónica ocurre con facilidad como en el caso de un metal y esto se observa debido a la linealidad que presenta la curva obtenida:  $i_p = 0.00248 + 0.01254 V^{1/2}$ ,  $R^2=0.99042$ .

#### 5.1.4.3 Prueba ORP de la serie DT-Sb

Los electrodos DT-Sb son sometidos a electrólisis para analizar su efectividad en la producción de especies oxidantes, las cuales son medidas mediante electrodo ORP; los resultados son mostrados en la Figura 25, en ella se muestra que la generación de especies oxidantes aumenta conforme se incrementa la cantidad de antimonio, hasta un valor límite según transcurre la electrólisis. Las gráficas parten de un valor inicial promedio de ORP de 209mV y se llegan a alcanzar valores de hasta 760mV.

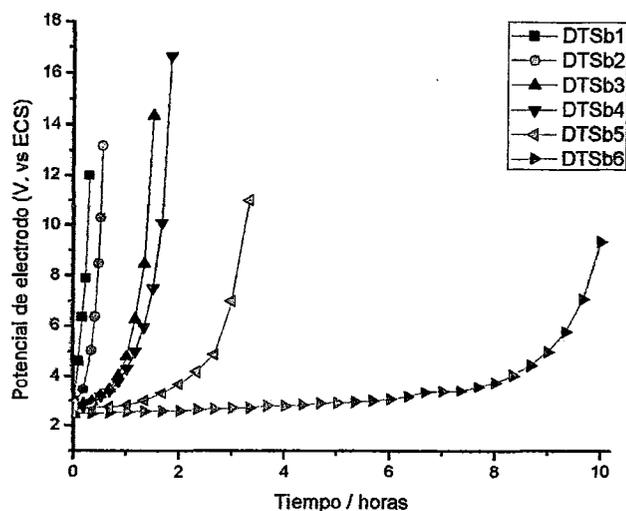


**Figura 25.** ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DT-Sb. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 5.1.4.4 Prueba de estabilidad Anódica la serie DT-Sb

Los electrodos de esta serie DT-Sb son sometidos a prueba de estabilidad en condiciones de polarización anódica en NaCl; se ha considerado una masa promedio de óxidos depositada en él electrodo de 3.20mg.cm<sup>2</sup> después de 16 procesos de pirolisis. La Figura 26 muestra la tendencia general del potencial de un ánodo DSA con el tiempo en la reacción de producción de oxígeno/cloro a densidad de corriente constante.

Se puede observar que los electrodos DT-Sb durante un tiempo muy corto presentan un potencial de electrodo estable, sin embargo después de un determinado tiempo de operación, se aprecia un brusco incremento del potencial indicativo de la aparición de una elevada resistencia al paso de corriente, comportamiento relacionado a la desactivación del electrodo. En la Tabla 11 se muestra el tiempo de desactivación de los electrodos, tiempo de vida, y son representados en la Figura 27.

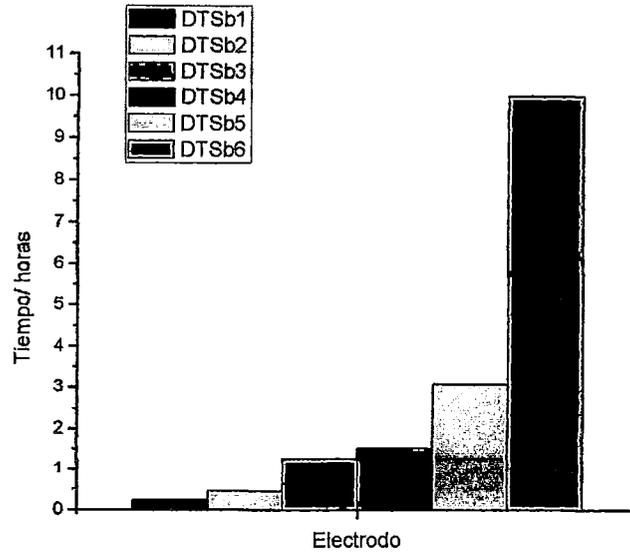


**Figura 26.** Incremento del potencial de electrodo de trabajo en función del tiempo,  $I=50\text{mA/s}$ .

**Tabla 11.** Velocidad de masa perdida y tiempo de vida de los electrodos DT-Sb,  $I=50\text{mA}$ .

Electrodo	Velocidad de Masa Perdida ( $\text{mg. cm}^{-2}.\text{hora}^{-1}$ )	$t_{\text{vida}}$ (horas)
DTSb1	13.6	0.235
DTSb2	7.1	0.45
DTSb3	2.5	1.28
DTSb4	2.1	1.52
DTSb5	1.0	3.08
DTSb6	0.32	10.00

Los electrodos preparados, DT-Sb presentan tiempos de vida cortos. A una densidad de corriente de  $50\text{ mA.cm}^{-2}$  en medio NaCl al 6% estos electrodos se desactivan como máximo en 10 horas de trabajo por lo tanto el tiempo de vida de estos electrodos no es suficiente para funcionar por periodos prolongados.



**Figura 27.** Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis,  $I=50\text{mA}$ .

En general para todos los electrodos DSA existen varios posibles mecanismos de desactivación:

- i. Pasivación del sustrato metálico.
- ii. Disolución del depósito.
- iii. Decapado del depósito.

La desactivación de estos electrodos suele ocurrir por una combinación de los diversos mecanismos. Se observa que hay dos interfaces clave que controlan la estabilidad de estos sistemas: la interface sustrato- óxido y la interface óxido- disolución. La pasivación del sustrato afecta a la interface sustrato-óxido y es el mecanismo de desactivación más frecuente en electrodos que operan a elevadas densidades de corriente.

Este comportamiento es bien conocido y tradicionalmente ha sido atribuido a la formación de una intercapa aislante de  $\text{TiO}_2$  entre el sustrato metálico y la capa de óxidos. Ya que estos electrodos son preparados mediante descomposición térmica a elevadas temperaturas (generalmente mayores de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) es difícil de evitar la formación de un

óxido superficial de  $\text{TiO}_{2-x}$  durante la elaboración de los mismos. Este subóxido es conductor a causa de los defectos estructurales que tiene, pero no suele ser tan conductor como la capa de óxidos externa depositada. La desactivación por pasivación se produce cuando esta capa es transformada electroquímicamente en el óxido estequiométrico  $\text{TiO}_2$ , no conductor. Una forma de evitar o retrasar la formación del óxido aislante es la adición de un óxido capaz de crear disoluciones sólidas conductoras con el  $\text{TiO}_2$ , como por ejemplo el iridio que forma óxidos mixtos del tipo  $\text{IrxTi}(1-x)\text{O}_2$ . La desactivación de este tipo de electrodos de óxidos mixtos se produce por la migración del metal noble desde la interface sustrato-capas de óxidos hacia la capa de óxidos externa.

El otro mecanismo de desactivación de estos electrodos afecta principalmente a la interface óxido-disolución, como es el consumo de la capa electroactiva. Este es el mecanismo de desactivación más probable cuando se trabaje a densidades de corriente bajas o moderadas. Las causas de esta desactivación son principalmente por ataque químico de la superficie, corrosión electroquímica de la capa de óxidos o erosión de la capa, por desprendimiento de partículas externas mal adheridas a la superficie. Un modo particular de este mecanismo de desactivación se da cuando durante el proceso anódico se producen modificaciones químicas en el electrodo que modifican sus propiedades conductoras.

El último mecanismo de desactivación de un electrodo DSA es el decapado del depósito. En este caso tienen gran influencia las dos interfaces indicadas.

Si el depósito de óxidos metálicos es poroso puede suceder que el electrolito alcance el soporte de titanio. Por ejemplo, en presencia de iones  $\text{F}^-$  en disoluciones ácidas se pueden producir reacciones de formación de complejos  $\text{H}_2(\text{TiF}_6)$ , lo que lleva a un rápido decapado del electrodo y su consecuente desactivación.

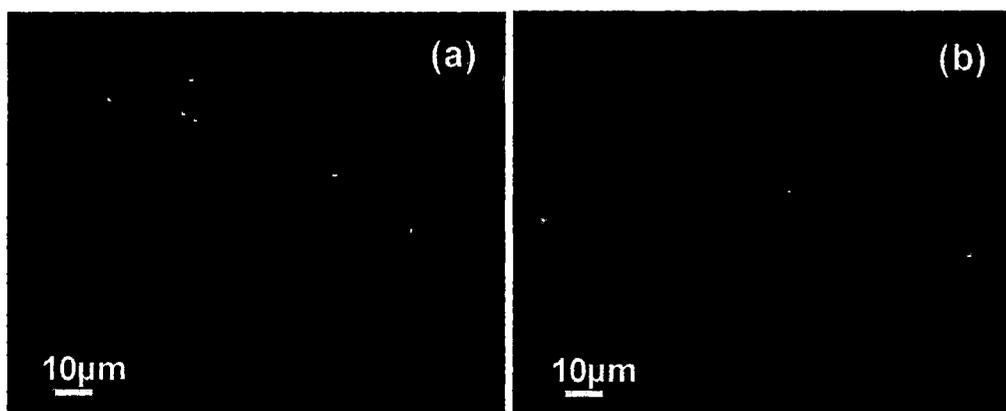
En la mayoría de los casos prácticos el mecanismo de desactivación es mixto. Por ejemplo, un mal diseño del electrodo puede producir una mala distribución de corriente en el electrodo. Esto provoca la pasivación rápida del sustrato metálico, a causa de la elevada densidad de corriente local en algunas zonas del electrodo. El resultado

es el crecimiento de una capa de  $\text{TiO}_2$  poco adherente puede llegar a producir el decapado del depósito.

F. Montilla Jiménez [3] ha estudiado ampliamente los electrodos de  $\text{SnO}_2$  en la oxidación de compuestos orgánicos, propone que la desactivación de los electrodos de  $\text{SnO}_2$  se debe a la formación de una capa pasivante de hidratación de la capa más externa.

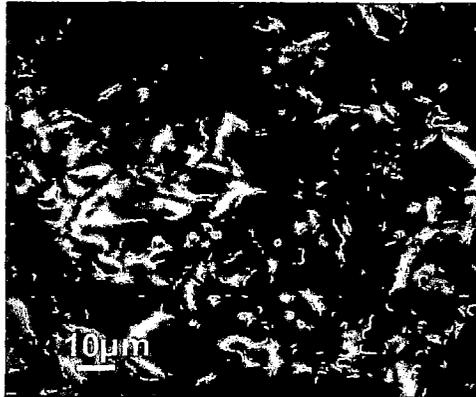
#### 5.1.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del electrodo DTSn y DTSb2

En la Figura 28(b) se muestra la imagen SEM del electrodo DTSb2, se observa que la capa de óxidos depositada ha recubierto la superficie rugosa del soporte de titanio tras el ataque químico. El electrodo que contiene antimonio, DTSb2, a diferencia del electrodo DTSn mostrado en la Figura 28(a), presenta ampollas producidas por el calentamiento debido a que posee una mayor carga de óxidos.



**Figura 28.** Imágenes SEM de los electrodos: (a) DTSn,  $\text{Ti/SnO}_2$  y (b) DTSb2,  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ . 1250 aumentos.

En la Figura 29 se muestra la fotografía SEM de un electrodo DTSb2 desactivado luego de haber sido sometido a la prueba de estabilidad anódica. Se observa una superficie agrietada con la aparición de fracturas, lo que es indicativo de que parte de la capa se ha desprendido del soporte por la acción de las burbujas de cloro y oxígeno durante la electrolisis.

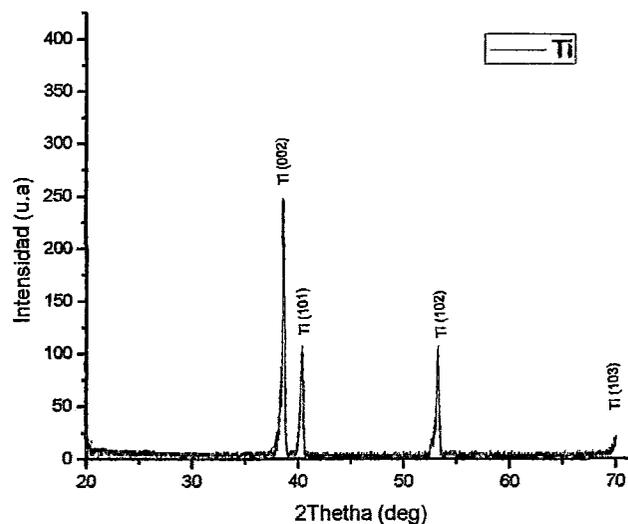


**Figura 29.** Imagen SEM del electrodo DTSb2, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, después de la prueba de estabilidad anódica. 1250 aumentos.

#### 5.1.4.6 Difracción de Rayos X (DRX) del soporte de Ti y del electrodo DTSb2

Los electrodos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X, para el análisis, se utilizó tubo de Cu  $\alpha$  (1.541874 nm) en un difractómetro SHIMADZU modelo DRX-6000, con energía de 40KV, 30 mA.

En la Figura 30 se muestra el difractograma del soporte de titanio luego del ataque químico, se pueden apreciar los picos de difracción característicos de este metal. Estos picos de titanio metálico han sido utilizados como patrón interno para corregir el desplazamiento de los picos de difracción.



**Figura 30.** Difractograma del soporte de Titanio.

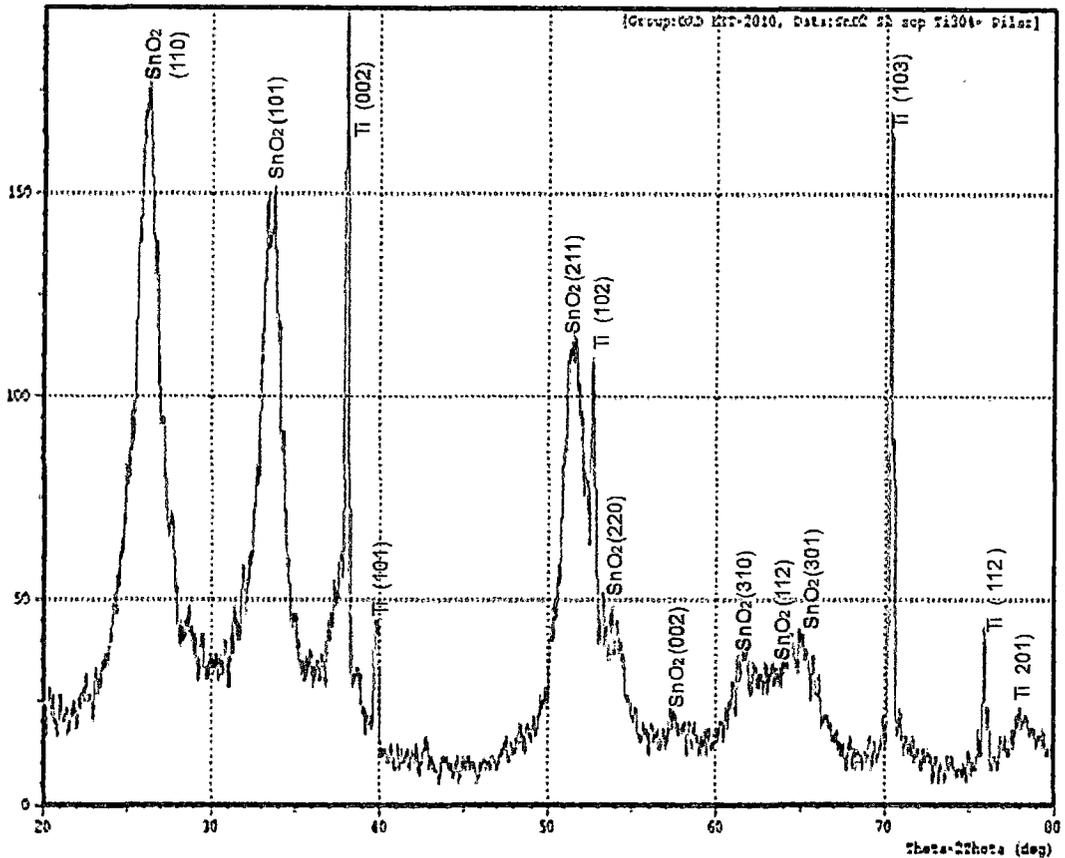


Figura 31. Difractograma del electrodo DTSb2.

En el difractograma de la Figura 31 se puede observar los picos de difracción característicos del mineral casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) con la presencia de picos adicionales más estrechos causados por el soporte de titanio metálico. En el difractograma, el pico de difracción correspondiente al plano (200) del  $\text{SnO}_2$  ( $2\theta = 37.982$ ) se encuentra enmascarado por el intenso pico de difracción de la red del titanio metálico, correspondiente al plano Ti (002) con  $2\theta = 38.422$ . No se detectan picos adicionales asignables a la presencia de otras fases tales como Sn o Sb metálicos, u óxidos de antimonio y sólo aparecen picos correspondientes al óxido de estaño: casiterita lo que confirma la existencia de este óxido en la superficie del material de soporte.

5.1.5 Electrodo DTSb2-N, Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb-N5.1.5.1 Voltagrama de los electrodos DTSb2-N en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M

Debido a que los electrodos de óxido de estaño que contienen antimonio, DT-Sb, presentan poca estabilidad debido a la pasivación superficial del electrodo es necesario introducir un metal noble para prolongar el tiempo de vida, es por este motivo, que se preparó la serie de electrodos DTSb2-N, donde N es un metal noble como Rutenio o Platino. La cantidad de antimonio usada es de (13%, atom), correspondiente al electrodo DTSb2, la cual es suficiente para proporcionar una buena conductividad.

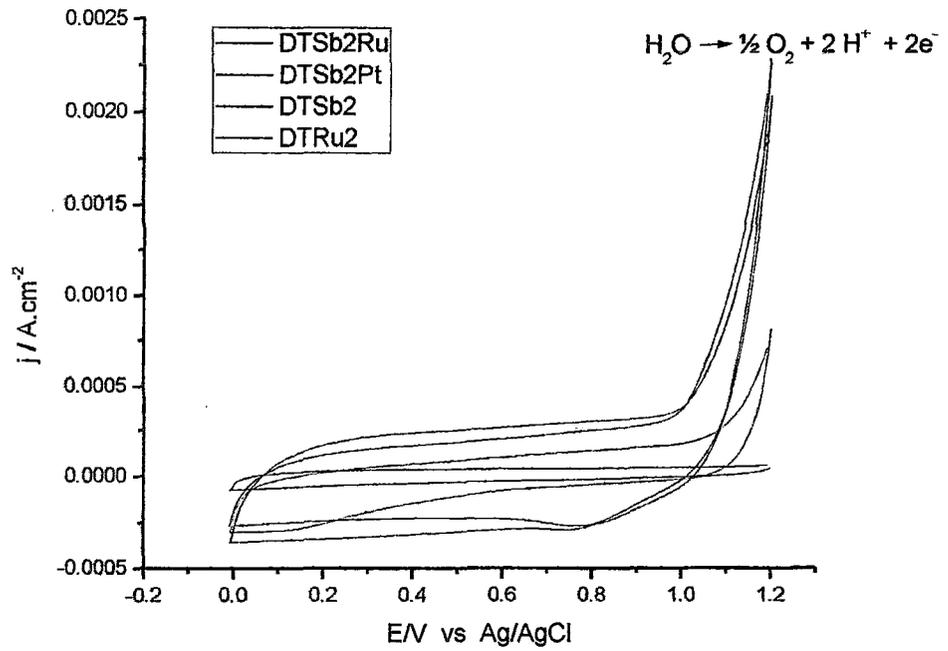
En la Figura 32 (a) se observa un pico asociado a la reacción de oxidación del agua, en el ánodo se está generando oxígeno a potenciales mayores a 1.0 V. De forma similar en la Figura 32 (b) en el ánodo aparecen dos reacciones competitivas; la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno, esta última reacción es no deseable. Los resultados de los voltagramas de la Figura 32 son mostrados en la Tabla 12 y la Tabla 13.

**Tabla 12.** Potencial de oxidación del agua en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M y densidad de corriente para los electrodos de la serie DTSb2-N.

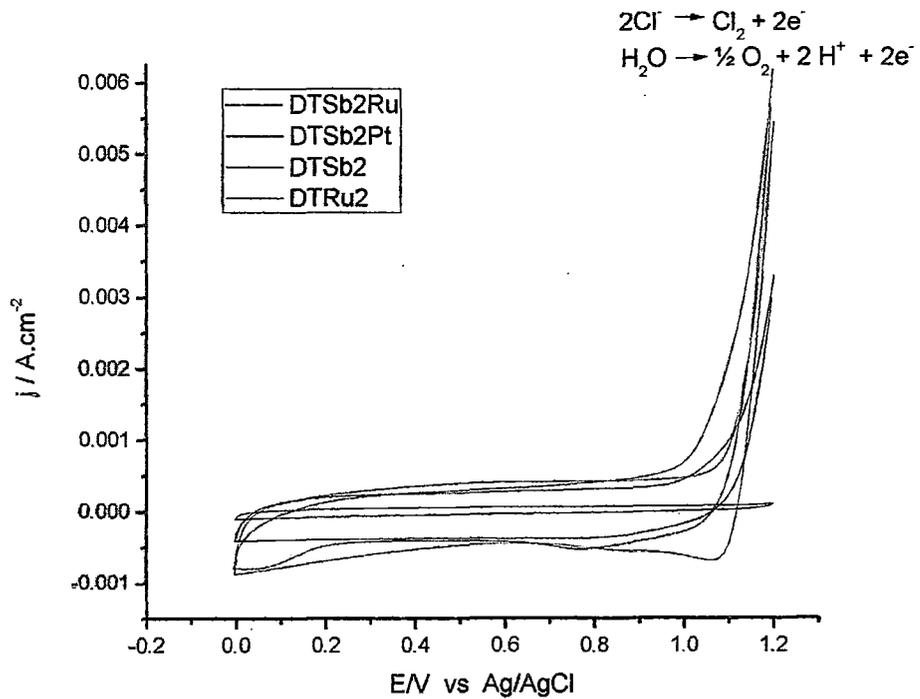
Electrodo	E(V)	j (mA/cm <sup>2</sup> )
DTSb2Ru	0.980	0.329
DTSb2Pt	1.046	0.192
DTSb2	1.150	0.0562
DTRu2	0.990	0.350

**Tabla 13.** Potencial de oxidación del agua/cloruro en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M y densidad de corriente para los electrodos de la serie DTSb2-N.

Electrodo	E(V)	j (mA/cm <sup>2</sup> )
DTSb2Ru	0.980	0.669
DTSb2Pt	1.071	0.561
DTSb2	1.150	0.010
DTRu2	1.071	0.426



(a)



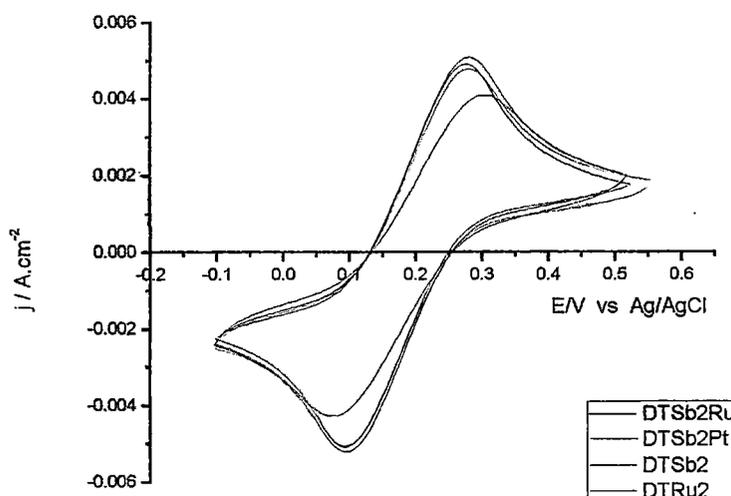
(b)

**Figura 32.** Voltagramas cíclicos de la serie DTSb2-N. (a) Disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. (b) Disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M +  $\text{NaCl}$  0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis).

De los resultados mostrados en la Tabla 12 y la Tabla 13, los electrodos que contienen rutenio DTSb2Ru y DTRu2 presentan dos características principales cuando se compara con los electrodos DTSb2Pt y DTSb2. Primero, un incremento en la densidad de corriente para la reacción de oxidación, agua o agua/cloro; segundo, el adelanto en el potencial de oxidación.

#### 5.1.5.2 Voltagrama de los electrodos DTSb2-N en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0.2\text{M}$ + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ $0.025\text{M}$

La respuesta voltamétrica de la serie de electrodos DTSb2-N frente al par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  se muestra en la Figura 33.



**Figura 33.** Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$   $0.025\text{M}$ . Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.2\text{M}$ . Velocidad de barrido de  $50\text{mV/s}$ . (20 pirólisis).

En esta nueva serie de electrodos DTSb2-N los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt presentan la mejor conductividad, menor diferencia de potencial entre picos anódico y catódico, asimismo presentan similar densidad de corriente de pico.

**Tabla 14.** Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos, corriente de pico para los electrodos de la serie DTSb2-N.

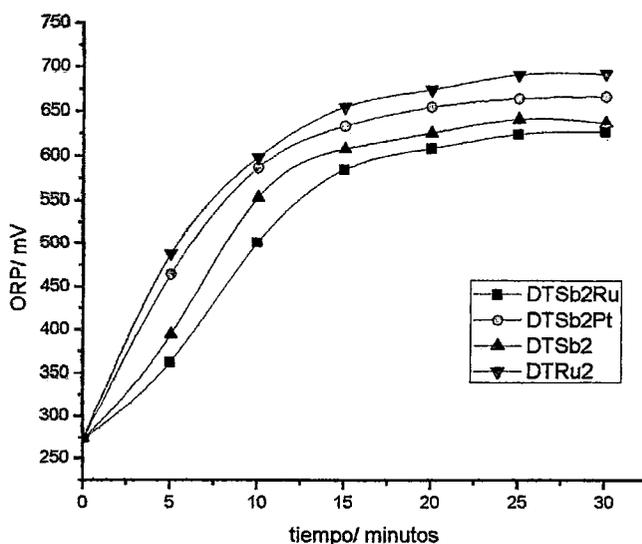
Electrodo	Velocidad (mV/s)	$E_{\text{pico c}}$ (mV)	$E_{\text{pico a}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{pico}}$ (mV)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )
DTSb2Ru	50	93	279	186	0.0053
DTSb2Pt	50	95	279	184	0.0051
DTSb2	50	94	272	178	0.0052
DTRu2	50	75	301	226	0.0044

Es importante relacionar los resultados mostrados en la Tabla 14 con los de la Tabla 13, ya que si bien es cierto que el electrodo que contiene antimonio, DTSb2, presenta mejor conductividad que los demás electrodos de la serie DTSb2-N, estos últimos presentan una disminución del potencial donde empieza a producirse la reacción de oxidación, siendo más evidente en los electrodos que contienen rutenio. La disminución del potencial significa menor gasto de energía y un buen comportamiento como ánodo.

### 5.1.5.3 Prueba ORP de la serie DTSb2-N

La Figura 34 muestra que el electrodo DTRu2 presenta mayor eficiencia en la generación de especies oxidantes, a pesar de presentar la menor conductividad según la Tabla 14, mientras que DTSb2Ru la menor, lo que es un indicativo de que la incorporación de rutenio en este último, no mejora la eficiencia del electrodo. Este resultado respalda los resultados de la Tabla 13, una disminución del potencial al cual empieza a producirse la reacción de oxidación.

El electrodo DTRu2 podría ser un buen electrodo en la generación de especies oxidantes a partir de una solución de NaCl, por lo que debemos optimizar la cantidad de rutenio de tal forma de mejorar la respuesta electroquímica al par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ , indicadora de una buena conductividad del electrodo.



**Figura 34.** ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DTSb2-N. La densidad de corriente es  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ .

#### 5.1.5.4 Prueba de estabilidad Anódica la serie DTSb2-N

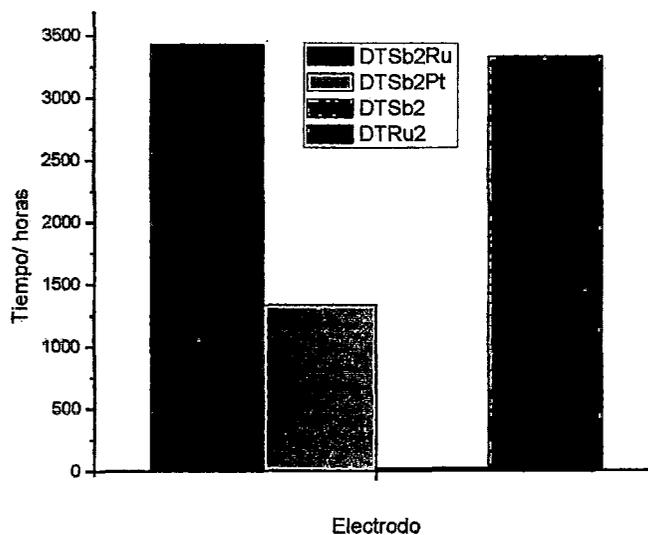
Los electrodos de esta serie DTSb2-N son sometidos a prueba de estabilidad anódica; se ha considerado una masa promedio de óxidos depositada en él electrodo de  $3.47 \text{ mg.cm}^2$  después de 20 procesos de pirólisis. Asumiendo que el tipo de corrosión del electrodo es del tipo lineal se obtiene el tiempo de vida del electrodo DTSb2 aumenta grandemente con la incorporación de platino o rutenio. El tiempo de vida de los electrodos se muestra en Tabla 15 y son representados en la Figura 35; este tiempo representa el tiempo en que tarda en consumirse el 100% de la capa de óxidos.

Estudios anteriores reportan que el electrodo de DTSb2Pt preparado de manera similar que nuestro electrodo de trabajo, funcionando como ánodo en una celda de electrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M como electrolito y con una densidad de corriente de  $40 \text{ mA/cm}^2$ , mostró un valor de tiempo de vida útil cercano a las 425 horas mientras que con una solución conductora neutra de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M a la misma densidad de

corriente de 760 horas. Es de destacar el elevado valor obtenido, 1335 horas en este trabajo, pese a haber trabajado en NaCl 6%.

**Tabla 15.** Velocidad de masa perdida por hora y tiempo de vida de los electrodos,  $I = 50mA$

Electrodo	Tiempo de electrólisis (horas)	Velocidad de Masa Perdida ( $mg. cm^{-2}.hora^{-1}$ )	$t_{vida}$ (horas)
DTSb2Ru	98.75	0.0010	3423
DTSb2Pt	77.0	0.0026	1335
DTSb2	0.5	1.6000	2
DTRu2	96.0	0.0010	3328



**Figura 35.** Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis,  $I=50mA$ .

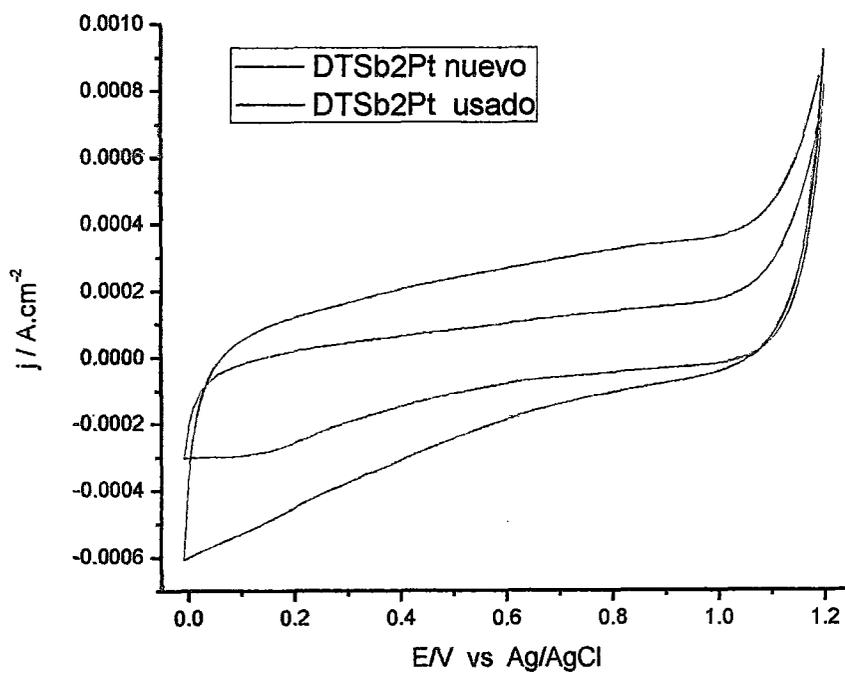
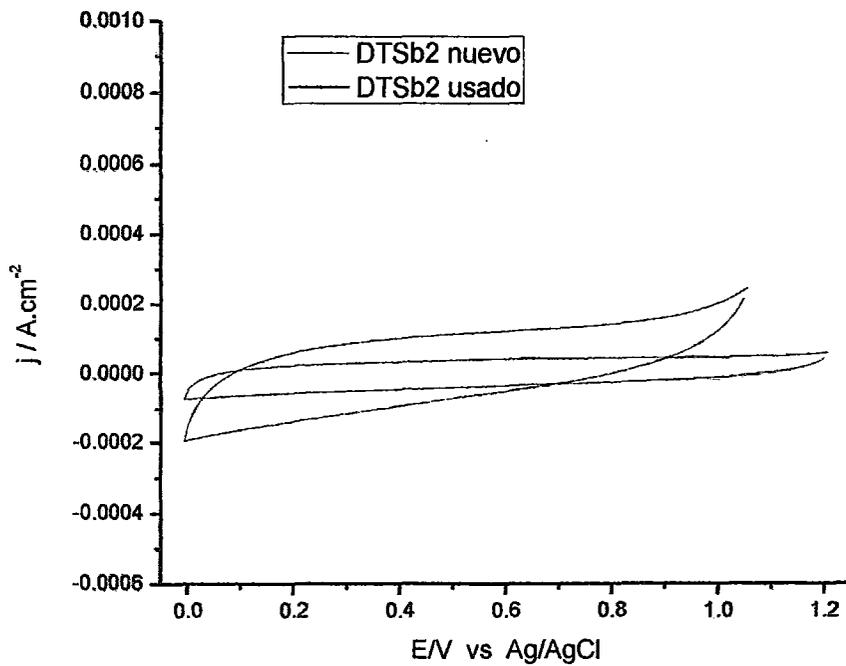
A nivel industrial los electrodos son usados en celdas filtro-prensa y preparados a partir de un substrato de titanio expandido, en estas condiciones según E. Morallón [57], el tiempo de vida de un electrodo DTSb2Pt se incrementa de 425 a 1800 horas usando densidad de

corriente de  $100\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ , un valor mucho mayor que cuando se usa lámina de titanio.

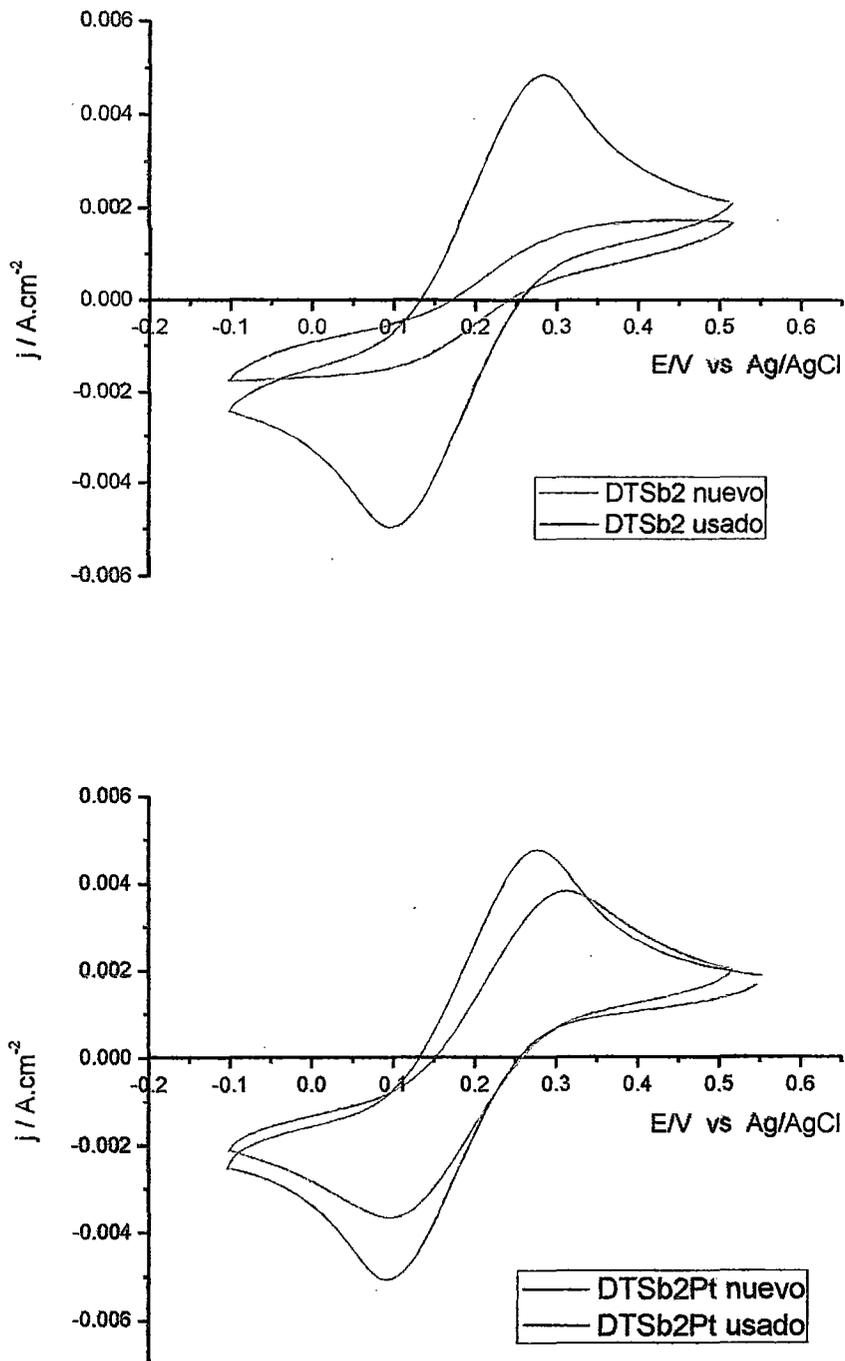
Después de las pruebas de estabilidad anódica los electrodos fueron caracterizados mediante voltametría cíclica en medio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.2\text{M}$ , los resultados se muestran en la Figura 36 y Figura 37. Un comportamiento similar se observa en medio  $\text{NaCl}$   $0.2\text{M}$ .

#### *5.1.5.5 Comparación de los Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt antes y después de la prueba de estabilidad anódica*

Si comparamos los resultados de la Figura 36 y Figura 37, comportamiento voltamétrico y respuesta al par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  después de haber trabajado en la generación de cloro, vemos que el aumento tan brusco de potencial se traduce, en primer lugar, en una disminución de la corriente asociada al desprendimiento de cloro, y en segundo lugar, en la desaparición de los picos correspondientes a la oxidación y reducción del sistema redox. Estos resultados nos indican que el depósito ha perdido sus propiedades electrónicas.



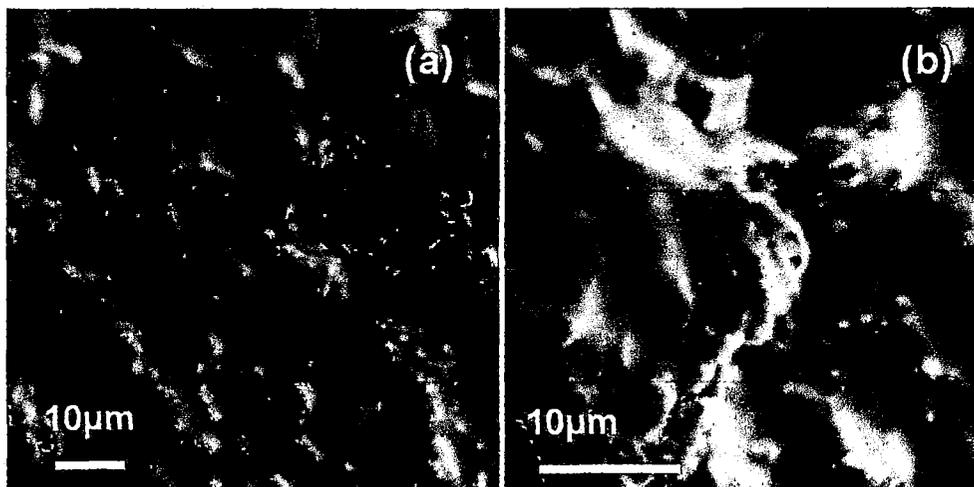
**Figura 36.** Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt. (■) Electrodo nuevo. (□) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis).



**Figura 37.** Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt. (■) Electrodo nuevo. (□) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de  $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $Na_2SO_4$  0.2M. Velocidad de barrido 50 mV/s. (20 pirólisis).

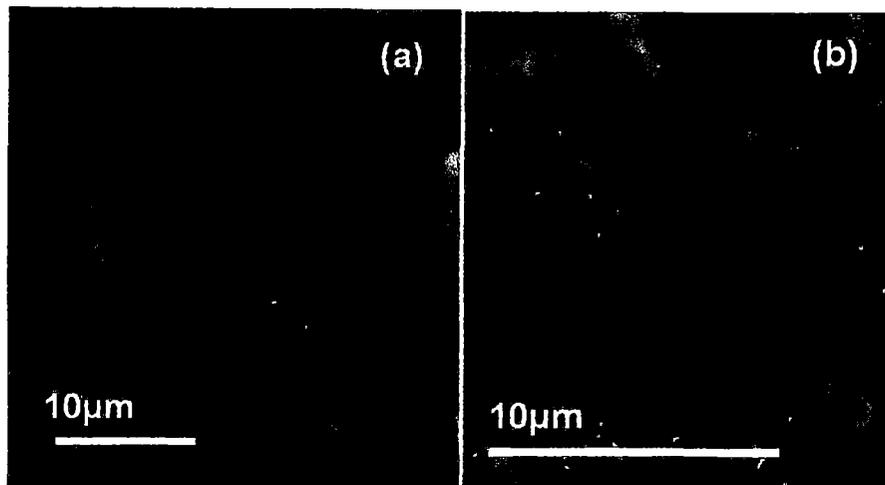
### 5.1.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los electrodos DTSb2Pt y DTSb2Ru

Cuando en la capa de óxidos se introduce platino la morfología del depósito cambia. En la Figura 38 se muestra una imagen SEM del electrodo DTSb2Pt soportado sobre titanio. Se puede observar como el depósito de óxidos recubre el soporte de titanio sin presentar grietas en la superficie, de una forma compacta y homogénea a diferencia del electrodo DTSb2. Si se observa con una mayor magnificación en la Figura 38(b) se puede observar microfisuras, esta característica morfológica puede incidir de forma importante en el encapsulamiento del soporte evitando el contacto del electrolito con el titanio el cual produciría un proceso irreversible de desactivación.



**Figura 38.** Imágenes SEM del electrodo DTSb2Pt. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.

En la Figura 39 se muestran las imágenes SEM del electrodo DTSb2Ru, se puede observar una superficie lisa sin fisuras o ampollas, a diferencia del electrodo DTSb2, este puede ser un motivo por el cual el electrodo no se desactiva con la misma rapidez. Presenta aglomerados debido a la presencia de rutenio.



**Figura 39.** Imágenes SEM del electrodo DTSb2Ru. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.

#### 5.1.5.7 Difracción de Rayos X (DRX) del electrodo DTSb2Pt

Desde un punto de vista cualitativo, el difractograma de la Figura 40 es similar al obtenido con el electrodo DTSb2 que no contiene platino. Se observan picos debidos a la presencia de platino metálico correspondientes a los planos (200), (220) y (311). El plano (111) con  $2\theta = 39.765$ , se encuentra enmascarada por uno de los picos de difracción del titanio. No se observan picos correspondientes a otras posibles fases de platino como óxidos del metal noble. En el difractograma no se detectan picos adicionales asignables a la presencia de otras fases tales como Sn, Sb u óxidos de antimonio y sólo aparecen picos correspondientes al óxido de estaño: casiterita. No aparecen picos correspondientes a los óxidos de titanio. El pico de difracción correspondiente al plano (200) del  $\text{SnO}_2$  ( $2\theta = 37.982$ ) se encuentra enmascarado por el intenso pico de difracción de la red del titanio metálico, correspondiente al plano Ti (002) con  $2\theta = 38.422$ .

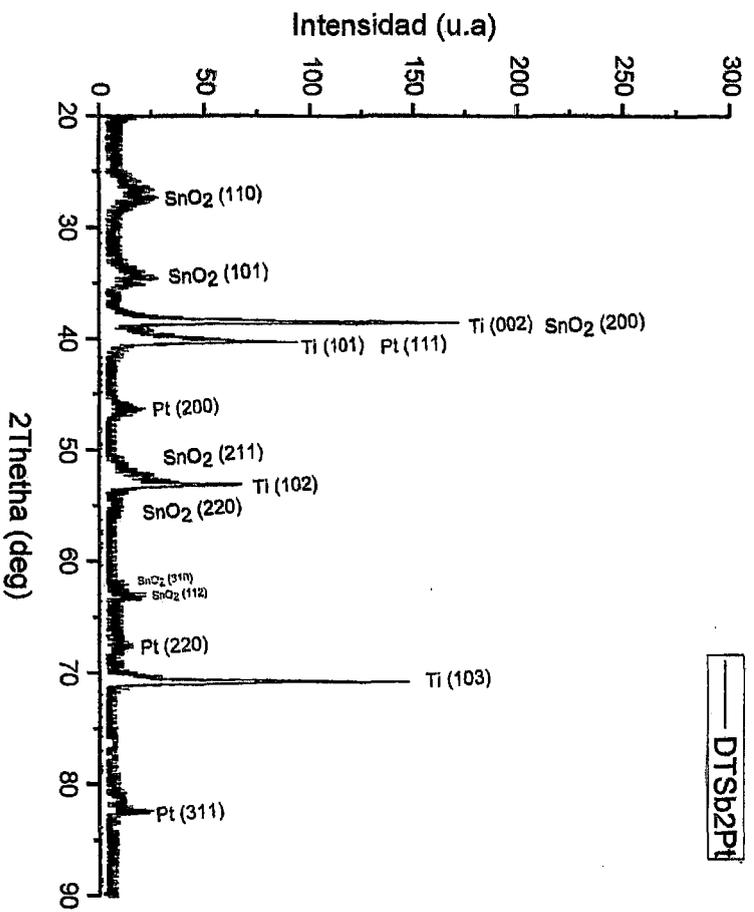
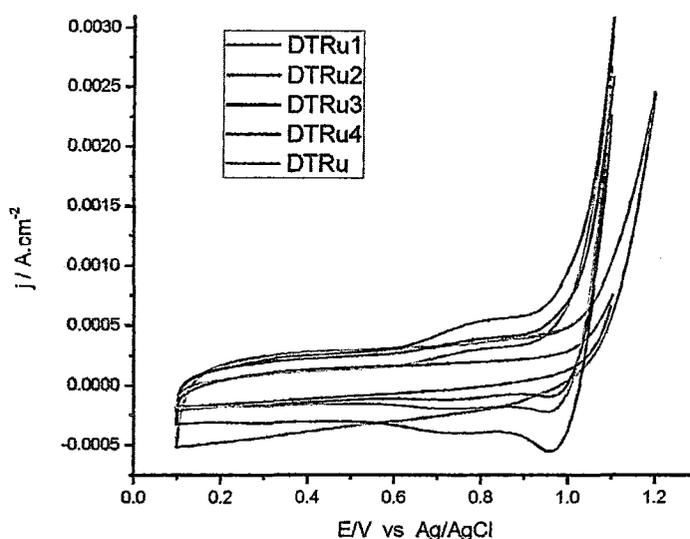


Figura 40. Difractograma del electrodo DTsb2Pt.

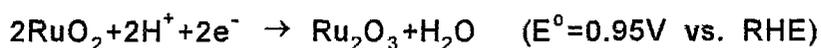
5.1.6 Electrodo DT-Ru, Ti/ SnO<sub>2</sub>- Ru5.1.6.1 Voltagrama de los electrodos DT-Ru en medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M

Con la finalidad de determinar la cantidad óptima de Rutenio, se vario la concentración de RuCl<sub>3</sub> en medio etanólico, que representa una variación de 8 a 50% en porcentaje atómico de rutenio. Además se preparó el electrodo DTRu que está constituido sólo por óxido de rutenio.



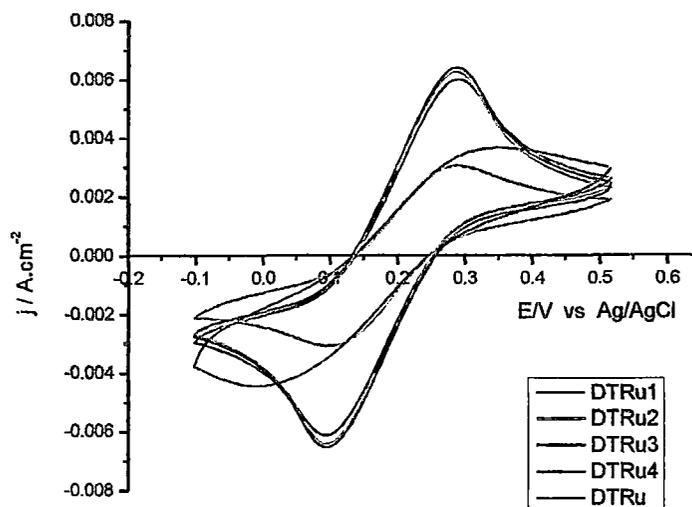
**Figura 41.** Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s. (15 pirólisis).

De los voltagramas de la Figura 41 se observa un aumento de la densidad de corriente límite y una disminución del potencial para la reacción de oxidación del agua en los electrodos que tienen una mayor concentración de rutenio, lo cual podría deberse al incremento del área de los electrodos y a una mayor presencia de rutenio en la superficie de los electrodos. En los voltagramas correspondientes a DTRu4 y DTRu se aprecian los picos característicos Ru (III)/ Ru(IV) que corresponde a la reacción:

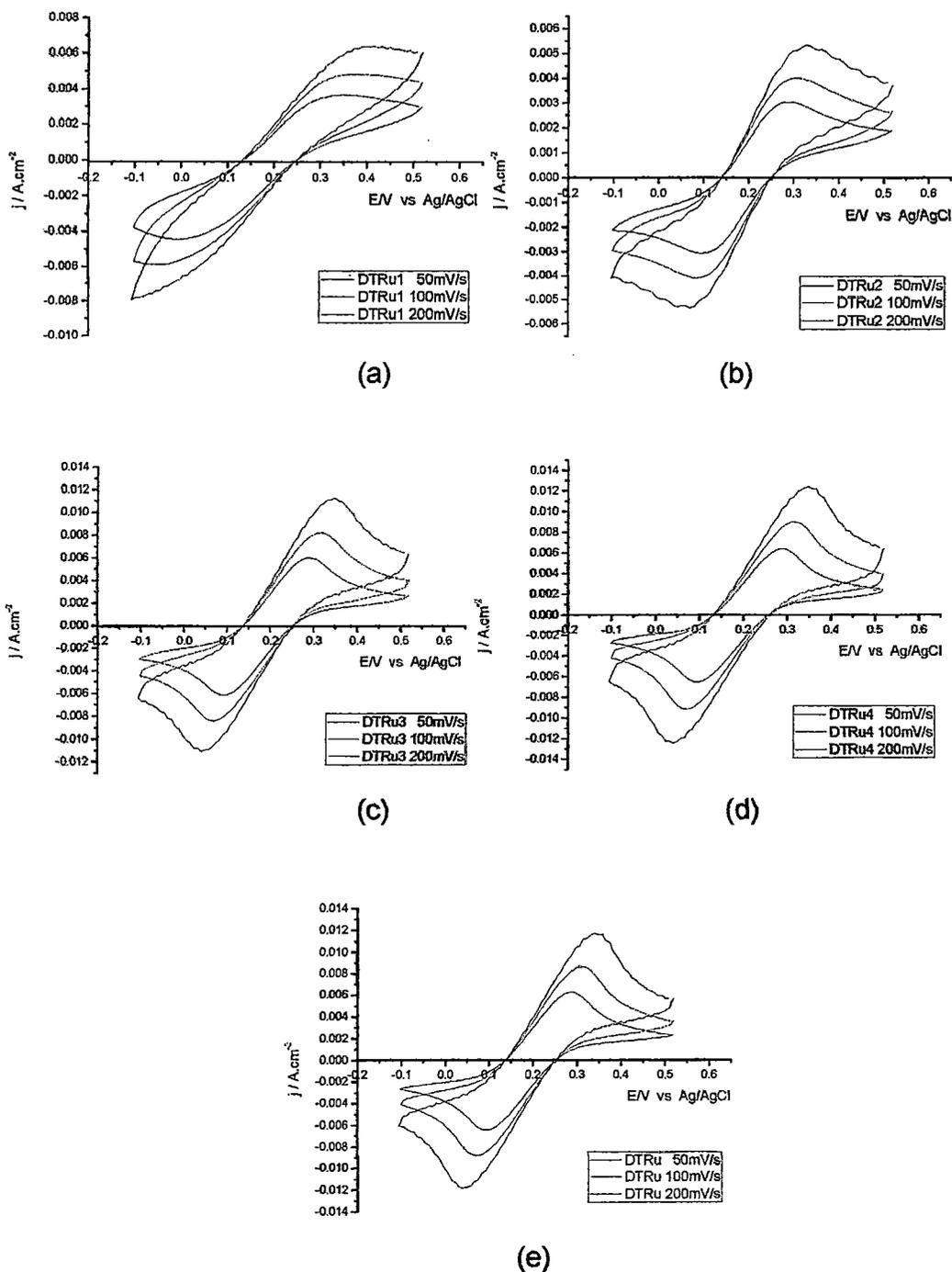


5.1.6.2 Voltagrama de los electrodos DT-Ru en medio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $0.2\text{M} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+} 0.025\text{M}$

La respuesta voltamétrica de la serie de electrodos DT-Ru frente al par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  a  $50\text{mV/s}$  se muestra en la Figura 42 a 50, 100 y  $200\text{mV/s}$  en la Figura 43, para cada electrodo de la serie. Se observa que la densidad de corriente de pico aumenta conforme se incrementa la cantidad de rutenio; los electrodos DTRu3, DTRu4 y DTRu presentan densidades de corriente similares.



**Figura 42.** Voltagramas cíclicos superpuestos de los electrodos DT-Ru. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+} 0.025\text{M}$ . Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.2\text{M}$ . Velocidad de barrido de  $50\text{mV/s}$ . (15 pirólisis).



**Figura 43.** Voltagramas cíclicos de los electrodos de la serie DT-Ru. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidades de barrido 50, 100 y 200 mV/s. (15 pirólisis). (a)DTRu1, (b)DTRu2, (c)DTRu3, (d)DTRu4 y (e)DTRu.

Los resultados de los voltagramas de la Figura 43, potenciales y corrientes de pico anódico y catódico, así como la diferencia entre ambos son presentados en la Tabla 16 y Tabla 17.

**Tabla 16.** Potenciales de pico anódico y catódico y diferencia entre ellos para los electrodos de la serie DT-Ru.

Electrodo	Velocidad de Barrido (mV/s)	$E_{\text{pico a}}$ (mV)	$E_{\text{pico c}}$ (mV)	$\Delta E_{\text{pico}}$ (mV)
DTRu1	50	349	-5	<b>354</b>
	100	364	-48	<b>412</b>
	200	390	-97	<b>487</b>
DTRu2	50	309	66	<b>243</b>
	100	327	31	<b>296</b>
	200	356	1	<b>355</b>
DTRu3	50	289	93	<b>196</b>
	100	313	67	<b>246</b>
	200	345	42	<b>303</b>
DTRu4	50	287	95	<b>192</b>
	100	314	68	<b>246</b>
	200	345	39	<b>306</b>
DTRu	50	286	94	<b>192</b>
	100	308	71	<b>237</b>
	200	340	40	<b>300</b>

**Tabla 17.** Corriente de pico, anódico y catódico, para los electrodos de la serie DT-Ru.

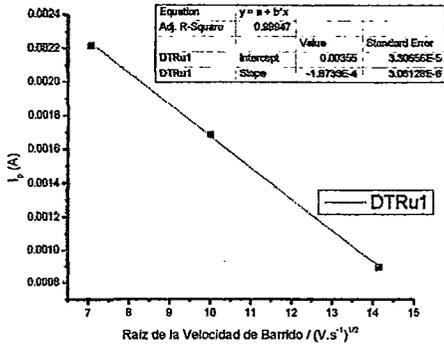
Electrodo	$I_{\text{pa}}$ (A)	$I_{\text{pc}}$ (A)	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$I_{\text{p}}$ (A)
DTRu1	0.00188	-0.00256	0.7	<b>0.00222</b>
	0.00106	-0.00232	0.5	<b>0.00169</b>
	0.00013	-0.00166	0.1	<b>0.00089</b>
DTRu2	0.00272	-0.00295	0.9	<b>0.00284</b>
	0.00377	-0.00397	0.9	<b>0.00387</b>
	0.00402	-0.00461	0.9	<b>0.00431</b>
DTRu3	0.00601	-0.00619	1.0	<b>0.00610</b>
	0.00738	-0.00825	0.9	<b>0.00781</b>
	0.00926	-0.01051	0.9	<b>0.00988</b>
DTRu4	0.00662	-0.00682	1.0	<b>0.00672</b>
	0.00824	-0.00920	0.9	<b>0.00872</b>
	0.01087	-0.01193	0.9	<b>0.01140</b>
DTRu	0.00656	-0.00726	0.9	<b>0.00691</b>
	0.00885	-0.00895	1.0	<b>0.00890</b>
	0.01114	-0.01203	0.9	<b>0.01158</b>

Podemos observar dos hechos destacables: primero, según la Tabla 16 los electrodos DTRu3, DTRu4 y DTRu presentan la menor diferencia de potencial; segundo, según la Tabla 17 vemos un aumento de la densidad de corriente de pico conforme se incrementa la cantidad de rutenio, los electrodos DTRu4 y DTRu5 presentan la mayor densidad de corriente.

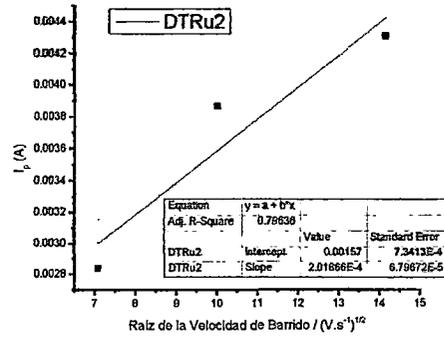
Para comprobar la efectividad de la transferencia de electrones en los electrodos de esta serie debemos graficar la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. En la Tabla 18 se presenta la corriente de pico para las diferentes velocidades de barrido de los electrodos DT-Ru.

**Tabla 18.** Corriente de pico para las diferentes velocidades de barrido de los electrodos de la serie DT-Ru.

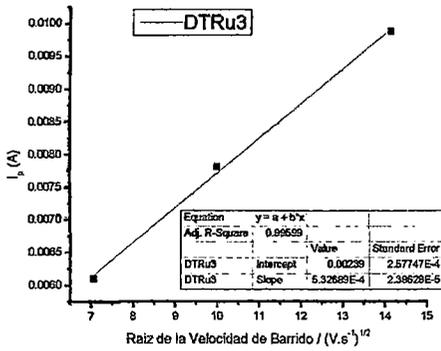
Raíz de la Velocidad de Barrido (V.s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	I <sub>p</sub> (A)				
	DTRu1	DTRu2	DTRu3	DTRu4	DTRu
0.223607	0.00221743	0.00283820	0.00609915	0.00671948	0.00691013
0.316228	0.00168842	0.00386947	0.00781385	0.00872303	0.00889866
0.447214	0.00089459	0.00431322	0.00988255	0.01139690	0.01158317



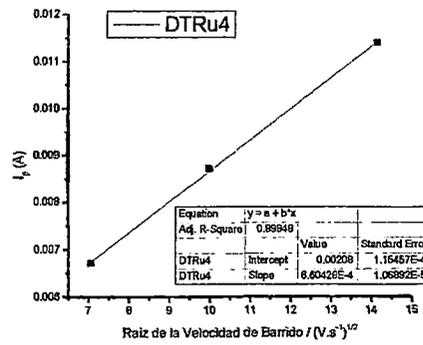
(a)



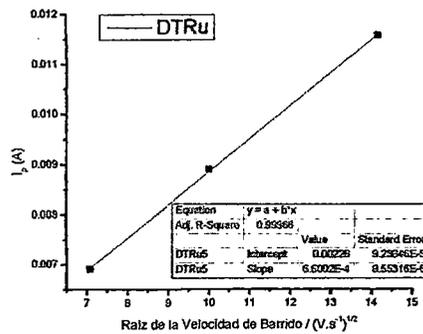
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 44.** Corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electrodos de la serie DT-Ru. (a) DTRu2, (b) DTRu2, (c) DTRu3, (d) DTRu4 y (e) DTRu.

En la Figura 44 se ha graficado corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, los resultados son mostrados en la Tabla 19.

**Tabla 19.** Dependencia Lineal de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los electrodos de la serie DT-Ru.

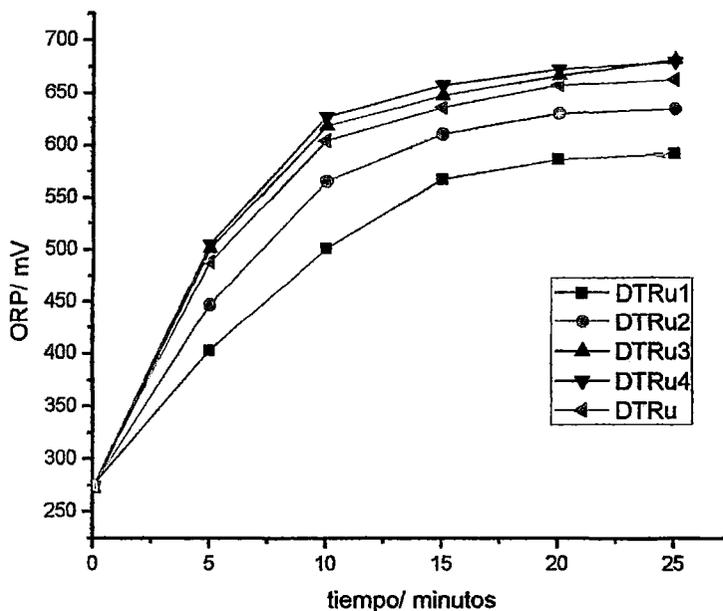
Electrodo	Ecuación de Randles- Sevcik	Coefficiente lineal de Pearson ( $R^2$ )
DTRu1	$i_p = 0.00355 - 1.87380 \times 10^{-4} V^{1/2}$	0.99947
DTRu2	$i_p = 0.00157 + 2.01866 \times 10^{-4} V^{1/2}$	0.79636
DTRu3	$i_p = 0.00239 + 5.32689 \times 10^{-4} V^{1/2}$	0.99599
DTRu4	$i_p = 0.00208 + 6.60428 \times 10^{-4} V^{1/2}$	0.99948
DTRu	$i_p = 0.00226 + 6.60020 \times 10^{-4} V^{1/2}$	0.99966

Se observa que los electrodos DTRu3, DTRu4 y DTRu tienen una buena dependencia lineal de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido como resultado de una buena conductividad. La mínima concentración de rutenio que proporciona una adecuada conductividad corresponde a DTRu3 (34%, atómico). Un aumento de la concentración de Ru en la disolución utilizada para la fabricación del electrodo DTRu4 (50%, atómico) produce una ligera mejora en la conductividad de los electrodos de SnO<sub>2</sub> debido a que presenta una mayor pendiente lo que significa una mejor respuesta. El electrodo DTRu (100%, atómico) por si mismo presenta una buena conductividad esto es favorable por que indicaría que el método de preparación del electrodo es adecuado también para la obtención de óxido de rutenio.

### 5.1.6.3 Prueba ORP de la serie DT-Ru

Los electrodos DT-Ru son sometidos a electrólisis para analizar su efectividad en la producción de especies oxidantes, las cuales son

medidas mediante electrodo ORP; los resultados son mostrados en la Figura 45.



**Figura 45.** ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos los electrodos de la serie DT-Ru. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm<sup>2</sup>.

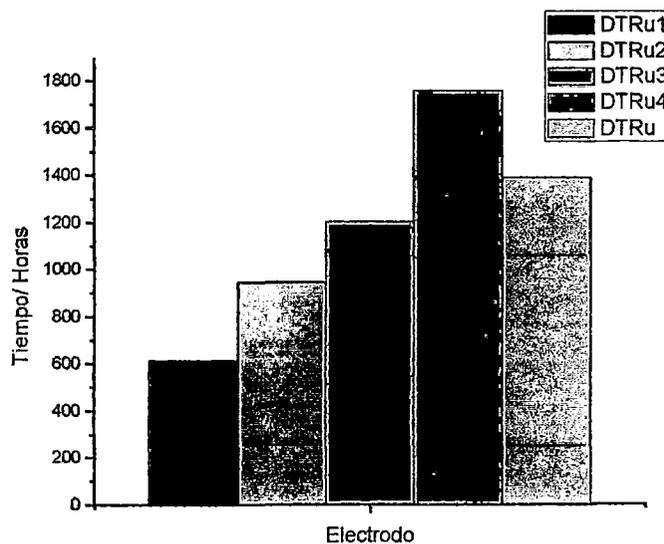
La Figura 45 muestra que la cantidad de especies oxidantes aumenta conforme se incrementa la cantidad de rutenio, siendo los electrodos DTRu3 y DTRu4 los que presentan la mayor eficiencia. Esto nos hace suponer que el estaño estaría ejerciendo un efecto sinérgico en la generación de especies oxidantes cuando se compara a DTRu, rutenio (100%, atom).

#### 5.1.6.4 Prueba de estabilidad anódica de la serie DT-Ru

Los electrodos de esta serie DT-Ru también fueron sometidos a prueba de estabilidad anódica, los resultados del tiempo de vida son mostrados en la Tabla 20; se ha considerado una masa promedio de óxidos depositada en él electrodo de 3.06mg.cm<sup>2</sup> después de 15 procesos de pirolisis.

**Tabla 20.** Velocidad de masa perdida por hora y tiempo de vida de los electrodos DT-Ru,  $I = 50mA$ .

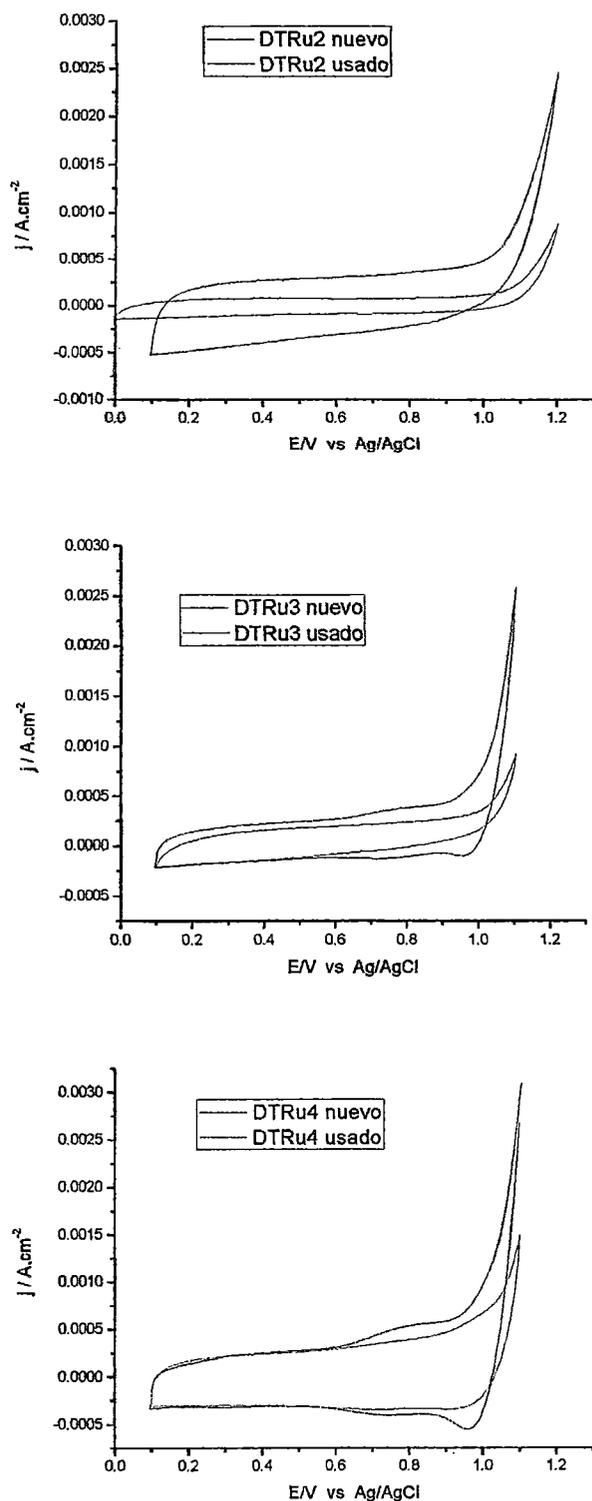
Electrodo	Tiempo de electrólisis (horas)	Velocidad de Masa Perdida ( $mg. cm^{-2}.hora^{-1}$ )	$t_{vida}$ (horas)
DTRu1	24	0.0050	612
DTRu2	24	0.0032	946
DTRu3	24	0.0025	1202
DTRu4	24	0.0017	1759
DTRu	24	0.0022	1391



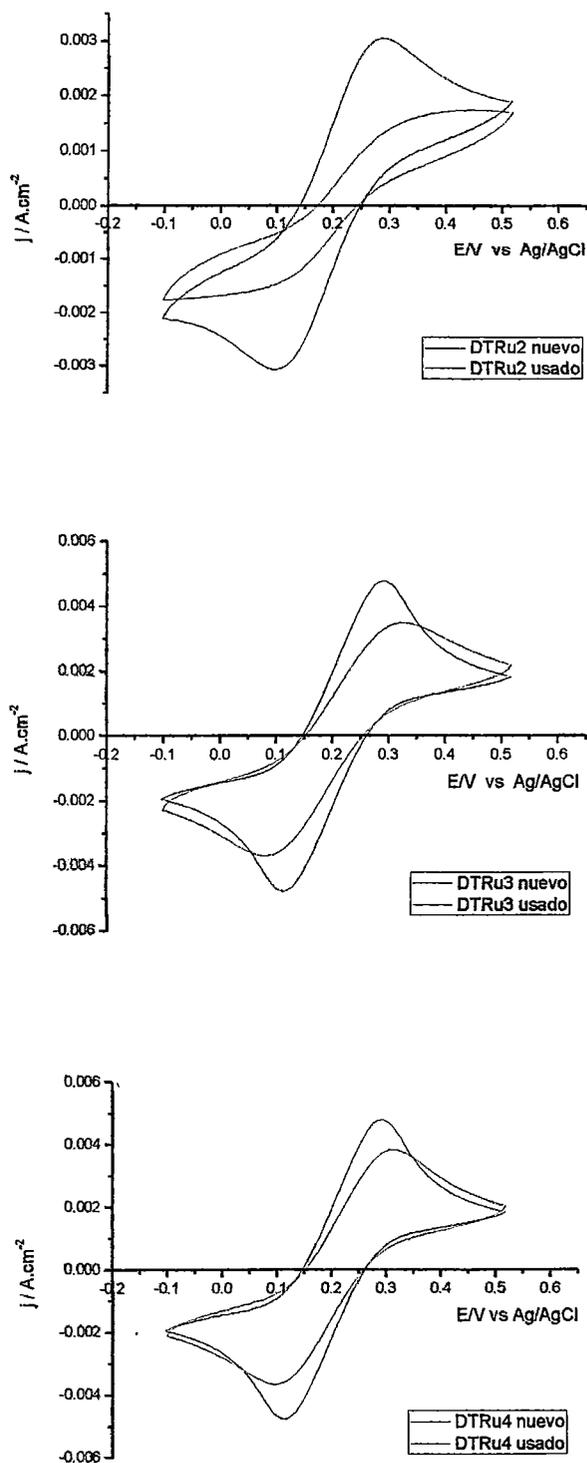
**Figura 46.** Tiempo de vida de los electrodos sometidos a electrólisis,  $I=50mA$ .

#### 5.1.6.5 Comparación de los Voltagramas cíclicos de los electrodos Ru2, DTRu3 y DTRu4 antes y después de la prueba de estabilidad anódica

Después de las pruebas de estabilidad anódica los electrodos fueron caracterizados mediante voltametría cíclica en medio  $Na_2SO_4$  0.2M, los resultados se muestran en la Figura 47 y Figura 48. Un comportamiento similar se observa en medio  $NaCl$  0.2M.



**Figura 47.** Voltagramas cíclicos de los electrodos DTRu2, DTRu3 y DTRu4. (—) Electrodo nuevo. (---) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidad de Velocidad de barrido 50 mV/s. (15 pirólisis).

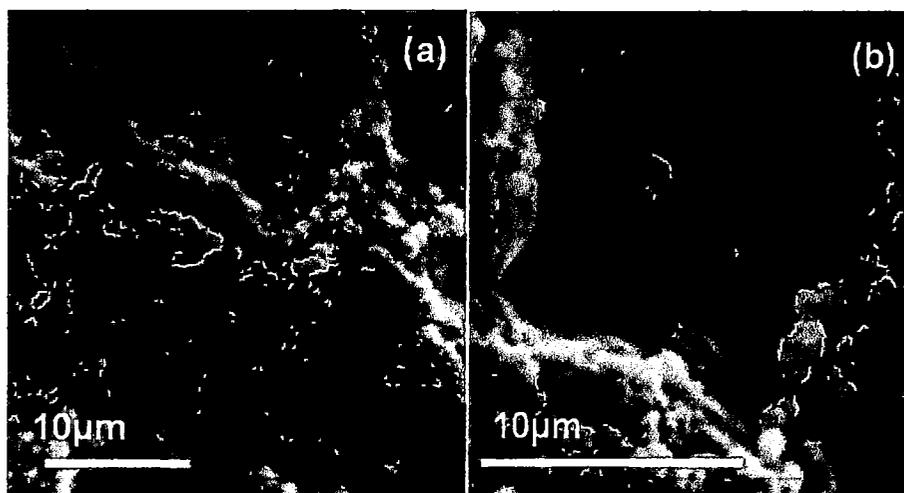


**Figura 48.** Voltagramas cíclicos de los electrodos DTRu2, DTRu3 y DTRu4. (■) Electrodo nuevo. (▨) Electrodo usado en la generación de cloro. Disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  0.025M. Electrolito de soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M. Velocidad de barrido 50 mV/s. (15 pirólisis).

En el caso del electrodo DTRu2, si comparamos los resultados de la Figura 47 y Figura 48, comportamiento voltamétrico y respuesta al par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  después de haber trabajado en la generación de cloro durante horas, vemos que el aumento tan brusco de potencial se traduce, en primer lugar, en una disminución de la corriente asociada al desprendimiento de cloro, y en segundo lugar, en la desaparición de los picos correspondientes a la oxidación y reducción del sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ . Estos resultados nos indican que el depósito ha perdido sus propiedades electrónicas. A diferencia de este, los electrodos DTRu3 y DTRu4, como podemos apreciar, presenta un aumento mínimo de la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico indicando un mejor comportamiento electroquímico.

#### 5.1.6.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los electrodos DTRu2 y DTRu4

La Figura 49 y la Figura 50 muestran que la superficie de titanio ha sido recubierta por la capa de óxidos en los electrodos DTRu2 y DTRu4 respectivamente. Se observa la presencia de pequeños puntos aglomerados debido a la presencia de rutenio y se manifiesta con mayor intensidad y orden en el electrodo DTRu4, el cual presenta una mayor concentración de rutenio. La superficie del electrodo DTRu2 presenta además pequeñas fisuras.



**Figura 49.** Imágenes SEM del electrodo DTRu2. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.

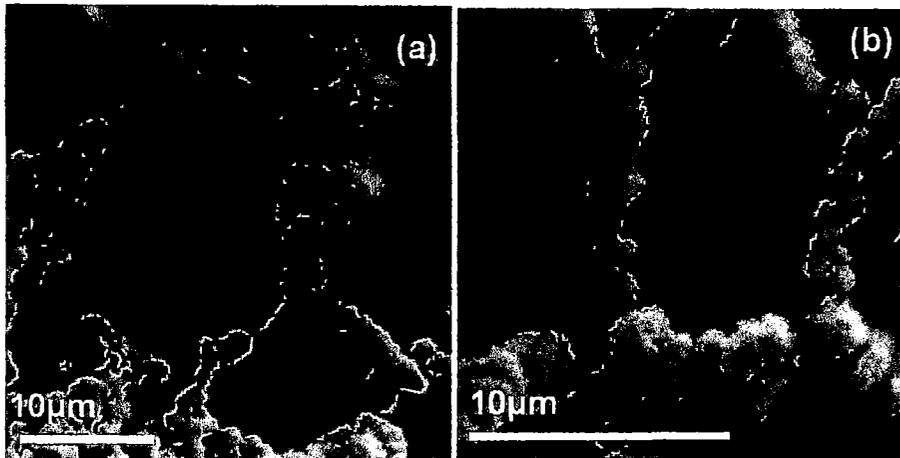


Figura 50. Imágenes SEM del electrodo DTRu4. (a) 2500 aumentos. (b) 5000 aumentos.

5.1.6.7 Difracción de rayos X (DRX) del electrodo DTRu4

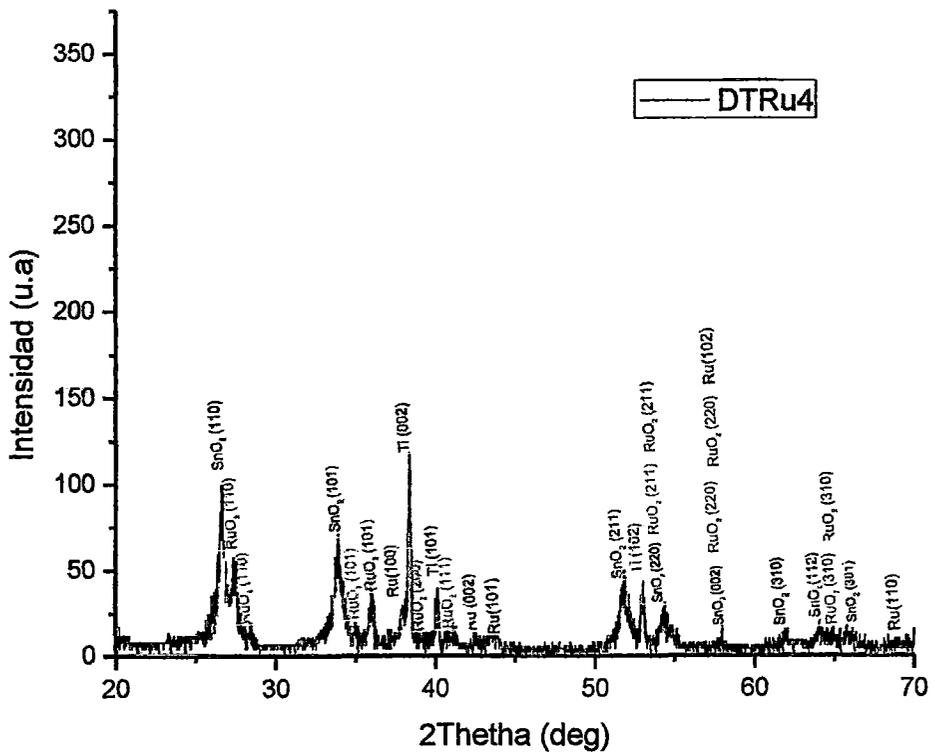
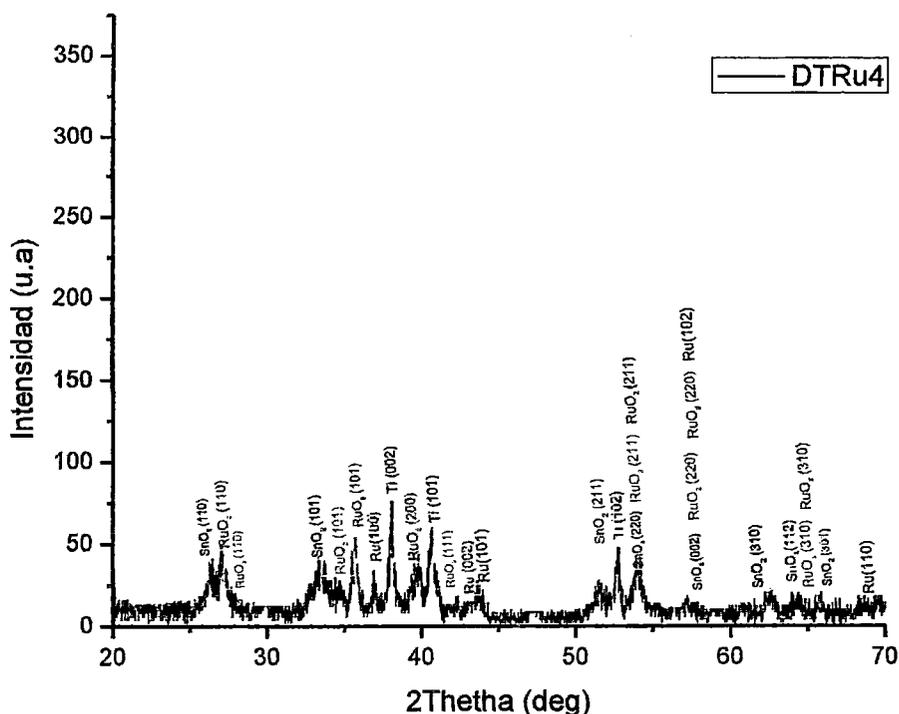


Figura 51. Difractograma de un electrodo DTRu4 nuevo.

En el difractograma de la Figura 51 se pueden apreciar picos correspondientes a la casiterita y al soporte de titanio de igual manera como en los electrodos DTSb2 y DTSb2Pt. También se observan picos debidos a la presencia del óxido de rutenio,  $\text{RuO}_2$ . Además se observan pequeños picos correspondientes a rutenio metálico.



**Figura 52.** Difractograma de un electrodo DTRu4 después de la prueba de estabilidad.

Lo más destacable del difractograma del electrodo DTRu4 que ha sufrido desactivación anódica (Figura 52) es la disminución de la intensidad de los picos de difracción del  $\text{SnO}_2$  respecto a lo que se obtiene en un electrodo que no ha sufrido polarización anódica. Esto puede estar relacionado con una disminución del espesor de la capa de óxido activo o a la transformación del  $\text{SnO}_2$  en un compuesto amorfo.

## **6 CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Se prepararon tres series de electrodos con la finalidad de encontrar el electrodo más adecuado para la generación de especies oxidantes, agua electro-oxidada. Para realizar la elección adecuada los electrodos han sido caracterizados mediante Voltametría Cíclica, SEM y DRX. La evaluación se realizó mediante pruebas ORP y ensayos de estabilidad anódica.

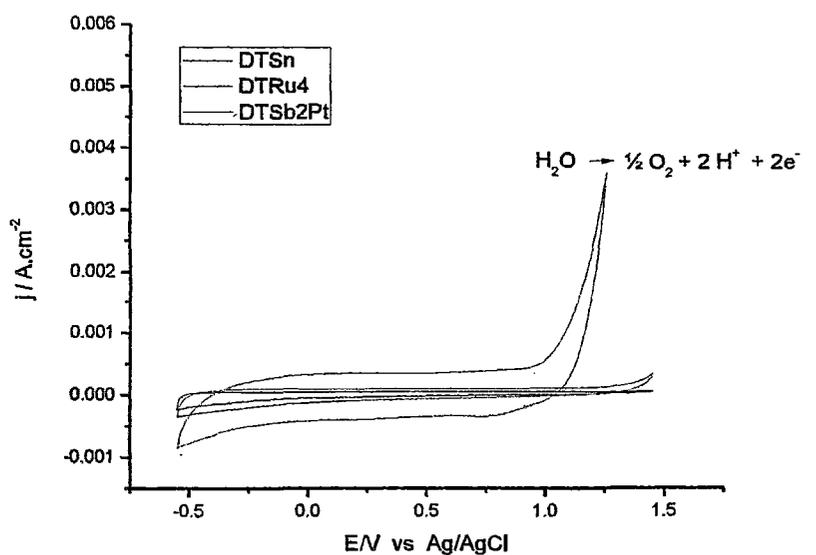
Los resultados obtenidos a partir de los voltagramas cíclicos en medio  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  muestran que la incorporación de antimonio y rutenio mejoró la conductividad del  $\text{SnO}_2$  lo cual se manifiesta en una adecuada definición de picos. Se observa que los electrodos tienen una buena dependencia lineal de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido como resultado de adecuada transferencia de carga. La cantidad mínima que proporciona una adecuada conductividad a los electrodos de  $\text{SnO}_2$  preparados fue de Sb (13%, atómico) y Ru (34%, atómico).

Se determinó la cantidad óptima de los elementos añadidos para el  $\text{SnO}_2$  en cada una de las series preparadas. En la serie DT-Sb la cantidad optima fue de Sb (13%, atómico) que corresponde al electrodo DTSb2. Debido a la baja estabilidad de este electrodo fue necesario incorporar un metal noble, Pt (12%, atómico), para alargar el tiempo de vida. En la serie DT-Ru las cantidades óptimas de rutenio fueron de (34 y 50%, atómico) que corresponde al electrodo DTRu4. Ahora es necesario comparar el comportamiento electroquímico de estos electrodos mediante voltametría cíclica.

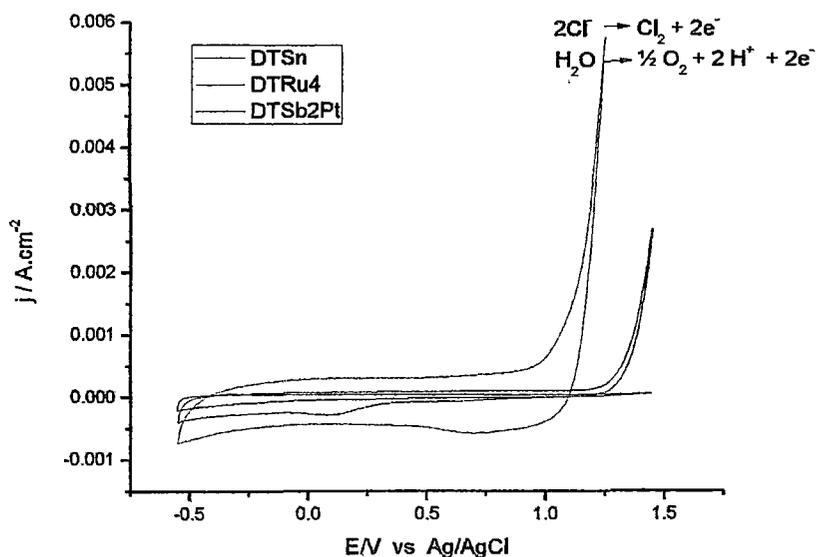
La respuesta voltamétrica de los mejores electrodos de cada una de las series preparadas mediante la técnica de Descomposición Térmica en la generación de cloro son mostrados en la Figura 53 y 54 y son comparados con el electrodo de estaño, se observa que el electrodo DTRu4 es más electrocatalítico que el DTSb2Pt por presentar una densidad de corriente superior y porque el potencial al cual empieza a desarrollarse la reacción de oxidación del agua/cloro es menor, lo que implica un menor consumo de energía.

El electrodo DTRu4 en medio neutro,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.2M, presenta un potencial menor para la reacción de oxidación del agua con un incremento

significativo de la densidad de corriente cuando se compara con respecto al electrodo DTSb2Pt. Lo mismo se observa al agregar NaCl a la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2M.

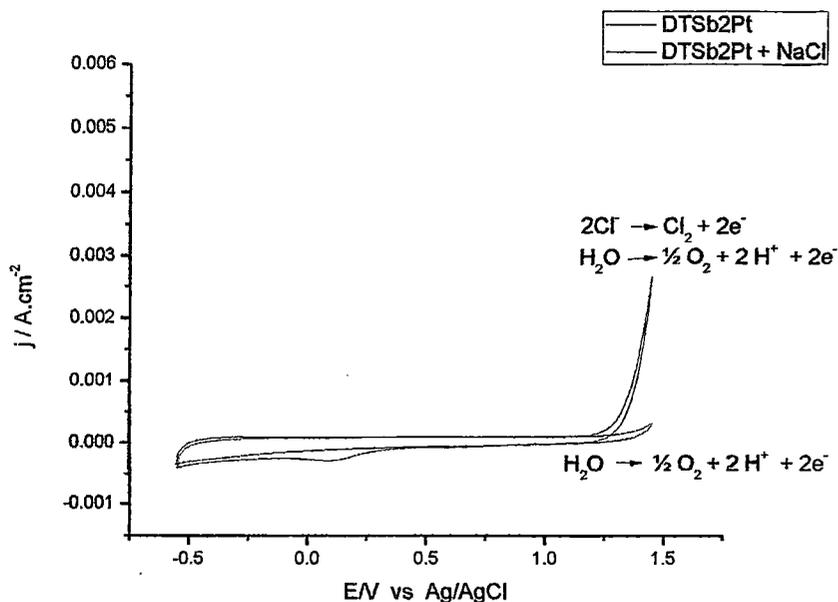


a)

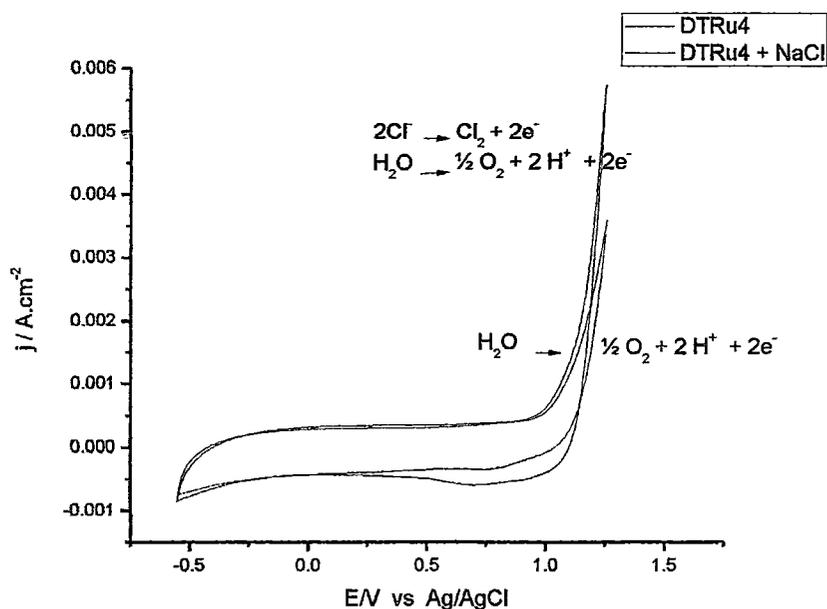


b)

**Figura 53.** Voltagramas cíclicos de los electrodos DTSn, DTSb2Pt y DTRu4. a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M; b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s.



a)



b)

Figura 54. Voltagramas cíclicos de los electrodos a) DTSb2Pt y b) DTRu4. (■)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M, (■)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2M + NaCl 0.2M. Velocidad de barrido de 50mV/s.

En la Figura 54 observamos los voltagramas estabilizados de los electrodos antes y después de agregar NaCl 0,5 M. El pico de oxidación

que inicialmente aparecía a 1,45 V; se observa ahora a 1,25 V. Podríamos atribuir esto al hecho de que la corriente de oxidación corresponde, ya no solamente a la formación de oxígeno, sino a la formación de cloro y de oxígeno, dos procesos que ocurren simultáneamente y en competencia.

En los voltagramas se aprecia que los electrodos que contienen rutenio tienen una mayor área superficial a causa de la superficie rugosa que presentan como se observa en las imágenes obtenidas por SEM.

Por los resultados obtenidos se observa que el electrodo DTRu4 es más electrocatalítico que el electrodo DTsb2Pt. Una vez encontrado el electrodo que cumple las condiciones necesarias para ser un material utilizado en la generación de agua electro-oxidada porque presenta un buen comportamiento electroquímico y buena estabilidad, lo que hicimos fue probarlo en una solución de NaCl (2% en peso en agua ultrapura) para generar agua electro-oxidada.

Las pruebas ORP muestran que los electrodos que contienen rutenio son más eficientes en la generación de especies oxidantes que los que contienen antimonio y/o platino.

En los voltagramas obtenidos luego de que los electrodos son sometidos a desactivación anódica, después de haber trabajado en la generación de cloro durante horas se observa; en primer lugar, una disminución de la corriente asociada al desprendimiento de cloro; y en segundo lugar, una menor definición de los picos correspondientes a la oxidación y reducción del sistema redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ . Estos resultados nos indican que el depósito pierde sus propiedades electrónicas. Los electrodos DTRu3 y DTRu4 presentan un aumento mínimo de la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico indicando un mejor comportamiento electroquímico que los demás electrodos preparados.

La caracterización por SEM muestra que a diferencia del electrodo DTsb2, los electrodos DTsb2Pt y DTsb2Ru presentan una superficie más lisa, homogénea y libre de ampollas producidas por el enfriamiento del electrodo a temperatura ambiente y/o durante la evaporación del disolvente, lo cual dificultaría que el electrolito alcance la superficie de

titanio y que las burbujas de gas que se forman desprendan la capa de óxido depositada. Se observa que la capa de óxidos depositada en los electrodos conteniendo antimonio y/o platino es homogénea. Este es un indicativo de que los óxidos están mezclados de manera uniforme. Los electrodos dopados con rutenio, DTRu2 y DTRu4, muestran aglomerados característicos debidos a la segregación de rutenio a lo largo de las grietas que se forman producto de la descomposición térmica luego de que estas se hayan formado [58] en consecuencia el óxido de rutenio estaría separado del  $\text{SnO}_2$  formando una especie de malla que le proporciona conductividad al electrodo. La segregación del óxido de rutenio a alta temperatura es frecuentemente observada en los electrodos que contienen estaño [10].

Mediante difracción de Rayos X se ha podido comprobar que para los distintos electrodos se observan picos de difracción correspondientes a los planos del mineral casiterita,  $\text{SnO}_2$ , estructura tipo rutilo. No se observan picos correspondientes al Sn, Sb u óxidos de antimonio. Esto sugiere que el Sb se incorpore a la red cristalina del  $\text{SnO}_2$  formando una disolución sólida [3]. Cuando se introduce platino aparece una nueva fase cristalina correspondiente a la presencia de platino metálico. Para el electrodo que contiene rutenio se observan picos correspondientes al  $\text{RuO}_2$  y Ru. En la literatura se describe que rutenio metálico pueden estar presente en el  $\text{RuO}_2$  [59]. Al realizar los tratamientos de desactivación anódica se producen modificaciones en la capa de  $\text{SnO}_2$ . Se produce una disminución de la intensidad de los picos de  $\text{SnO}_2$ . Esta disminución está relacionada con la reducción del espesor de la capa de óxidos o con una pérdida de cristalinidad del depósito.

Los ensayos de estabilidad anódica muestran que el antimonio no produce una mejora significativa del tiempo de vida y los electrodos se desactivan a las pocas horas de funcionamiento. En la Figura 55 se observa como la capa de óxido se ha desprendido hasta corroer el soporte de titanio. La incorporación de metales nobles como platino y/o rutenio prolongan el tiempo de vida de los electrodos de  $\text{SnO}_2$ .

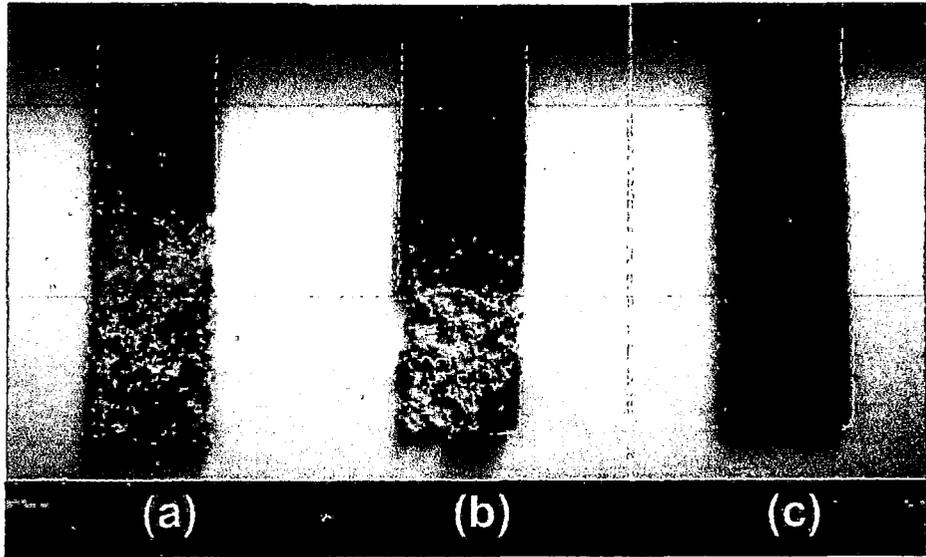


Figura 55. Fotografías de los electrodos luego de la prueba de estabilidad anódica (a) DTSb2, 30 minutos después. (b) DTSb2, 2 horas después. (c) DTRu4, 120 horas después.

**7 CAPITULO VII: GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA  
DE AGUA ELECTRO-OXIDADA Y DETERMINACIÓN  
CUANTITATIVA DE CLORO LIBRE.**

Ya se ha detallado en la introducción que el cloro aplicado al agua en su forma molecular sufre una hidrólisis inicial para producir cloro libre consistente en cloro molecular acuoso, ácido hipocloroso e ión hipoclorito. La proporción relativa de estas formas depende del pH y de la temperatura. Al pH en que se encuentra la mayoría de aguas, predominan el ácido hipocloroso e ión hipoclorito.

Cada uno de los electrodos pre-seleccionados en la caracterización electroquímica será sometido a electrólisis de una solución salina de NaCl para generar cloro, el cual de acuerdo al pH del electrolito se encontrará en la forma HClO y ClO<sup>-</sup>. Por ello, lo que en realidad se hará será determinar cuánto cloro hay bajo la forma de estas dos especies mediante el Método Yodométrico I / 4500-Cl B, para determinar cuantitativamente la cantidad de cloro.

### 7.1 Generación de agua electro-oxidada

Para llevar a cabo la generación electroquímica de agua electro-oxidada, se utilizó una celda electrolítica de 100 mL de capacidad. Como cátodo se utilizó un electrodo de titanio y como ánodo los electrodos preparados de óxido de estaño. Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente continua: un Galvanostato (Rango: 0-200mA). Todas las pruebas se realizaron con agitación constante utilizando un equipo VELP SCIENTÍFICA. La disposición del equipo se observa en la Figura 56.

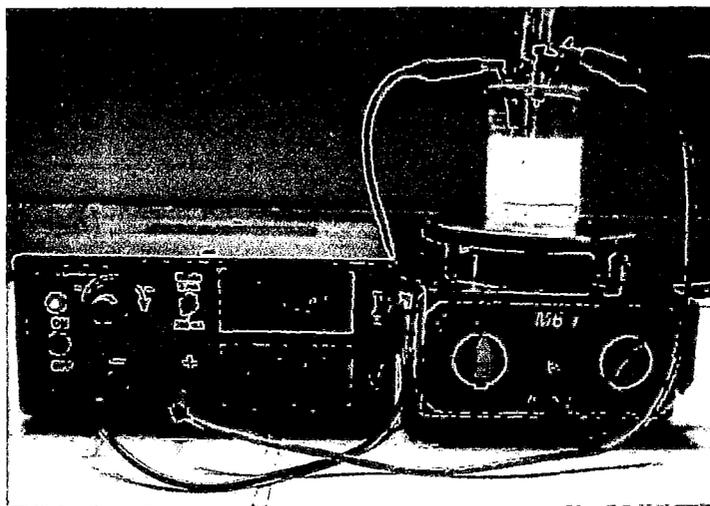


Figura 56. Sistema para la generar agua electro-oxidada.

Las condiciones de la electrolisis fueron las siguientes:

- $j=50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- $t = 1$  hora.
- $T=25^{\circ}\text{C}$  (Temperatura ambiente).
- Electrolito: NaCl 2%, pH=9.2, 100mL
- Ánodo: Electrodo de  $\text{SnO}_2$  preparados. Área geométrica empleada =  $1\text{cm}^2$ .
- Cátodo: Electrodo de titanio.
- Agitación = 200rpm.

El agua electro-oxidada generada contiene, principalmente, HClO y  $\text{ClO}^-$  además pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicales  $\text{O}^*$ ,  $\text{OH}^*$  [16, 17, 31,60]. Por lo tanto, el agua electro-oxidada contendrá cloro libre, en mayor proporción, el cual se determinará cuantitativamente mediante el Método Yodométrico I / 4500-Cl B.

#### 7.1.1 Toma de muestras y conservación

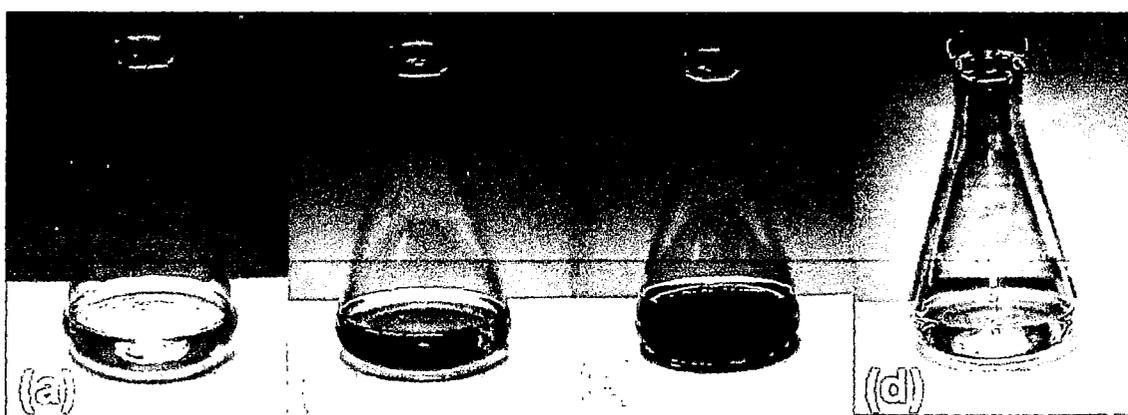
El cloro en solución acuosa no es estable y su contenido en las muestras o soluciones, especialmente poco concentradas, disminuye rápidamente. La exposición a la luz solar o a otra luz fuerte, o la agitación, la temperatura, aceleran la reducción del cloro inmediatamente después de tomar la muestra. Por este motivo no deben ser almacenadas las muestras destinadas al análisis del cloro.

#### 7.1.2 Determinación de la concentración de cloro libre

Para llevar a cabo la determinación se procedió según el método 4500-Cl B. / Método Yodométrico I [61], métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales, adecuado para medir la concentración de cloro total superiores a 1mg/L.

### 7.1.2.1 Procedimiento experimental:

El primer paso fue determinar el contenido de cloro libre. El volumen de muestra tomado, agua electro-oxidada, fue de 15mL, al cual se agregó 5mL de ácido acético glacial y se añadió 1g de KI; se procedió a titular con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.01\text{N}$  hasta que el color amarillo del yodo desapareció, enseguida se agregó 1mL de solución de almidón y se continuó la valoración hasta la desaparición del color azul.



**Figura 57.** Muestra con: (a) ácido acético glacial; (b) KI; (c) almidón; (d) punto final.

El segundo paso consistió en estandarizar el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.01\text{N}$  según como se indica en el método del dicromato [61], para ello se disolvieron 4.914g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en 1L de agua destilada, esta solución se diluyó tomando 100mL en 1L de agua destilada. El volumen de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  para estandarizar el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se muestra en la Tabla 21 y fue tomado después de efectuar esta última dilución.

### 7.1.2.2 Datos y resultados

Las muestras de agua electro-oxidada se analizaron por triplicado. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 23.

**Tabla 21.** Volúmenes de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gastado en la estandarización del K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Volumen K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (mL)	Volumen Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)		
	1	2	3
20	19.4	19.5	19.35

**Tabla 22.** Normalidad del Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

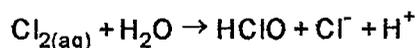
Normalidad Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (N)			Normalidad Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prom (N)
1	2	3	
0.01033	0.01028	0.01036	0.01032

**Tabla 23.** Volúmenes de muestra tomados (Después de la electrólisis de 100mL de NaCl al 2%. I=50mA.cm<sup>-2</sup>) y volumen de tiosulfato de sodio consumido durante la titulación.

Electrodo	Volumen muestra (mL)	Volumen Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.01N (mL)		
		1	2	3
DTSb2	15	13.40	13.60	13.30
DTSb2Pt	15	13.60	14.70	14.90
DTSb2Ru	15	11.10	10.90	12.00
DTRu2	15	16.85	16.75	16.20
DTRu3	15	18.75	18.80	18.95
DTRu4	15	19.65	19.30	20.10
DTRu5	15	15.70	15.75	16.45

### 7.1.2.3 Discusión de resultados

El cloro generado en el ánodo tiende a desproporcionarse rápidamente:



El ácido hipocloroso puede disociarse en hipoclorito (agente oxidante) y H<sup>+</sup> dependiendo del pH del agua. El grado de ionización depende de la temperatura, el equilibrio es el siguiente:



Por lo tanto de acuerdo a esta ecuación resulta que la constante de ionización es igual a:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{ClO}^-] / [\text{HClO}]$$

Se sabe además que el pH es igual a  $-\log [\text{H}^+]$  entonces:  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Además  $C_L = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]$ , donde  $C_L$  es la concentración de cloro libre. A pH superior a 3,  $[\text{Cl}_2] \approx 0$ , entonces:

$$[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = 100\%$$

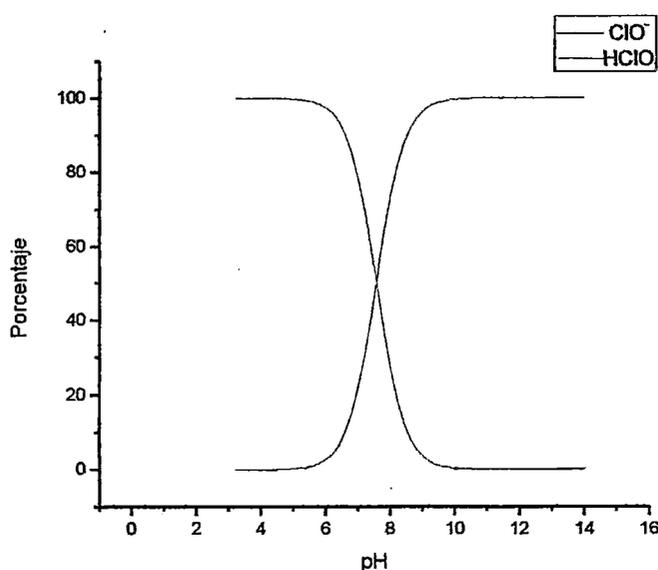
Reemplazando esta última ecuación en la anterior se obtiene que:

$$[\text{ClO}^-] = 100\% / [1 + 10^{-\text{pH} + \text{Ka}}]$$

Así:

$$[\text{HClO}] = 100\% - [\text{ClO}^-]$$

Al graficar el porcentaje de cada una de estas especies en función del pH se obtiene la siguiente gráfica:



**Figura 58.** Equilibrio de ácido hipocloroso e ión hipoclorito.

El pH de la solución de NaCl al inicio de la electrólisis fue de 9.2 ( $\text{ClO}^-/\text{HClO} = 97.81/2.19$ ), el cual fue ajustado, y el final varió entre 10.8 ( $\text{ClO}^-/\text{HClO} = 99.94/0.06$ ) y 11.6 ( $\text{ClO}^-/\text{HClO} = 99.99/0.01$ ). De acuerdo al pH, a temperatura ambiente, predomina el ion hipoclorito; esto es bueno porque el ión hipoclorito es más estable que el ácido hipocloroso; sin embargo, las soluciones de hipoclorito también comienzan a descomponerse gradualmente desde el inicio de su preparación hasta perder totalmente su concentración. Por este motivo el contenido de cloro libre en las muestras se analizó inmediatamente después de culminada la electrólisis.

Con los datos obtenidos se determinó la concentración de cloro libre generado in situ por cada uno de los electrodos así como la eficiencia. Esta última se obtuvo dividiendo la concentración de cloro libre experimental entre la concentración de cloro libre teórica (662ppm) multiplicada por el cien por ciento.

En la Tabla 24 se muestran las concentraciones de cloro libre halladas experimentalmente así como la eficiencia.

**Tabla 24.** Concentración de cloro libre total obtenido y eficiencia para los electrodos preparados, después de la electrólisis de 100mL de NaCl al 2%.  $I=50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Electrodo	Cloro libre (ppm)			Cloro libre <sub>prom</sub> (ppm)	Eficiencia (%)
	1	2	3		
DTSb2	327.0	331.8	324.5	327.8	50
DTSb2Pt	331.8	358.7	363.6	351.4	53
DTSb2Ru	270.8	266.0	292.8	276.5	42
DTRu2	411.1	408.7	395.3	405.0	61
DTRu3	457.5	458.7	462.4	459.5	69
DTRu4	479.5	470.9	490.4	480.3	73
DTRu5	383.1	384.3	401.4	389.6	59

Los resultados obtenidos muestran que los electrodos que contienen rutenio presentan una mayor eficiencia cuando son comparados con los electrodos que contienen antimonio, siendo el electrodo DTRu4 el más eficiente en la generación de cloro en las

condiciones mencionadas. Estos resultados concuerdan con las pruebas ORP realizadas previamente.

En orden de eficiencia de los electrodos en la generación de cloro, de mayor a menor, se tiene lo siguiente:

DTRu4 > DTRu3 > DTRu2 > DTRu5 > DTSb2Pt > DTSb2 >  
DTSb2Ru

## **8 CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

- Se prepararon electrodos basados en dióxido de estaño con Antimonio, Platino y Rutenio soportados en láminas de titanio mediante la técnica de descomposición térmica para la generación de agua electro-oxidada.

- Los electrodos de dióxido de estaño preparados fueron caracterizados mediante Voltametría Cíclica, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

- Se comparó las actividades catalíticas de los electrodos mediante la generación electrolítica de especies oxidantes, identificándose como los más electrocatalíticos los electrodos que contienen rutenio, siendo los electrodos DTRu3 (34%, atómico) y DTRu4 (50%, atómico) los que mostraron mejor desempeño.

- Se determinó que el tiempo de vida útil de los electrodos, en su funcionamiento como ánodo en una celda electrolítica aplicando una densidad de corriente de  $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en cloruro de sodio al 6% en peso, aumenta en relación a la incorporación de platino, DTSb2Pt (1335 horas) o rutenio, DTRu4 (1759 horas) y se encuentran relacionadas a su morfología así como a la naturaleza química de los materiales empleados.

- Los electrodos con rutenio, DTRu2, DTRu3 y DTRu4, en el rango de composiciones de 13 a 50 por ciento nominal atómico de rutenio han demostrado un mejor desempeño en la generación de agua electro-oxidada, mostrando eficiencias en el rango de 61 a 73 por ciento de acuerdo con la determinación cuantitativa de cloro libre, resultado que concuerda con las pruebas de ORP.

## **9 CAPÍTULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Referencias bibliográficas

- 1 HB Beer. (1965). *Brit. Patent.* 1 147 442.
- 2 K.L. Hardee., L.K. Mitchell., E.J. Rudd. (1989). *Plating and Surface Finishing.* 68-71.
- 3 Montilla Jiménez Francisco. (2004). *Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación - Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa.* Memoria para aspirar al grado de Doctor. Alicante: Universidad de Alicante. 161-178, 187, 190, 194, 196, 264-65, 278-79.
- 4 O De Nora. (1970). *Chem. Ing,* 42, 222.
- 5 T. Arikawa., Y. Murakami., Y. Takasu. (1998). *Journal of Applied Electrochemistry,* 28, 511-516.
- 6 Heine A. Hansen., Isabela C. Man., Felix Studt, Frank Abild-Pedersen., Thomas Bligaard., Jan Rossmeisl. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys,* 12, 283-290.
- 7 Vladimir Panic., Aleksandar Dekanski., Slobodan Milonji., Slobodan Milonji., Vesna B. Miskovic-Stankovic, Branislav Nikolic. (2006). *Journal Serbian Chemical Society,* 71, 1173-1186.
- 8 Erzsébet Horváth., J. Kristóf., L. Vázquez-Gómez., Á. Redey., Veronika Vágvölgyi. (2006). *Journal of Thermal and Calorimetry,* 86, 141-146.
- 9 A. Di Blasi., C. D'Urso., V. Baglio., V. Antonucci., A. S. Arico., R. Ornelas., F. Matteucci., G. Orosco., D. Beltran., Y. Meas., L. G. Arriaga. (2009). *Journal of Applied Electrochemistry,* 39, 191.
- 10 Roberta D. Coteiro., Fernando S. Teruel., Josimar Ribeiro., Adalgisa R. de Andrade. (2006). *Journal Brazilian Chemical Society,* 17, 771-779.
- 11 Peidong Yao., Xueming Chen., Hao Wu., Dahui Wang. (2008). *Science Direct. Surface & Coatings Technology,* 202, 3850.
- 12 Wang Xin., Tang Dian., Zhou Jing. (2004). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* V. 14, 6.
- 13 G Fóti., D Gandini., Ch Comninellis. (1997). *Current Topics in Electrochemistry,* 5, 71-91.

- 
- 14 T. Arikado., C. Iwakura., H. Tamura. (1977). *Electrochimica Acta*. 22, 229-232
  - 15 Kaijin Zhu., Wencai Zhang., Huifang Wang., Zhongliang Xiao. (2008). *Clean*. 36, 97- 102.
  - 16 Comninellis C. (1994). *Electrochimica Acta*. 39-1857.
  - 17 Comninellis C & DeBattisti A. (1996). *J Chim Phys PCB*. 93-673.
  - 18 Loge FJ., Inouye T., Watts RJ. (2006). *Water Environ Res*. 78-41.
  - 19 Xuhui Mao., Fang Tian., Fuxing Gan., An Lin y Xuejun Zhang. (2008). *Russian Journal of Electrochemistry*. 44 (7), 802-811.
  - 20 Franci Goncalves, Ricardo. (2003). *Desinfección de efluentes sanitarios*. 113-118.
  - 21 José Roberto Guimarães., Jorge Ibáñez., Marta I. Litter., Ramón Pizarro. (2012). *Desinfección de agua*. 305-307.
  - 22 Carlos A. Martínez-Huitl & Enric Brillas. (2009). *Applied Catalysis B: Environmental*. 87, 127.
  - 23 C.A. Martínez-Huitl & E. Brillas, *Angew.* (2008). *Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection*, 47, 1998-2005.
  - 24 Gustavo Adolfo Chaves., Ivan Darío Medina Rojas., Beatriz Galvis De Colmenares; Marcela Mercado., Ana Karina Carrascal. (2004). *Revista de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Javeriana*. 9 91-93.
  - 25 Long B. Liao., Wei M. Chen., Xian M. Xiao. (2007). *Journal of Food Engineering*, 78, 1326-1332.
  - 26 Kumar S. Venkitanarayanan., Gabriel O. Ezeique., Michael P. Doyle., Yen-Con Hung. (1999). *Applied and Enviromental Microbiology*, 65(9), 4276-4279.
  - 27 S.M.E. Rahman, Tian Ding., Deog-Hwan Oh. (2010). *Food Control*, 21, 1383-1387.
  - 28 Xiaodong Cui., Yuchao Shang., Zhengxiang Shi., Hongwei Xin., Wei Cao. (2009). *Journal of Food Engineering*, 91, 582-586.
  - 29 C. M. Park., Y.C. Hung., M.P. Doyle., G.O.I. Ezeike, C. Kim. (2001). *Journal of Food Science*, 66(9), 1368-1362.

- 
- 30 Naoki Yahagi., Masashi Kono., Masaki Kitahara., Akito Ohmura. (2000). *Artificial Organs*, 24, 984-987.
- 31 Andrés A. Gutiérrez., Tom A. Wolvos., Luca Dalla Paola. (2006). *New Stable Super-Oxidized Water in Wound Treatment*, 7-19.
- 32 Shinya Kohno., Toshitsuga Kawata, Masato Kaku. (2004). *J. Infect. Dis*, 57, 52-54.
- 33 Sudarsan Mukhopadhyay & Raghupathy Ramaswamy. (2011). *Food Research International*. 21-26.
- 34 Yi-Cheng Su. (2007). *Low-Temperature Post-Harvest Processing for Reducing Vibrio parahaemolyticus and Vibrio vulnificus in Raw Oysters*. Degree of Master of Science in Food Science and Technology. Oregon: Oregon State University. 32:41.
- 35 Yu-Ru Huang., Yen-Con Hung., Shun-Yao Hsu., Yao-Wen Huang., Deng-Fwu Hwang.(2008). *Food Control*, 19, 329:345.
- 36 Carlos A. Martinez-Huitle & Enric Brillas. (2009). *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 109,116:118,127:129.
- 37 David R. Lide. (2004 - 2005). *Handbok of Chemistry and Physics*. 8-46.
- 38 Adolfo La Rosa Toro & Miguel Ponce Vargas. (2007). *Rev Soc Quim Perú*, 73 (4), 188.
- 39 Lisle. V. (1997). Water Quality Association. Ozone Task Force, Ozone for Point of Use, Point of Entry and Small System Water Treatment Applications: A Reference Manual, WQA.
- 40 Alonso Vante Nicolas. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*. 18: 23, 75:76.
- 41 S. Trasatti. (2000). *Electrochimica Acta*. 45, 2377.
- 42 Francisco Ramón Vicent Velasco. (1995). *Fabricación y comportamiento electroquímico de ánodos de SnO<sub>2</sub>*. Memoria para optar el título de Licenciatura en Ciencias Químicas. Alicante: Universidad de Alicante.10, 14.
- 43 F. Albert Cotton. *Química Inorgánica Avanzada*. (1980). México: Limusa. 501:504

- 
- 44 Michel L. Trudeau. (2007). *Nanostructured Materials for Gas Reactive Applications*. 385.
- 45 Lesley E. Smart & Elaine A. Moore. *Solid State Chemistry - An Introduction*. (2005). Taylor & Francis Group.
- 46 Hideo Aoki., Yasuhico Syono., Rusell J. Hemley. (2000). *Physics Meets Mineralogy*. 206, 207.
- 47 Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica*. 82
- 48 A. Mosquera., J. A. Varela., J.E. Rodríguez- Páez. (2006). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 (6)*, 372.
- 49 Whitten. Davis. Peck. Stanley. (2008). *Química*. 144. Mexico: Mc Graw Hill.
- 50 Joseph Wang. (2001). *Analytical Electrochemistry*. New York. Editorial Wiley -VCH. 28-29.
- 51 Skoog. Holler. Nieman. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Mexico: Mc Graw Hill. 708: 709.
- 52 Trevor V. Suslow. (2004). Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control and Documentation. *Division of Agriculture and Natural Resources*. 8149, 2: 4.
- 53 Sensorex. Customer support. <http://www.sensorex.com>.
- 54 Lowry, R & Dickman, D. The ABC's of ORP. Clearing up some of the mystery of Oxidation- Reduction Potential. Reprinted from Service Industry News. Recuperado el 6 de Septiembre del 2012, de <http://www.rhtubs.com/ORP.htm>
- 55 R. Berenguer., C. Quijada., E. Morallón. (2009). *Electrochimica Acta*. 54 5230-5238.
- 56 Miguel Armando Ponce Vargas. (2008). *Preparación y Caracterización de Electroodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de Ti/PbO<sub>2</sub>, y su Evaluación en la Oxidación Electroquímica de Colorantes Azo*. Tesis para optar el título de Licenciado en Química. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería. 51, 52.
- 57 F. Vicent, E., Morallón, C.; Quijada, J. L., Vazquez, A. (1998) *Journal of Applied Electrochemistry*. 28 610.

- 
- 58 Juliane Cristina Forti, Paulo Olivi, Adalgisa R. de Andrade. (2001). *Electrochimica Acta*, 47 916.
- 59 Ailton J. Terezo & Ernesto C. Pereira. (2002). *Materials Letters*, 53 339-345.
- 60 Long B. Liao., Wei M. Chen., Xian M. Xiao. (2007). *Journal of Food Engineering*, 78, 1326-1332.
- 61 Mary Ann H. Franson. (1992). *Métodos Normalizados para Análisis de Aguas Potables y Residuales*. 4-55: 4-57.
- 62 David R. Lide. (2004 - 2005). *Handbook of Chemistry and Physics*. 4-26, 4-27. Ohio: CRC Press