

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA**

**EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA ELECTROOXIDACIÓN DE
SULFITO DE AMONIO EN UN REACTOR DE PLATOS PARALELOS**

POR:

RAÚL ANTONIO MÁRQUEZ MONTES

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA

CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO

JUNIO DE 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA

Chihuahua, Chih. 29 de mayo de 2020.

Oficio: 27/CA/SIP/20

Dr. Ildebrando Pérez Reyes
Secretario de Investigación y Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Chihuahua
Presente:

Los integrantes del comité, informamos a Usted que efectuamos la revisión de la Tesis intitulada **Evaluación y Optimización de la Electrooxidación de Sulfito de Amonio en un Reactor de Platos Paralelos**, presentada por el I.Q. **Raúl Antonio Márquez Montes**, alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química.

Después de la revisión, indicamos al Tesista las correcciones que eran necesarias efectuar y habiéndolas realizado, manifestamos que la tesis, de la cual adjuntamos un ejemplar, ha cumplido con los objetivos señalados por el Comité de Tesis, por lo que puede ser considerada como adecuada para que se proceda con los trámites para la presentación de su Examen de Grado.

Atentamente
Ciencia para Bien del Hombre"

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez
Co-Directora de tesis

Dr. Raúl Eduardo Orozco Medina
Asesor de tesis

Dr. David Chávez Flores
Asesor de tesis

Dr. José Antonio Vázquez Castillo
Asesor de tesis

Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez
Director de tesis

Dr. Ildebrando Pérez Reyes
Secretario de Investigación y Posgrado



***El que suscribe certifica que las firmas que aparecen en esta acta, son auténticas, y las mismas que utilizan los C. Profesores mencionados.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Circuito Universitario
Campus Universitario #2 C.P. 31125
Tel. +52 (614) 236 6000
Chihuahua, Chihuahua, México
<http://www.fcq.uach.mx>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA

Chihuahua, Chih., a 18 de mayo de 2020

Dr. Jaime Raul Adame Gallegos
Coordinador Académico de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Chihuahua
Presente.

Por medio de la presente hago de su conocimiento, en mi carácter de Director de tesis, que el trabajo titulado: **“Evaluación y Optimización de la Electrooxidación de Sulfito de Amonio en un Reactor de Platos Paralelos”**, desarrollado por **Raúl Antonio Márquez Montes**, alumno de la Maestría en Ciencias en Química, una vez examinado en contenido y estructura por parte de un servidor, ha sido liberado para que sea turnado para su revisión y en su caso liberación por parte del Comité de Tesis.

Agradeciendo de antemano su fina atención a la presente me despido.

A t e n t a m e n t e
“Por la Ciencia para Bien del Hombre”

Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez
Director de Tesis
Académico Titular C

c.c.p. Dr. Ildebrando Perez Reyes, Secretario de Investigación y Posgrado, *para su conocimiento.*
c.c.p. Archivo VHRS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Circuito Universitario
Campus Universitario #2 C.P. 31125
Tel. +52 (614) 236 6000
Chihuahua, Chihuahua, México
<http://www.fcq.uach.mx>

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer enormemente al Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez, mi supervisor, quien es el principal responsable de los frutos generados por este trabajo. Estaré eternamente agradecido por todas las oportunidades que recibí, y sobre todo su gran profesionalismo, infinita experiencia y sabiduría. También quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Secretaría de Relaciones Exteriores (SRE) por brindarme el apoyo necesario para continuar con mis estudios de maestría, así como financiar una valiosa estancia en el extranjero. Adicionalmente, dedico un especial agradecimiento a los honorables miembros del comité de evaluación por sus valiosas aportaciones para la consolidación de este trabajo.

Con especial afecto, agradezco profundamente a mis compañeros de trabajo: Raúl Orozco, Oliver Soto y Kenya Mora, los cuales me acompañaron cada día, me compartieron sus habilidades y experiencia, y más importante aún, me brindaron su sincera amistad. Estaré eternamente agradecido con la Dra. Virginia Collins Martínez y a su equipo de trabajo del CIMAV, por su apoyo incondicional durante mi desarrollo profesional. Dedico una mención especial al taller de prototipos del CIMAV, y al personal del Centro de Innovación y Emprendimiento Tecnológico (CIET) de la UACH, por su extraordinaria colaboración. También dedico un especial agradecimiento al Prof. C. Buddie Mullins y a sus tesisas: Kenta Kawashima, Yoon Jun Son, Bryan Wygant y Jason Weeks, así como a Mariela García del Instituto de Estudios Latinoamericanos de UT Austin, por todo el apoyo técnico y hospitalidad recibidos durante mi estancia.

Finalmente, quiero agradecer con todo mi corazón a mi familia. A mis padres, Guadalupe Montes y Raúl Márquez por todo su amor, protección y sabiduría. A mis hermanos, María y José Márquez, por siempre apoyarme y estar a mi lado. A mis padrinos, Jesús Manuel y Nena por todo su cariño. A mi querida esposa Larissa Rico, por su eterno amor y comprensión, por sus valiosas palabras de aliento, por motivarme a conseguir mis sueños y por acompañarme en este maravilloso viaje. Agradezco también con afecto a mis grandes amigos, Jordan, David y Gerardo, por su apoyo incondicional durante esta etapa de mi vida, por estar ahí cada vez que así lo necesité y por brindarme su maravillosa amistad.

DEDICATORIA

A mi familia, a mis amigos, a mis profesores, y a todos los que me llenaron de felicidad, esperanza y decisión durante esta corta pero maravillosa etapa de desarrollo profesional.

Raúl Antonio Márquez Montes

LOGROS Y RECONOCIMIENTOS

Los siguientes reconocimientos, premios y conferencias atendidas fueron posibles durante el desarrollo de este trabajo:

➤ **XIX Jornadas de Investigación (Presentación oral, primer lugar)**

Electrooxidación de sulfito de amonio en un reactor de platos paralelos para el aprovechamiento de emisiones industriales de dióxido de azufre.

15 - 19 octubre, 2018. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua, México

➤ **Center for Electrochemistry Annual Workshop (Presentación de póster)**

Electrochemical Oxidation of Sulfite in Near-neutral pH Electrolytes: A Kinetics Study.

8 - 10 febrero, 2019. Center for Electrochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX, United States.

➤ **Nodo Binacional de Innovación Noroeste Cohorte 2019**

Reactor electroquímico de Platos Paralelos para la Generación de Productos de Valor Agregado a partir del Dióxido de Azufre.

28 enero – 12 marzo, 2019. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología / Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México.

➤ **14th Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (Presentación oral)**

Sulfur Dioxide Exploitation by Electrochemical Oxidation of Sulfite in Near-neutral pH Electrolytes: Kinetics and Reactor Design

22 - 26 abril, 2019. Parque tecnológico Itaipú, Foz de Iguazú, Brasil.

➤ **Matías Romero Visiting Scholars Program (Movilidad internacional).**

Evaluation of nickel foam-based electrocatalysts as efficient cathodes for hydrogen evolution in alkaline sulfite electrolysis, supervisado por el Prof. C. Buddie Mullins.

30 septiembre - 15 noviembre, 2019. Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX, United States.

➤ **Center for Electrochemistry Annual Workshop (Presentación de póster)**

Simultaneous sulfite electrooxidation and hydrogen production in a novel 3D printed filter press electrochemical reactor.

22 - 23 febrero, 2020. Center for Electrochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX, United States.

Publicaciones

Márquez-Montes, R. A., Orozco-Mena, R. E., Lardizábal-Gutiérrez, D., Chávez-Flores, D., López-Ortiz, A., & Ramos-Sánchez, V. H. (2019). **Sulfur dioxide exploitation by electrochemical oxidation of sulfite in near-neutral pH electrolytes: A kinetics and mechanistic study.** *Electrochemistry Communications*, 104, 106481. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106481>

Márquez-Montes, R. A., Orozco-Mena, R. E., Camacho-Dávila, A. A., Pérez-Vega, S., Collins-Martínez, V. H., & Ramos-Sánchez, V. H. (2019). **Optimization of the electrooxidation of aqueous ammonium sulfite for hydrogen production at near-neutral pH using response surface methodology.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(27), 13821-13831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.213>

Márquez-Montes, R. A., Collins-Martínez, V. H., Pérez-Reyes, I., Chávez-Flores, D., Graeve, O. A., & Ramos-Sánchez, V. H. (2020). **Electrochemical Engineering Assessment of a Novel 3D-Printed Filter-Press Electrochemical Reactor for Multipurpose Laboratory Applications.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9), 3896–3905. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07368>

Márquez-Montes, R. A., Kawashima, K., Vo, K. M., Chávez-Flores, D., Collins-Martínez, V. H., Mullins, C. B., & Ramos-Sánchez, V. H. (2020). **Simultaneous sulfite electrolysis and hydrogen production using Ni foam-based three-dimensional electrodes.** *Enviado a Energy & Environmental Science*.



ÍNDICE

Agradecimientos	ii
Dedicatoria.....	iii
Logros y Reconocimientos	iv
Índice	vi
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras.....	x
Lista de abreviaturas.....	xv
Resumen	xvii
Abstract.....	xviii
1 Introducción.....	1
2. Antecedentes	6
2.1. Electrooxidación del ion sulfito	6
2.1.1. <i>Fundamentos</i>	6
2.1.2. <i>Cinética y mecanismos de reacción de la electrooxidación del ion sulfito</i>	9
2.2. Celdas electroquímicas de flujo.....	16
2.2.1. <i>Celdas de flujo y sus componentes</i>	16
2.2.2. <i>Caracterización y evaluación de celdas de flujo</i>	17
2.2.2.1. <i>Dinámica de fluidos computacional y visualización del flujo</i>	17
2.2.2.2. <i>Distribución del tiempo de residencia y dispersión del flujo</i>	19
2.2.2.3. <i>Caracterización de la transferencia de masa</i>	20
2.2.2.4. <i>Evaluación del desempeño y pruebas de estabilidad</i>	21
2.2.3. <i>Estrategias para la mejora del desempeño</i>	23
2.2.3.1. <i>Electrodos tridimensionales</i>	24



2.2.3.2.	<i>Electrocatalizadores soportados en espuma de níquel</i>	25
2.2.3.3.	<i>Prototipado rápido por impresión 3D</i>	26
3.	Justificación	27
4.	Hipótesis	28
5.	Objetivos.....	29
5.1.	Objetivo general.....	29
5.2.	Objetivos particulares.....	29
6.	Materiales y métodos	30
6.1.	Electrooxidación del ion sulfito en un electrodo de disco rotatorio.....	30
6.2.	Análisis cinético de la electrooxidación del ion sulfito	33
6.3.	Diseño, fabricación y ensamblaje del reactor electroquímico.	36
6.3.1.	Evaluación de la estabilidad química de los materiales	41
6.3.2.	Circuito de flujo y configuraciones evaluadas	41
6.3.3.	Electrodeposición de níquel sobre los colectores de corriente	43
6.4.	Caracterización hidrodinámica y transferencia de masa en el reactor	44
6.4.1.	Dinámica de fluidos computacional	44
6.4.2.	Visualización del flujo	47
6.4.3.	Medición de la caída de presión	47
6.4.4.	Distribución del tiempo de residencia	48
6.4.5.	Estudios de transferencia de masa	51
6.5.	Preparación y caracterización de electrodos tridimensionales.....	54
6.6.	Pruebas de estabilidad y desempeño del reactor	57
7.	Resultados y discusión	62
7.1.	Cinética de la electrooxidación del ion sulfito sobre paladio	62



7.1.1.	Curvas de polarización y procesos electródicos	62
7.1.2.	Parámetros cinéticos de la electrooxidación	66
7.1.3.	Mecanismo de electrooxidación del ion sulfito	73
7.2.	Fabricación del reactor electroquímico de platos paralelos	78
7.2.1.	Estabilidad química de los materiales impresos	78
7.3.	Caracterización hidrodinámica y de transferencia de masa del reactor	80
7.3.1.	Estudios CFD	80
7.3.2.	Visualización de flujo	83
7.3.3.	Análisis RTD	85
7.3.4.	Caída de presión	89
7.3.5.	Caracterización de la transferencia de masa	92
7.4.	Caracterización de electrodos tridimensionales	96
7.5.	Pruebas de estabilidad y desempeño del reactor	107
7.6.	Caracterización y análisis posterior de los electrodos	116
8.	Conclusiones	124
9.	Bibliografía	126
10.	Apéndices	139
I.	Notación de variables	139
II.	Matriz experimental de las condiciones evaluadas en el análisis cinético.	143
III.	Validación del mecanismo de reacción por el método SSA	145
IV.	Planos del reactor de platos paralelos	148
V.	Pretratamiento de membranas	154
VI.	Estabilidad química de materiales para impresión 3D	156



LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación de las celdas de flujo bajo distintos criterios.....	16
Tabla 6.1. Dimensiones del reactor electroquímico y propiedades del electrolito usado en las pruebas de transferencia de masa.	39
Tabla 6.2. Condiciones y valores de la constantes del modelo de turbulencia empleados en los estudios CFD.....	46
Tabla 7.1. Pendientes de Tafel y coeficientes de transferencia de carga anódico en distintos rangos de potencial.....	66
Tabla 7.2. Potenciales de inicio (V vs. SCE) a diferentes temperaturas para ambos electrolitos.....	69
Tabla 7.3. Coeficientes de transferencia de carga anódico a diferentes temperaturas.	69
Tabla 7.4. Valores experimentales tiempo de residencia y cocientes de retención.	87
Tabla 7.5. Coeficientes de la correlación de la caída de presión (Ec. 7.17) y caídas de presión en el punto nominal de diseño para diferentes configuraciones de canales.....	90
Tabla 7.6. Coeficientes de las correlaciones adimensionales de <i>Sh</i>	94
Tabla 7.7. Métricas de desempeño para el enfoque de electrólisis propuesto en este trabajo.....	115
Tabla 7.8. Composición atómica (en %) obtenidos de los espectros de EDX en las ramificaciones de distintos electrodos antes y después de la electrólisis.	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo energético entre 1971 y 2013. Reimpreso de la Agencia Internacional energética (2015) (IEA, 2015).....	1
Figura 1.2. Distribución de las fuentes de dióxido de azufre en el mundo. Reimpreso de Fioletov y colaboradores (2016).....	2
Figura 1.3. Proceso de desulfuración de gas de chimenea asistido por amoníaco.....	4
Figura 2.1. Esquema de la versión híbrida del ciclo azufre amoníaco (HySA).....	8
Figura 2.2. Concentración de las especies de S(IV) y el sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en función del pH.	10
Figura 2.3. Electrodo de disco rotatorio y división de las contribuciones a la corriente resultante.	14
Figura 2.4. Posibles rutas de reacción para la electrooxidación del ion sulfito.....	15
Figura 2.5. Ilustración esquemática de un estudio de la distribución del tiempo de residencia.	20
Figura 6.1. Diagrama de flujo para la evaluación experimental de electrooxidación de ion sulfito.	32
Figura 6.2. Distribuidores de flujo y promotores de turbulencia fabricados por impresión 3D. Nota: las dimensiones se encuentran en mm.	37
Figura 6.3. Ensamblaje de una unidad del reactor electroquímico de platos paralelos.	38
Figura 6.4. Fotografías del reactor electroquímico de platos paralelos en su forma operacional:	40
Figura 6.5. Circuito de flujo y accesorios empleados en la caracterización del reactor.	42
Figura 6.6. Configuraciones de flujo evaluadas en la caracterización operacional del reactor.....	43
Figura 6.7. Dominios de simulación para los estudios de CFD.....	45

Figura 6.8. Configuración experimental usada para la grabación de las inyecciones de flujo.	47
Figura 6.9. Configuración experimental usada para los estudios de RTD.....	49
Figura 6.10. Fotografías de los electrodos preparados, comparados (a) antes y (b) después de las corridas de electrólisis efectuadas.....	56
Figura 6.11. Esquema del sistema de la celda de flujo integrado a un conjunto de técnicas de análisis para el monitoreo de las pruebas de electrólisis por 24 horas.	58
Figura 6.12. Fotografía que muestra un electrodo Ni/NiO/NF en posición dentro del canal de flujo de la celda electroquímica.	59
Figura 6.13. Curva de calibración para la determinación de la concentración de ion sulfito en medio alcalino.	60
Figura 7.1. Voltamperogramas registrados sobre Pd/GCE en sulfito de (a) amonio y (b) sodio.	63
Figura 7.2. Cuvas de polarización de la electrooxidación de sulfito de amonio (izquierda) y sodio (derecha) a diferentes velocidades de rotación (arriba) y concentraciones de sulfito (abajo).	64
Figura 7.3. Curvas de polarización de la electrooxidación de ion sulfito sobre el electrodo de disco rotatorio sin electrocatalizador.	65
Figura 7.4. Curvas de potencial en función de $\log(j/1 - j/j_L)$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio.....	66
Figura 7.5. Curvas de $\log j$ contra $\log c_b$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio	67
Figura 7.6. Curvas de $\log j$ contra $\log(1 - j/j_L)$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio. ...	68
Figura 7.7. Dependencia de las pendientes de Tafel y β con la temperatura en la región de potencial bajo (0.10 a 0.28 V) para sulfito de amonio y sodio. Nota: las barras de error muestran la variación debido a las distintas velocidades de rotación.	70
Figura 7.8. Dependencia de las pendientes de Tafel y β con la temperatura en la región de potencial alto (0.40 to 0.80 V) para sulfito de amonio y sodio.....	70



Figura 7.9. Órdenes de reacción en función del potencial para ambos electrolitos.....	71
Figura 7.10. Curvas de $\log(j_k)$ en función de T^{-1} a diferentes potenciales (arriba) y j_L contra $\omega^{1/2}$ a diferentes temperaturas (abajo) en sulfito de amonio (izquierda) y sodio (derecha).	72
Figura 7.11. Compatibilidad química de los materiales de impresión 3D hacia diferentes sustancias en forma de filamentos (F) y piezas impresas (3D).	79
Figura 7.12. Contornos de la velocidad de flujo para distintas configuraciones.	80
Figura 7.13. Contornos de velocidad y corrientes de flujo. Flujo simulado: 15 L h ⁻¹	81
Figura 7.14. Contornos de velocidad de flujo para la configuración CPM a diferentes caudales.	81
Figura 7.15. Contornos de velocidad en planos de corte transversal. Flujo simulado: 15 L h ⁻¹	82
Figura 7.16. Visualización de la distribución del flujo en diferentes configuraciones.....	84
Figura 7.17. Visualización de la distribución del flujo en diferentes promotores.....	85
Figura 7.18. Resultados del análisis de la dispersión axial y RTD en diferentes canales de flujo:	86
Figura 7.19. Caída de presión en función del número de Reynolds a diferentes configuraciones.....	90
Figura 7.20. Resultados de los estudios de transferencia de masa en el reactor electroquímico:.....	93
Figura 7.21. Resultados generales de la caracterización fisicoquímica de los electrodos: imágenes SEM para (a) matriz porosa del electrodo Pd/NF y (b) magnificación sobre una estructura dendrítica, (c) mapeo elemental de una ramificación del electrodo, (d) mapeo elemental de un corte transversal; imágenes SEM para (e) matriz porosa del electrodo Ni/NiO/NF, (f) mapeo elemental de una ramificación, (g) magnificación sobre la superficie rugosa; (h) resultados de XRD.	97

Figura 7.22. Compendio de imágenes SEM a diferentes magnificaciones para el electrodo Pd/NF antes de las pruebas de electrólisis.	98
Figura 7.23. Caracterización fisicoquímica de la espuma de níquel (base): (a) imágenes SEM a diferentes magnificaciones y (b) mapeo elemental de una ramificación.....	99
Figura 7.24. Imágenes SEM adicionales del electrodo Pd/NF en diferentes zonas: (a) corte transversal de un corte limpio y (b) corte transversal de una vista hacia una ramificación hueca. Los círculos rojos denotan una rama hueca expuesta. Los círculos azules denotan un corte limpio por el fresado de haz de iones.	100
Figura 7.25. Caracterización del electrodo Pd/C/NF: (a) imágenes SEM y (b) mapeo elemental.	101
Figura 7.26. Compendio de imágenes SEM a diferentes magnificaciones para el electrodo Ni/NiO/NF antes de las pruebas de electrólisis.	103
Figura 7.27. Análisis por XPS de los electrodos (a) Ni/NiO/NF y (b) Pd/NF.....	104
Figura 7.28. Estimación del ECSA para diferentes electrodos: (a) espuma de níquel, (b) Ni/NiO/NF, (c) Pd/C/NF, (d) Pd/NF y (e) comparación de los valores de capacitancia para cada electrodo.	106
Figura 7.29. Barridos de voltamperometría cíclica para la medición de la actividad electrocatalítica en los electrodos preparados: (a) usando electrolito de soporte únicamente y (b) con sulfito de amonio 50 mM.	107
Figura 7.30. Resultados de los pruebas de electrólisis usando Pd/NF: (a) curvas <i>i-V</i> antes y después, (b) velocidades de oxidación de SO_3^{2-} y respectivas FEs, (c) la capacitancia del ánodo contra el tiempo, (d) velocidades de producción de H_2 y respectivas FEs, (e) potencial del electrodo, pH y concentración de SO_3^{2-} con el tiempo y (f) concentración de Pd, Ni y S con el tiempo en los electrolitos.....	109
Figura 7.31. Incremento porcentual de las señales de oxígeno en las cromatogramas, a partir de las muestras del espacio de cabeza en la sección anódica.....	110
Figura 7.32. Pruebas de electrólisis a 10 mA cm^{-2} usando electrodos Pd/C/NF.	110
Figura 7.33. Pruebas de electrólisis a 10 mA cm^{-2} usando espuma de níquel.....	111

Figura 7.34. Resultados de las mediciones electroquímicas sobre el cátodo Ni/NiO/NF: (a) curvas <i>i</i> -V antes y después de la electrólisis, (b) curva cronopotenciométrica y (c) capacitancia del cátodo contra el tiempo.....	114
Figura 7.35. Comparativa de la caracterización del electrodo Pd/NF antes y después de la electrólisis: imágenes de SEM para (a) corte transversal, (b) dendrita, (c) ramificación, (d) mapeo elemental, (e) espectros de EDX y (f) patrones de XRD.	117
Figura 7.36. Imágenes de SEM a distintas magnificaciones para el ánodo de Pd/NF luego de las pruebas de electrólisis.	118
Figura 7.37. Mapeos elementales de los cortes transversales del ánodo Pd/NF (a) antes y (b) después de las pruebas de electrólisis.....	118
Figura 7.38. Mapeos elementales de las ramificaciones del ánodo Pd/NF (a) antes y (b) después de las pruebas de electrólisis.....	119
Figura 7.39. Comparativa de la caracterización del electrodo Ni/NiO/NF antes y después de la electrólisis: (a) imágenes de SEM de la superficie, (b) mapeo elemental, (c) espectros de EDX en la ramificación y (d) patrones de XRD.....	121
Figura 7.40. Imágenes de SEM a distintas magnificaciones para el ánodo de Pd/NF luego de las pruebas de electrólisis.	121
Figura 7.41. Análisis XPS del electrodo Ni/NiO/NF luego de la electrólisis.	123
Figura 10.1. Plano del fijador del colector de corriente.	148
Figura 10.2. Plano del plato de compresión (con visualizador de flujo).	149
Figura 10.3. Plano del plato de compresión.	150
Figura 10.4. Plano del colector de corriente de acero inoxidable.....	151
Figura 10.5. Plano del plato de conexión final translúcido.	152
Figura 10.6. Plano del plato de flujo y el plato de intercambio de calor.	153

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno	LSV	Voltamperometría de barrido lineal
ADM	Modelo de dispersión axial	Ni/NiO/NF	Electrodo de espuma de níquel parcialmente oxidado
AEM	Membrana de intercambio aniónico	Pd/NF	Electrodo de espuma de níquel recubierto con Pd
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata	Pd/C/NF	Electrodo de espuma de níquel recubierto con Pd/C
AUC	Área bajo la curva	PEM	Membrana de intercambio de protones
CAD	Diseño asistido por computadora	GC	Cromatografía de gases
CE	Contraelectrodo	GCE	Electrodo de carbón vítreo
CFD	Dinámica de fluidos computacional	HER	Reacción de evolución del hidrógeno
CNC	Control numérico por computadora	HyS	Ciclo híbrido del azufre
CV	Voltamperometría cíclica	HySA	Ciclo híbrido azufre-amoniaco
DLC	Capacitancia de la doble capa	OCP	Potencial de circuito abierto
ECSA	Área electroquímicamente activa	OER	Reacción de evolución del oxígeno
EDX	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	PEM	Membrana de intercambio de protones
EPDM	Caucho etileno-propileno-dieno	Pd/NF	Paladio sobre espuma de níquel
FE	Eficiencia faradaica	PTFE	Politetrafluoroetileno
FGC	Desulfuración de gas de chimenea	RDE	Electrodo de disco rotatorio
ICP	Plasma acoplado inductivamente	RANS	ecuaciones Navier-Stokes Promediadas de Reynolds



RDE	Electrodo de disco rotatorio
rds	Paso limitante de la velocidad de reacción
RE	Electrodo de referencia
rpm	Revoluciones por minuto
RTD	Distribución de tiempo de residencia
RVC	Carbono vítreo reticulado
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SCE	Electrodo de Calomelanos saturado
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
SSA	Aproximación de estado estacionario
TCD	Detector de conductividad térmica
TCWSC	Ciclos termoquímicos para la partición de agua
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total
UHP	Ultra alta pureza
UV	Ultravioleta
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	Difracción de rayos X



RESUMEN

Evaluación y optimización de la electrooxidación de sulfito de amonio en un reactor de platos paralelos

La oxidación del sulfito de amonio es un enfoque prometedor para aprovechar la dañinas emisiones de dióxido de azufre y generar productos de valor agregado. En este sentido, la vía electroquímica ofrece la particular ventaja de generar hidrógeno de manera simultánea, además de que posibilita el acoplamiento de energías renovables para llevar a cabo el proceso de manera sostenible. Sin embargo, a comparación de otros procesos análogos como la electrólisis directa del agua, existe una evidente falta de estudios detallados sobre aspectos cinéticos, desarrollo de electrocatalizadores y diseño de reactores funcionales para la electrólisis del ion sulfito. En este trabajo, la oxidación electroquímica del ion sulfito en medio ligeramente alcalino se estudió a profundidad a través de tres etapas de desarrollo. Primero, los parámetros cinéticos de la oxidación electroquímica del ion sulfito usando paladio como electrodo fueron obtenidos, a la vez que un mecanismo de reacción basado en la adsorción del ion sulfito fue validado. En la segunda etapa, un reactor electroquímico en una configuración de platos paralelos fue fabricado por impresión 3D; luego de una caracterización detallada de la hidrodinámica y la transferencia de masa, se determinaron las configuraciones y condiciones óptimas de operación, de las cuales destacó el uso de la espuma de níquel como electrodo tridimensional por sus propiedades mejoradas. Finalmente, en las pruebas de electrólisis, usando espumas de níquel recubiertas con paladio como electrocatalizador, se logró una conversión del 91% del ion sulfito luego de 24 horas, así como una producción sostenida de hidrógeno. Los materiales electrocatalíticos demostraron una buena estabilidad luego de un proceso de reestructuración, el cual fue verificado por un conjunto de técnicas de caracterización antes, durante y después de la electrólisis. En general, desde los estudios cinéticos hasta la consolidación de un reactor funcional con electrodos mejorados, se demostró la viabilidad del proceso de oxidación electroquímica del ion sulfito bajo las condiciones planteadas en este trabajo. Esto a su vez sienta las bases para futuros trabajos de escalamiento y optimización a mayor escala.

Palabras clave: Reactor electroquímico, Impresión 3D, Espuma de níquel



ABSTRACT

Evaluation and optimization of ammonium sulfite electrooxidation in a parallel plate reactor

The electrochemical oxidation of ammonium sulfite is a promising approach to exploit harmful sulfur dioxide emissions and yield value-added products. In this sense, the electrochemical approach offers the advantage to simultaneously produce hydrogen. Furthermore, it can be coupled to renewable energy systems to allow sustainable operation. However, compared to other analogous processes such as electrochemical water splitting, there is a lack of detailed studies about kinetics, electrocatalyst development and the design of functional reactors for sulfite electrolysis. In this work, the electrochemical oxidation of sulfite ion under slightly alkaline conditions was studied through three development stages. First, kinetic parameters of the electrochemical oxidation of sulfite using palladium as electrode were obtained, while a reaction mechanism based on sulfite adsorption was validated. Then, a parallel-plate electrochemical reactor was built using 3D printing. After a detailed hydrodynamics and mass transfer characterization, optimal operating conditions and configurations were determined, where nickel foam exhibited enhanced properties as three-dimensional electrode. Ultimately, a sulfite conversion of 91% after 24 hours and constant hydrogen production were achieved in electrolysis tests, using nickel foams covered with palladium as electrocatalyst. The materials demonstrated a good stability after a restructuration process, which was verified by a set of characterization techniques before, during and after electrolysis. Overall, viability of the electrochemical oxidation of sulfite under the proposed conditions was demonstrated, from the kinetics to the reactor development with enhanced electrodes. This creates the essential foundation for future scale-up studies and process optimization at a large scale.

Keywords: Electrochemical reactor; 3D printing; Nickel foam

1 INTRODUCCIÓN

El aumento de la población mundial en los últimos años ha hecho que la producción de energía se vuelva un importante tema en distintos ámbitos sociales y científicos. Según la Agencia Internacional Energética (IEA, por sus siglas en inglés), en 2013 el 81.4% del suministro energético global fue suplido por combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural, tal y como se muestra en la **Figura 1.1** (IEA, 2015). Aunque dichas fuentes no renovables aún sustentan la demanda actual, es importante enfatizar que los combustibles fósiles son la causa de muchos problemas ambientales, destacando principalmente su influencia en la generación de gases de efecto invernadero. De hecho, se estima un incremento de hasta el 43% en las emisiones de dióxido de carbono en el periodo entre 2008 y 2035 (Gandía *et al.*, 2013). Por ello, es necesario implementar nuevas estrategias de migración hacia fuentes renovables y, de ser posible, mitigar los estragos causados por el uso de combustibles fósiles.

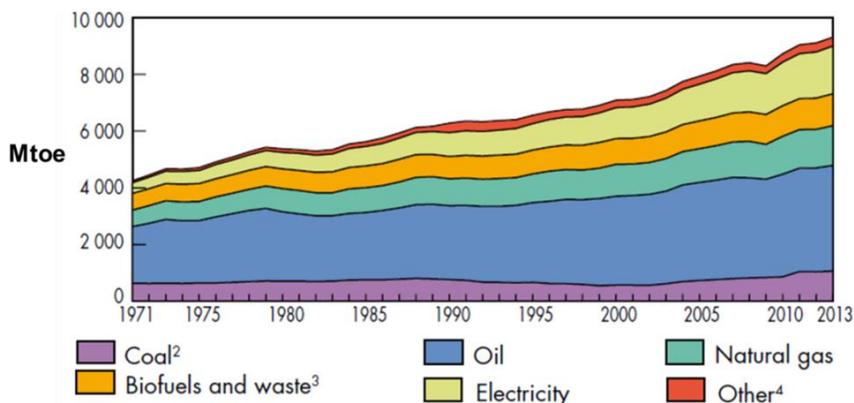


Figura 1.1. Consumo energético entre 1971 y 2013. Reimpreso de la Agencia Internacional energética (2015) (IEA, 2015).

Otro inconveniente debido al uso de combustibles fósiles es la contaminación atmosférica, la cual es un serio problema ambiental y de salud alrededor del mundo. De hecho, una baja calidad del aire es considerada como el mayor factor de riesgo para la salud humana y la calidad de vida, en especial en zonas urbanas (Chowdhury & Dey, 2018). En este sentido, se proyecta que las muertes debido a la contaminación del aire aumenten en el futuro como consecuencia del crecimiento de grandes áreas metropolitanas, particularmente en países en vías de desarrollo (Jacobson, 2009). Los

contaminantes del aire también son responsables del deterioro ambiental, afectando no sólo a los ecosistemas sino también a la productividad agrícola, lo cual pone en riesgo a la seguridad alimenticia a largo plazo (F. Sun *et al.*, 2017). A nivel global, los principales y más dañinos contaminantes incluyen el dióxido de carbono, ozono, dióxido de nitrógeno, materia particulada y el dióxido de azufre (Jacobson, 2009).

En este sentido, las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) son alarmantes debido a sus fuertes implicaciones ambientales y económicas, especialmente en países en vías de desarrollo con una fuerte dependencia hacia los combustibles fósiles (del Valle-Zermeño *et al.*, 2014). La principal fuente antropogénica de SO₂ proviene de la quema de combustibles fósiles ricos en azufre, tales como el combustóleo, carbón y diésel, especialmente para la producción de energía y la operación de trenes y buques mercantes (Elenikova *et al.*, 2008; Menezes *et al.*, 2018). Como se puede observar en la **Figura 1.2** (Fioletov *et al.*, 2016), países con industrias fuertemente dependientes del carbón, como China, ejercen una contribución significativa a las emisiones globales de SO₂, lo cual se ha reflejado en serios problemas ambientales y de salud en el sudeste asiático (Yan & Wu, 2017). En este aspecto, el dióxido de azufre daña el tracto respiratorio y otros órganos sensoriales. Ambientalmente, el SO₂ también es responsable del smog fotoquímico, reducción de la luz solar, calinas y lluvia ácida, que impacta severamente en el suelo, cultivos y cuerpos de agua (Menezes *et al.*, 2018; Yan & Wu, 2017).

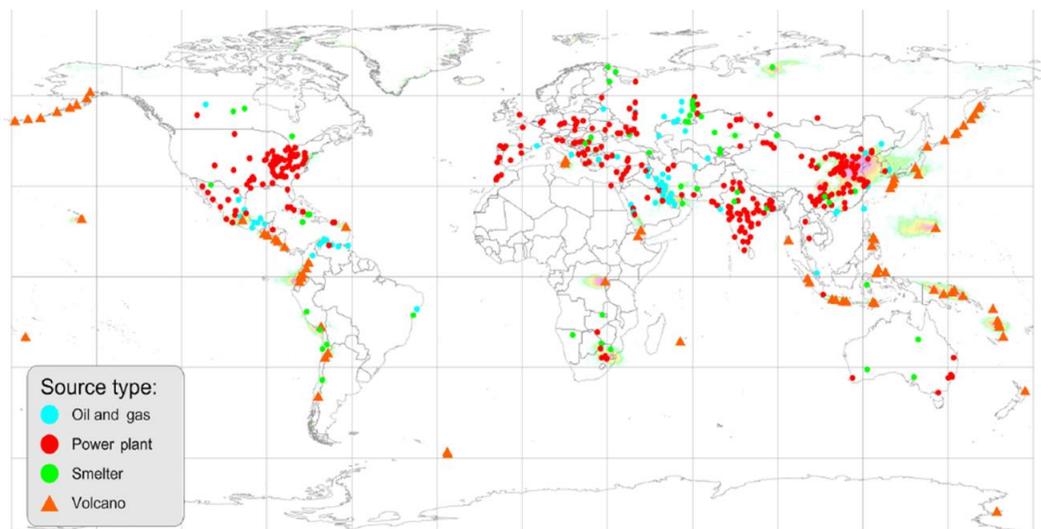


Figura 1.2. Distribución de las fuentes de dióxido de azufre en el mundo. Reimpreso de Fioletov y colaboradores (2016).



Distintas estrategias, conocidas como *procesos de desulfuración*, han sido implementadas para controlar las emisiones de SO_2 , siendo la desulfuración de gas de chimenea (FGD, por sus siglas en inglés) el método más efectivo. En los procesos de FGD, los gases de chimenea derivados de actividades industriales son lavados en un medio alcalino, ya sea por una vía seca o húmeda (Z. Sun *et al.*, 2010). Esta última destaca por sus eficiencias de remoción por arriba del 90%, en donde el SO_2 es absorbido químicamente con una corriente alcalina, obteniéndose ion sulfito como resultado (Flagiello *et al.*, 2018). Recientemente, la investigación y desarrollo en este proceso se ha centrado en la definición de mejores condiciones de absorción, destacando la desulfuración basada en amoníaco debido a su bajo costo y excelente desempeño (Gao *et al.*, 2010).

Recientes estudios de modelado y simulación de procesos han demostrado que la remoción combinada de CO_2 , NO_x y SO_2 con amoníaco en fase acuosa es factible y eficiente (Asif & Kim, 2014; H. Yu *et al.*, 2012). Aunado a esto, la captura de dichos gases a través de este enfoque y una posterior oxidación de los productos genera sulfatos y nitratos de amonio, los cuales pueden ser empleados como fertilizantes (Y. Jia *et al.*, 2010; C.-K. Li & Chen, 1980). Esto permite que los subproductos del proceso de desulfuración puedan ser potencialmente empleados en la agricultura, lo cual mejora la factibilidad económica de la captura de SO_2 (J. Wang & Yang, 2018).

Tratamientos efectivos de oxidación posteriores al proceso de FGD son requeridos para generar subproductos de alta calidad. Generalmente, la oxidación del sulfito absorbido se lleva a cabo usando oxidantes fuertes como el ozono, o empleando un flujo de aire (Y. Jia *et al.*, 2010; Y. Li *et al.*, 2013). No obstante, la energía química presente en el sulfito es desperdiciada, ya que tales métodos no permiten obtener beneficios adicionales con la oxidación (Han *et al.*, 2018). En este sentido, enfoques innovadores como la oxidación fotoelectroquímica (Han *et al.*, 2018) y la electrooxidación (K. Scott *et al.*, 1999; D. Wang *et al.*, 2018) han sido estudiados para ofrecer una explotación más completa de los desechos del proceso de FGD. Una representación esquemática de este enfoque se muestra en la **Figura 1.3**.

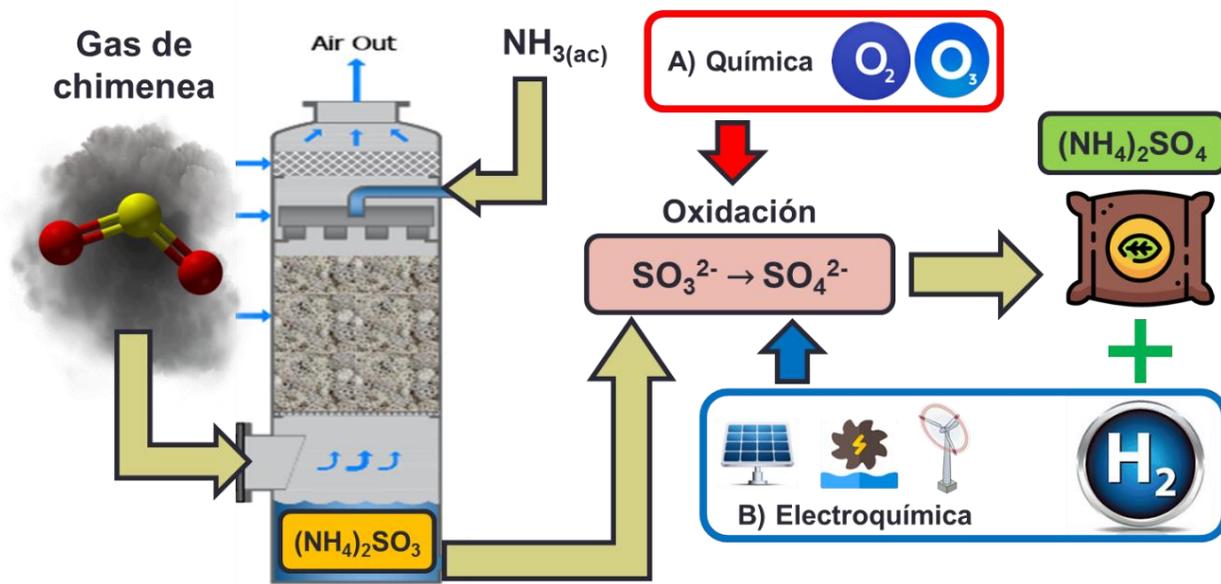


Figura 1.3. Proceso de desulfuración de gas de chimenea asistido por amoníaco.

La oxidación electroquímica de las especies de azufre (IV) ha sido estudiada extensivamente en la literatura debido a su importancia en los ciclos termoquímicos para la partición del agua, los cuales se enfocan en la producción de hidrógeno a gran escala. En dichos procesos, la molécula de agua es dividida en hidrógeno y oxígeno a través de un ciclo que involucra diferentes reacciones químicas, mismas que son impulsadas por energía nuclear o solar (Yilmaz *et al.*, 2016). Las investigaciones se han centrado en aspectos termodinámicos, materiales para electrodos y condiciones de operación, especialmente para la electrólisis de SO_2 en condiciones ácidas en el ciclo híbrido del azufre (HyS) (Allen *et al.*, 2014; O'Brien *et al.*, 2010). Enfoques similares bajo condiciones más favorables han sido recientemente propuestos, tal es el caso del ciclo híbrido azufre amoníaco (HySA), en donde la oxidación electroquímica o fotoquímica de sulfito de amonio es aprovechada bajo condiciones ambientales y pH neutro para producir hidrógeno (C. Huang, 2013; Taylor *et al.*, 2014). Además, la electrooxidación del ion sulfito exhibe cierta flexibilidad operacional ya que puede proceder bajo condiciones ácidas o alcalinas (Bouroushian, 2010; C. Huang, 2013).



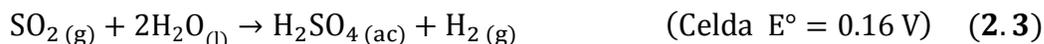
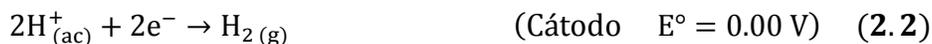
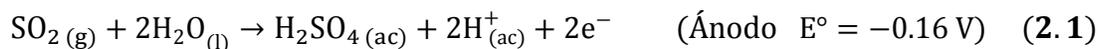
Aunque se ha demostrado que la producción de hidrógeno por medio de este enfoque es factible, estudios centrados en la cinética de electrooxidación, condiciones de operación y el diseño de dispositivos robustos son requeridos para garantizar su implementación a gran escala. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar y optimizar el proceso de electrooxidación de sulfito de amonio a pH neutro, como una vía sustentable y comercialmente factible para generar productos de valor agregado, hidrógeno y sulfato de amonio, a partir de la captura de un contaminante derivado de los combustibles fósiles, el dióxido de azufre. Para ello, se busca estudiar a detalle la cinética de electrooxidación del ion sulfito bajo las condiciones propuestas, y posteriormente optimizar el proceso de electrooxidación, a través de un dispositivo electroquímico robusto y eficiente que incorpore características innovadoras para facilitar su escalamiento, y con ello su futura aplicación y comercialización.

2. ANTECEDENTES

2.1. Electrooxidación del ion sulfito

2.1.1. Fundamentos

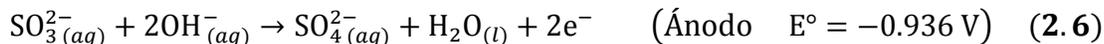
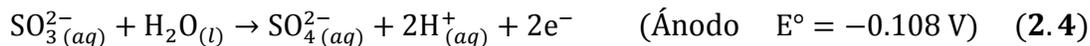
Debido al reto energético que supone la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis directa de la molécula de agua, entre 1.7 y 2.2 V de manera práctica, otras opciones se han estudiado para disminuir el potencial requerido y con ello disminuir la demanda eléctrica de dicho proceso. En este aspecto, la electrólisis del dióxido de azufre se ha estudiado como una alternativa prometedora, que incluso ha sido considerada como paso decisivo del ciclo HyS para producción de hidrógeno a gran escala. En un electrolizador, el dióxido de azufre es purgado en el ánodo de la celda bajo condiciones fuertemente ácidas (H_2SO_4 1 M) y posteriormente es oxidado electroquímicamente, mientras que se genera hidrógeno de manera simultánea en el cátodo, tal y como se muestra en las siguientes semirreacciones (Gasik *et al.*, 2017):



Aunque el potencial teórico es mucho menor a los 1.23 V requeridos teóricamente para la electrólisis del agua (a 25°C), esta propuesta aparentemente simple conlleva importantes retos, principalmente debido a la estabilidad química de los materiales, uso de electrocatalizadores basados en metales nobles como el platino y el oro, temperaturas más altas (60-80°C) entre otros (Díaz-Abad *et al.*, 2019; O'Brien *et al.*, 2010).

En vista de tales retos, un enfoque con condiciones amigables ha sido propuesto dentro de los estudios del ciclo azufre-amoniaco. En 2013, Huang (C. Huang, 2013) estudió la electrooxidación de soluciones acuosas de sulfito de amonio en busca de una mejor alternativa para maximizar la eficiencia del paso de producción de hidrógeno en el ciclo HySA. La clara ventaja de este enfoque radica en que las soluciones de sulfito de amonio poseen un pH cercano al neutro, que simplifica el diseño y operación de los procesos y equipos necesarios. La reacción de electrooxidación del ion sulfito puede

efectuarse a diferente pH, tal y como se muestra en las **Ecs. 2.4** y **2.5** para medio ácido y en las **Ecs. 2.6** y **2.7** para medio alcalino. Como se puede observar en la **Ec. 2.8**, ambos casos conllevan a la misma reacción global, con un potencial de celda teórico de 0.108 V vs. SHE.



En su trabajo, Huang empleó una membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) para llevar a cabo la electrólisis del ion sulfito en medio ácido a 75°C, así como electrodos de platino soportados en carbón (Pt/C). Adicionalmente, se empleó una técnica de pulsos de corriente directa para disminuir el gasto eléctrico. Sin embargo, aun cuando el potencial teórico es cercano a 1/12 parte del requerido para dividir la molécula de agua, las pruebas experimentales demandaron voltajes cercanos a los 1.3 V para vencer el sobrepotencial debido a las distintas resistencias del sistema (e.g., transferencia de masa, efectos cinéticos y la resistencia eléctrica de los materiales y la membrana).

Este enfoque electroquímico fue considerado dentro de la nueva versión del HySA, cuyos pasos se muestran en la **Figura 2.1** (Taylor *et al.*, 2014). No obstante, trabajos recientes en el ciclo HySA se han vuelto a centrar en la alternativa fotocatalítica, especialmente en el diseño de nuevos reactores solares, estudio de los pasos termoquímicos y la síntesis de materiales fotocatalíticos (Kalyva *et al.*, 2017; Vagia *et al.*, 2017). No fue hasta el 2019 que un nuevo estudio se centró en la electrooxidación del ion sulfito a condiciones de pH neutro para la producción de hidrógeno, en donde se empleó paladio como electrocatalizador (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019). En dicho estudio, la electrooxidación de sulfito de amonio fue optimizada por medio de un enfoque basado en diseño de experimentos, y se empleó un reactor electroquímico asistido por una membrana de intercambio aniónico para mantener un flujo constante de iones

hidróxido hacia el ánodo. No obstante, aunque la prueba de concepto fue verificada y validada luego de numerosas pruebas a nivel laboratorio usando diferentes potenciales y concentraciones de sulfito, el diseño propuesto presentó ciertas limitaciones debido a la transferencia de masa hacia el electrodo y una baja relación área/volumen. Aun así, dicho estudio presentó evidencia suficiente de que la electrooxidación de sulfito de amonio puede sostenerse por varias horas con una producción de hidrógeno aceptable, un control eficiente del pH y una baja migración de azufre hacia el cátodo, por lo que sólo es necesario mejorar aspectos de diseño e ingeniería de los electrocatalizadores para generar una mejor propuesta (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

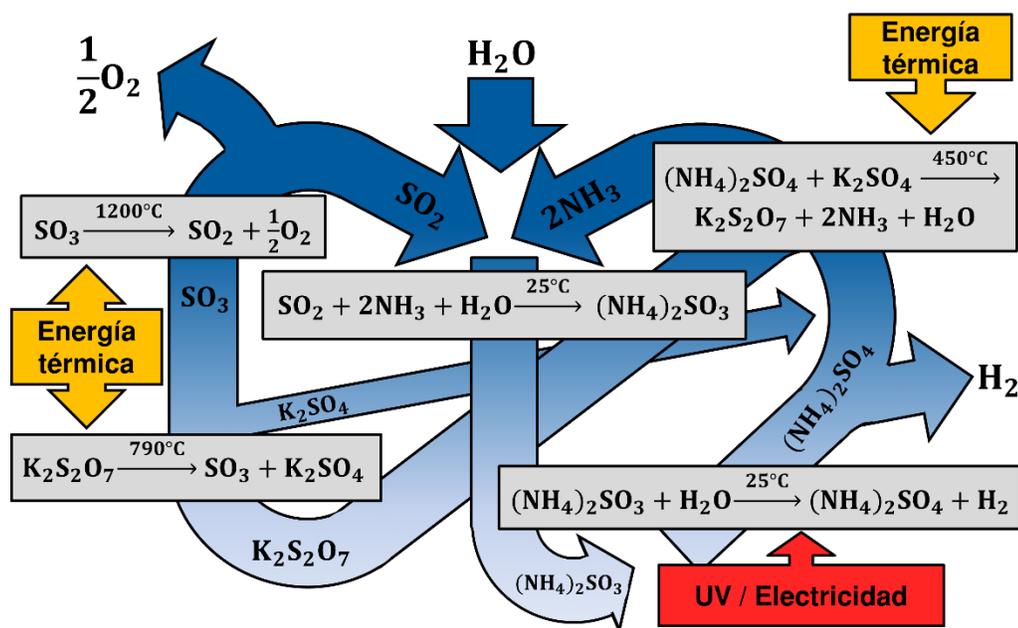


Figura 2.1. Esquema de la versión híbrida del ciclo azufre amoníaco (HySA).

Por otra parte, la electrooxidación del ion sulfito ha sido estudiada en otras aplicaciones distintas a la producción de hidrógeno. Particularmente, el ion sulfito juega un papel fundamental como agente reductor de oxígeno disuelto en sistemas de calefacción urbana (Skavas *et al.*, 2006; Skavås & Hemmingsen, 2007), remoción de contaminantes en aguas residuales (Lu *et al.*, 1999), sistemas de platinado para microelectrónica (Zelinsky, 2016), sensores electroquímicos (Tolmachev & Scherson, 2004), y como componente de valor en diversos vinos (Arce *et al.*, 2014). Debido a esto, la cuantificación



y comportamiento del ion sulfito en tales procesos y aplicaciones es de vital importancia, lo que ha llevado a una considerable cantidad de investigaciones centradas en la cinética de electrooxidación, especialmente a pH alcalino en donde las composiciones acuosas son más favorables (Lu *et al.*, 1999; Skavås & Hemmingsen, 2007).

Cabe mencionar que la mayoría de los trabajos de electrooxidación del ion sulfito giran en torno a metales nobles que exhiben una buena actividad electrocatalítica hacia el sulfito, tales como el platino (Skavås & Hemmingsen, 2007) y el oro (Zelinsky, 2015, 2016). En este aspecto, otros metales con propiedades similares como el paladio pueden ser considerados como un alternativa, tal y como ya fue validado experimentalmente para la producción de hidrógeno a pH neutro (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019). De hecho, se ha demostrado que el paladio es capaz de reemplazar al platino en los electrodos usados en celdas de combustible de metanol directo gracias a la similitud entre ambos metales (R. Li *et al.*, 2011; Shao, 2011). Por otra parte, si bien no se puede considerar que el paladio es más barato que el platino debido a los precios fluctuantes en el mercado, este último presenta una menor disponibilidad, lo cual es un factor importante a considerar especialmente a gran escala (Hunt *et al.*, 2015).

Aun así, la transición hacia otros electrocatalizadores más prometedores y accesibles no es tarea fácil, debido principalmente al enorme reto que supone la dependencia del ion sulfito al pH y la afinidad energética por los distintos materiales catalíticos (O'Brien *et al.*, 2010; Zelinsky & Pirogov, 2017). Por ello, es necesario comprender la complejidad de la electrooxidación del ion sulfito respecto a aspectos cinéticos, y revisar lo que se ha encontrado en trabajos previos acerca de sus rutas de reacción.

2.1.2. Cinética y mecanismos de reacción de la electrooxidación del ion sulfito

La electrooxidación del S(IV) es compleja por la especiación debida al pH, lo cual afecta la predominancia de distintos mecanismos de reacción (O'Brien *et al.*, 2010). Dicha especiación se muestra en la **Figura 2.2**, en la cual tres especies de S(IV) se pueden distinguir: dióxido de azufre (SO₂), ion bisulfito (HSO₃⁻) e ion sulfito (SO₃²⁻), los cuales varían en predominancia según el pH (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

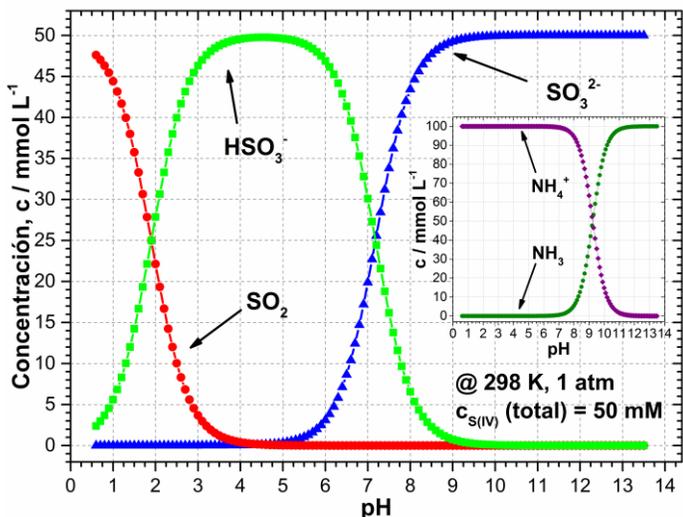
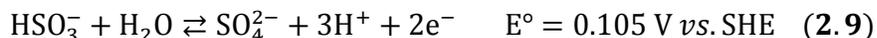


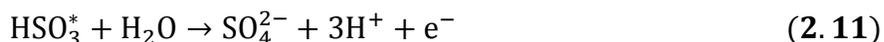
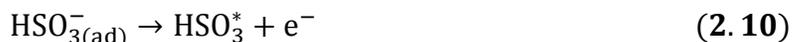
Figura 2.2. Concentración de las especies de S(IV) y el sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en función del pH.

Como se puede observar, al considerar únicamente los equilibrios en fase acuosa del S(IV), tres especies pueden presentarse en los electrolitos. Aunado a esto, se ha encontrado que cada especie presenta velocidades y mecanismos de reacción propios, lo cual afecta directamente al desempeño de los sistemas electroquímicos basados en S(IV), particularmente a pH neutro o cuando no existe un control del pH (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019). Para esclarecer los aspectos cinéticos de las especies presentes a pH neutro, los iones bisulfito y sulfito, a continuación, se describen los hallazgos más relevantes en la literatura.

El ion bisulfito se oxida en ion sulfato bajo la siguiente reacción global (Bell *et al.*, 2018; Hunger & Lopicque, 1991):



En soluciones ácidas y usando grafito como electrodo, se ha propuesto que el mecanismo de electrooxidación del ion bisulfito consiste en una transferencia de carga de dos pasos (Zelinsky & Pirogov, 2017). Primero, un electrón es transferido a través de la formación de un radical bisulfito a partir de un ion adsorbido, y posteriormente un segundo electrón es transferido en una reacción de oxidación directa sin adsorción:





En este caso, la oxidación electroquímica de bisulfito genera una corriente máxima a los 1.0 V vs. Electrodo estándar de hidrógeno (SHE), que equivale a 0.76 V vs. Electrodo de Calomelanos saturado (SCE). Se ha propuesto que bajo condiciones muy ácidas la reacción de la **Ec. 2.10** puede proceder sin adsorción, mientras que a un pH mayor la reacción tiende a ser superficial, esto debido que la adsorción se atribuye a pequeñas señales traslapadas que aparecen en los voltamperogramas. Por otro lado, se ha visto que una ligera acidificación cerca del electrodo en entornos alcalinos puede generar la aparición de la señal asociada al bisulfito, lo cual significa que pequeños gradientes de pH cerca del electrodo pueden modificar la cinética de la reacción debido a la aparición de bisulfito. Este comportamiento se verificó en un rango amplio de pH, en donde se pudieron diferenciar claramente los picos de electrooxidación de sulfito a 0.60 V vs. SHE (0.36 V vs. SCE) por encima de pH 12, así como el pico de bisulfito por debajo de pH 5. En pH neutro, ambas especies están presentes en la solución y por ende ambos picos son visibles (Zelinsky & Pirogov, 2017). Sin embargo, tal estudio carece de un sustento cinético para validar las rutas de reacción propuestas, y todo se reduce a la interpretación de las señales de los voltamperogramas.

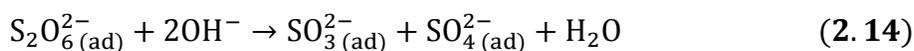
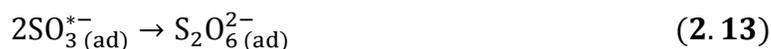
Otros trabajos han validado que ambos iones pueden involucrar rutas de reacción con pasos rápidos pero débiles de adsorción (Hunger & Lapicque, 1991; Lu *et al.*, 1999; Skavås & Hemmingsen, 2007; Varga *et al.*, 1997; Zelinsky & Pirogov, 2017). Particularmente, se ha verificado experimentalmente que la electrooxidación de ion sulfito bajo condiciones alcalinas (pH > 12) procede a través de rutas de adsorción tanto en electrodos de grafito (Lu *et al.*, 1999) como de platino (Skavas *et al.*, 2006; Skavås & Hemmingsen, 2007). En platino, se ha propuesto que la electrooxidación de sulfito involucra la generación de un radical sulfito a partir del ion adsorbido, de forma análoga al mecanismo propuesto para el ion bisulfito:



Dicho paso de reacción fue atribuido a una pendiente de Tafel de 181 mV en un rango de potencial bajo (0.40 a 0.60 V vs. SCE). Cabe mencionar que la pendiente de Tafel es de suma utilidad en la definición de mecanismos de reacción, al ser un parámetro cinético

relacionado con la barrera energética del proceso electroquímico; entre menor sea, la barrera energética es menor y el paso de reacción se ve favorecido (Bard & Faulkner, 2000).

Debido a que se encontraron órdenes de reacción fraccionarios, se atribuyó que dicho paso debía consistir en un proceso de adsorción y una fracción cubierta de la superficie, además de que tal paso era el limitante de la reacción (rds, por sus siglas en inglés) al involucrar sulfito. Se propuso que el siguiente paso involucraba la generación del ion ditionato, que a su vez se descompone en sulfito y sulfato (Skavås & Hemmingsen, 2007):



El análisis cinético mostró un cambio de la pendiente de Tafel (275 mV) a los 0.62 V vs. SCE, lo cual se atribuyó a un cambio de mecanismo de reacción. Nótese que la pendiente de Tafel es un parámetro cinético ligado directamente al coeficiente de transferencia de carga y la barrera energética del electrodo, el cual se detalla en secciones posteriores. La explicación dada fue que a potenciales altos se favorecía la desorción del radical sulfito luego del paso de la **Ec. 2.12**, y que los siguientes pasos (**Ecs. 2.13** y **2.14**) se daban sin adsorción (Skavås & Hemmingsen, 2007). Tales mecanismos también fueron sugeridos en un estudio cinético usando una celda de flujo (Skavas *et al.*, 2006).

Un mecanismo similar fue sugerido para el grafito a pH 12 por Lu *et al.* (Lu *et al.*, 1999), en donde, de la misma manera, el sulfito adsorbido es oxidado y se genera el correspondiente radical a potenciales bajos (0.16 – 0.25 V vs. SCE) con una pendiente de Tafel de 60 mV y un orden de reacción de uno. Posteriormente, los radicales son oxidados en presencia de hidróxido:



Debido a que la pendiente de Tafel fue constante a diferentes pH, se concluyó que el rds debía ser la generación del radical sulfito (**Ec. 2.12**). En este estudio también se concluyó que la adsorción era despreciable por encima de los 0.40 V vs. SCE, y que ambos pasos (**Ecs. 2.12** y **2.15**) ocurrían en la superficie. Esto se basó en una pendiente de Tafel mayor a 200 mV y un orden de reacción de uno (Lu *et al.*, 1999). Entonces, ambos estudios

coinciden en que las rutas de reacción pueden contener diferentes tipos de oxidación según el potencial, y que los potenciales altos inhiben la adsorción.

Resulta importante destacar la incorporación del ion ditionato en los mecanismos de reacción. Esta especie es considerada como un intermediario de distintas especies azufradas por estudios similares (Allen *et al.*, 2014; Skavås & Hemmingsen, 2007; Zelinsky, 2016). El ditionato es de gran relevancia ya que actúa como un inhibidor de la electrooxidación del S(IV) al ocupar sitios activos sobre la superficie del electrodo. De hecho se ha verificado experimentalmente que el ditionato ocupa los sitios que carecen de óxidos en la superficie del oro, lo que resulta en un procesos de adsorción competitivos entre los iones de sulfito que llegan al electrodo, y los iones ditionato y sulfato que siguen adheridos (Varga *et al.*, 1997). También existe evidencia espectroscópica (Korzeniewski *et al.*, 1987) y estudios por voltamperometría (Appleby & Pichon, 1979) que reportan la formación simultánea de ditionato y sulfato en platino y óxido de platino (II). Cabe mencionar que el ditionato no sólo se genera a partir de la combinación de radicales de sulfito (**Ec. 2.13**), sino que también se ha propuesto su formación a través de reacciones electroquímicas (Varga *et al.*, 1997; Zelinsky, 2015, 2016):



Sin embargo, no existe evidencia concluyente que compruebe la presencia de tales pasos de reacción en estudios previos, y técnicas más poderosas son necesarias para discriminar entre diferentes procesos electródicos.

Resulta importante mencionar que la generación de ditionato no depende de la concentración de sulfito ni de la temperatura, pero si de la composición del electrodo y el pH. Experimentalmente, se ha visto que el ditionato se genera de forma preferente a pH 7, con una proporción particularmente alta (30%) en electrodos de oro (Glasstone & Hickling, 1933). Aunque esto se ha observado previamente, no existe una discusión profunda acerca del mecanismo que lo ocasiona, y se ha teorizado que una mayor composición de óxidos/hidróxidos en la superficie favorecen la aparición de ditionato como intermediario de reacción (Varga *et al.*, 1997).

En lo que respecta a la transferencia de masa, existen muy pocos trabajos que han estudiado el efecto de ésta, o estimado los coeficientes de difusividad para cada ion. A través de análisis simples de los voltamperogramas a distintas velocidades de escaneo, se ha sugerido que tanto el sulfito como el bisulfito proceden a la misma tasa de difusión (Zelinsky & Pirogov, 2017). Sólo algunos trabajos se han basado en el uso del electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) para determinar los coeficientes de difusividad y separar los voltamperogramas en las diferentes contribuciones a la densidad de corriente. En este dispositivo, un cilindro de geometría definida, que puede contener una película del catalizador depositado en un disco de carbón vítreo, es sumergido en la solución, y se le aplica una velocidad angular (medida en revoluciones por minuto, rpm) para conocer el efecto de la rotación en la corriente resultante. Luego de un análisis numérico de las curvas de polarización, es posible separar las contribuciones cinéticas de la transferencia de masa a partir de la proporcionalidad entre la corriente y la velocidad angular, tal y como se muestran en la **Figura 2.3** (Bard & Faulkner, 2000).

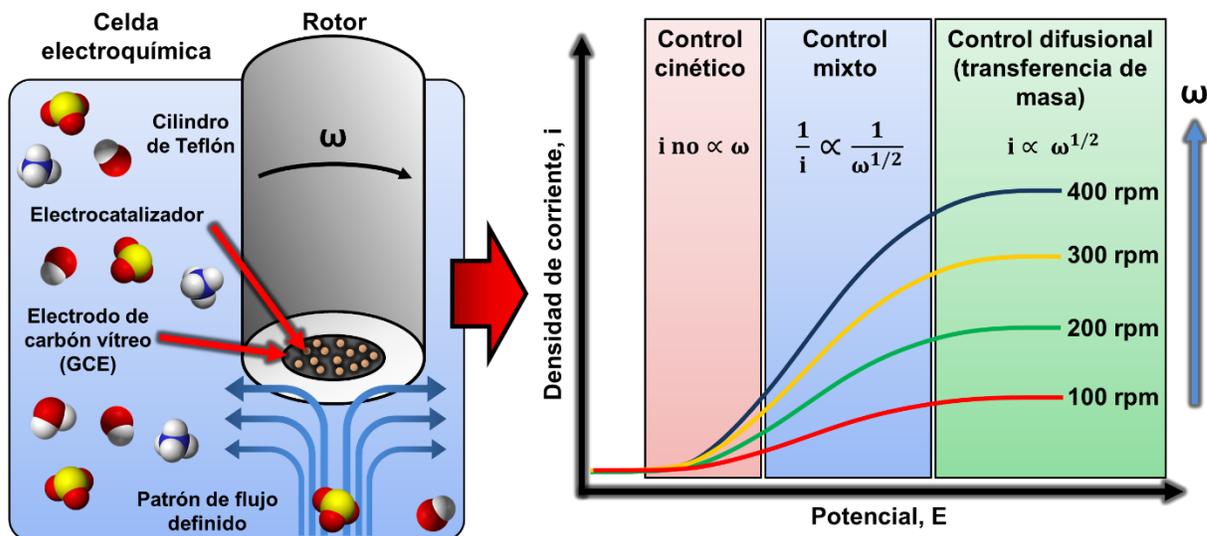


Figura 2.3. Electrodo de disco rotatorio y división de las contribuciones a la corriente resultante.

A través del uso del RDE se han logrado estimar coeficientes de difusividad para el ion sulfito en el rango de $8.6 - 12.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Lu *et al.*, 1999) y $5.4 - 9.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Hunger & Lopicque, 1991). Además, se ha sugerido que ligeras discrepancias entre los coeficientes se pueden deber a los perfiles de pH generados en la capa de difusión junto al electrodo (Hunger & Lopicque, 1991).

Finalmente, cabe mencionar que el efecto de la temperatura sobre la electrooxidación del ion sulfito sólo ha sido abordado previamente por Lu *et al.* (Lu *et al.*, 1999). En dicho estudio, se determinó la energía de activación convencional (*i.e.*, meramente cinética) en función del potencial, en un rango de 45.3 a 85.2 kJ mol⁻¹ entre los 0.2 y 0.6 V vs. SCE. A su vez, el cálculo de los coeficientes de difusión a distintas temperaturas posibilitó el cálculo de la energía de activación de la difusión, con un valor obtenido de 18 kJ mol⁻¹.

En resumen, es evidente que la electrooxidación del ion sulfito es un proceso complejo que depende del pH, la naturaleza del electrodo y el potencial aplicado. En función de éstos, distintas rutas de reacción se ven beneficiadas. En base a la revisión abordada en esta sección, la **Figura 2.4** muestra una visión general de los mecanismos de reacción para la electrooxidación del ion sulfito. Se muestran las rutas bajo condiciones ácidas y alcalinas, así como los distintos pasos de adsorción y equilibrios en fase acuosa.

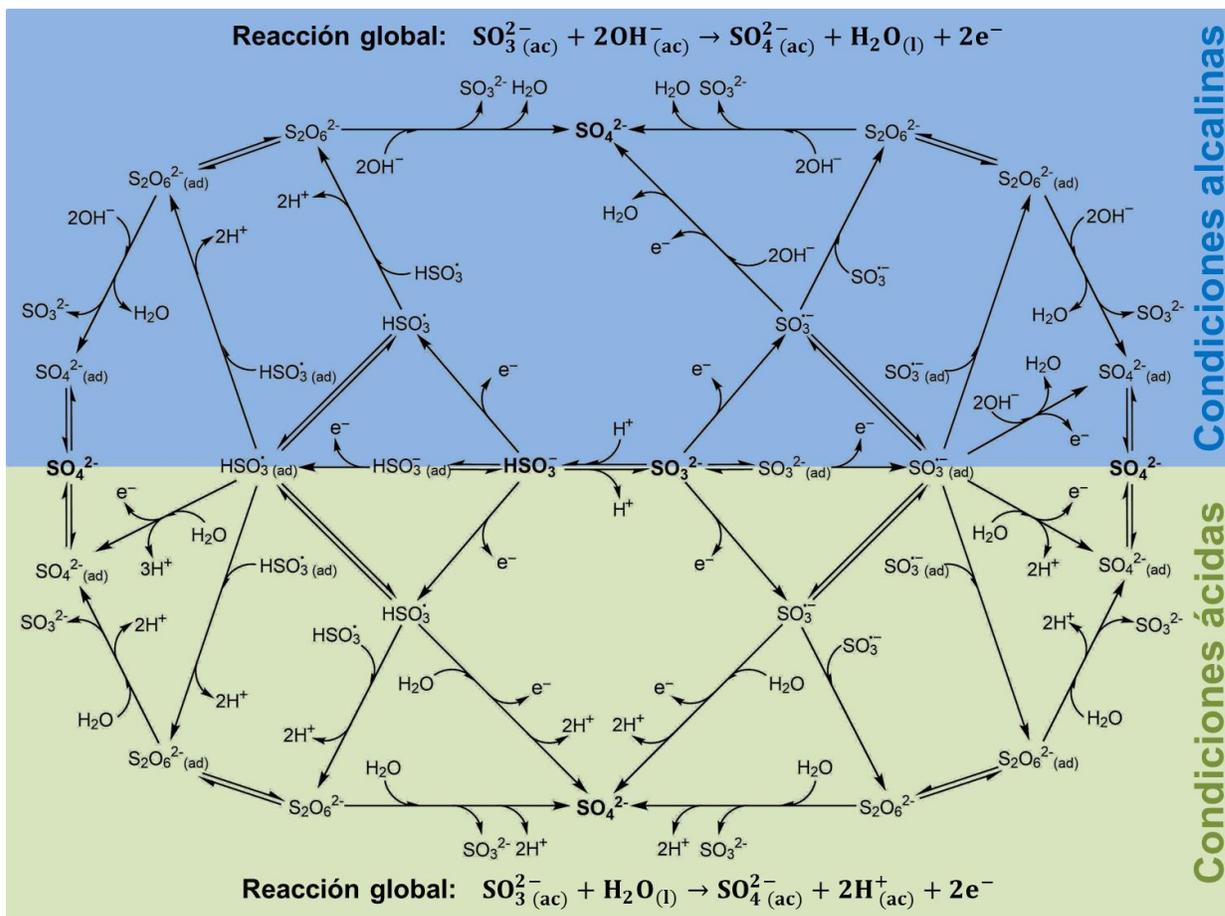


Figura 2.4. Posibles rutas de reacción para la electrooxidación del ion sulfito.

2.2. Celdas electroquímicas de flujo

2.2.1. Celdas de flujo y sus componentes

Diferentes procesos electroquímicos, en especial los que se llevan a cabo a escala industrial, requieren suministrar una corriente sostenida de productos y alcanzar altos rendimientos. En consecuencia, es necesario adoptar un modo de operación continuo, mismo que se logra con el uso de celdas electroquímicas de flujo. De manera general, una celda de flujo consta de un par de electrodos (ánodo y cátodo) por celda unitaria, mismos que pueden requerir de un colector de corriente, una estructura rígida con un canal por donde fluya el electrolito (conocida como plato o marco) y/o una estructura en donde se contengan los componentes, un separador iónico (en algunos casos), así como conexiones hidráulicas y eléctricas hacia la fuente de poder. Existen diferentes tipos y formas de clasificar a estos dispositivos en función de ciertas características, las cuales se describen en la **Tabla 2.1** (Keith Scott & Goodridge, 1995):

Tabla 2.1. Clasificación de las celdas de flujo bajo distintos criterios.

Por el tipo de reactor	Por la distribución de corriente	Por el tipo de flujo
<ul style="list-style-type: none"> ○ Flujo tipo pistón ○ Tanque agitado 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Electrodo bidimensional ○ Electrodo tridimensional 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Flujo en serie ○ Flujo en paralelo
Por el tipo de electrodo 3D	Por las conexiones eléctricas hacia los colectores de corriente	Por las conexiones hidráulicas
<ul style="list-style-type: none"> ○ Malla porosa ○ Malla expandida ○ Espuma ○ Tipo fieltro 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Monopolar: cada celda se conecta a la fuente de poder. ○ Bipolar: sólo los electrodos en los extremos se conectan. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Interna ○ Externa

Cabe mencionar que cada tipo de celda de flujo posee sus ventajas y desventajas específicas. Por ejemplo, aunque el diseño bipolar reduce la resistencia eléctrica y permite diseños más compactos, el fallo de una sola celda compromete a todo el reactor



si se tiene un arreglo de celdas apiladas. De esta forma, el diseño y selección del tipo de celda de flujo y sus componentes depende en gran medida no sólo en la aplicación requerida, sino también en aspectos relacionados al medio de reacción (dinámica de fluidos, transferencia de masa, caída de presión, distribución de la corriente) materiales y propiedades de los electrodos, variables y condiciones de operación, remoción y separación de productos, costos de operación, manufactura, instalación y mantenimiento de los componentes, así como versatilidad del diseño (L. F. Arenas *et al.*, 2017b).

Dentro de las diferentes variedades de celdas de flujo, el uso de platos paralelos en un arreglo tipo prensa es uno de los diseños más versátiles y eficientes, siendo el reactor electroquímico FM01-LC y sus variantes uno de los más estudiados en la literatura y empleados en la industria. Su diseño versátil y modular permite el uso de aditamentos como promotores de turbulencia, electrodos tridimensionales, separadores y membranas, distribuidores de flujo, entre otros (Rivera, de León, *et al.*, 2015). Aunado a esto, su hidrodinámica, distribución de corriente y transferencia de masa han sido ampliamente estudiadas, tal y como se ha abordado en recopilaciones destacadas (Rivera, de León, *et al.*, 2015; Rivera, León, *et al.*, 2015). Entre otras celdas de flujo con arreglo tipo prensa estudiadas en la literatura se encuentran la celda *ElectroSynCell* y sus variantes de la compañía ElectroCell (Bengoa *et al.*, 1997; Montillet *et al.*, 1993), y el electrolizador *CHO* de Asahi Glass Company, Ltd. (López-García *et al.*, 2013; Rivera *et al.*, 2017).

2.2.2. Caracterización y evaluación de celdas de flujo

Debido a la importancia que conlleva el conocer a detalle el entorno de reacción de las celdas de flujo, distintas técnicas de caracterización y evaluación del desempeño se han empleado en la literatura. A continuación, se describen brevemente los objetivos de las técnicas más relevantes.

2.2.2.1. Dinámica de fluidos computacional y visualización del flujo

Debido a que la geometría de los canales de flujo y los electrodos empleados pueden generar distintos patrones en el flujo del electrolito, es necesario conocer la hidrodinámica. Una forma práctica de hacerlo, especialmente como técnica preliminar



durante el diseño, es resolver las ecuaciones fundamentales que rigen el fluido en las coordenadas del sistema, esto es, las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad para un fluido Newtoniano. Este tipo de análisis ha sido previamente reportado para reactores con una configuración de platos paralelos, en donde las ecuaciones Navier-Stokes Promediadas de Reynolds (RANS, por sus siglas en inglés) son acopladas a un modelo de turbulencia y se resuelven una serie de condiciones de frontera (Rivera, León, *et al.*, 2015; Rivero *et al.*, 2015; Sandoval *et al.*, 2016).

Ya que el modelo matemático se introduce en un software de dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés), los complejos cálculos matemáticos son resueltos y se generan resultados como campos de velocidad y presión a lo largo del dominio de la simulación, así como información adicional cuando se consideran otros fenómenos como la dispersión del fluido, reacciones químicas, entre otros. Esto ha permitido detectar defectos en el diseño como zonas de recirculado, flujos de chorro o áreas donde el electrolito se estanca con sólo usar la geometría del sistema y las propiedades del electrolito (Rivera, León, *et al.*, 2015).

La descripción de la hidrodinámica de las celdas de flujo por medio de esta técnica ha permitido conocer los perfiles de velocidad de reactores como el FM01-LC, y con ello detectar fenómenos como vórtices, canalización del fluido, áreas de estancamiento y flujo de chorro (Vázquez *et al.*, 2010). Dichos comportamientos no deseados en las celdas de flujo conllevan a problemas como una mala distribución de la corriente y el potencial en los electrodos, variaciones en las velocidades de transferencia de masa, baja selectividad y rendimiento, entre otros (Rivera, León, *et al.*, 2015). Aunado a esto, se ha reportado previamente la validación experimental de tales desviaciones hidrodinámicas a través de la visualización del flujo, una técnica en la cual se coloca un marco transparente que permite ver la distribución de un colorante dentro de la celda, luego de haber sido inyectado a la entrada. Dicha técnica ha permitido detectar asimetrías en los patrones de flujo, así como corroborar los resultados computacionales (Bengoá *et al.*, 1997; López-García *et al.*, 2013). De esta forma, al aplicar el enfoque computacional y la validación experimental, es posible mejorar los diseños y geometrías de las celdas de flujo durante el proceso de prototipado, y así reducir efectos negativos durante la operación.

2.2.2.2. Distribución del tiempo de residencia y dispersión del flujo

Resulta imprescindible conocer el comportamiento del fluido dentro de una celda de flujo para evitar predicciones erróneas, especialmente si se busca llegar a un paso de escalamiento. De manera general, existen dos modelos que explican el comportamiento ideal de flujo: tipo pistón (sin mezclado longitudinal) y completamente mezclado (la composición del fluido es la misma a la salida y dentro del reactor). Sin embargo, los reactores presentan una desviación de la idealidad del flujo debido a factores como variaciones en la difusividad o carencia de uniformidad en los perfiles de velocidad (Rivera, León, *et al.*, 2015).

La magnitud de tal desviación se puede estimar por medio de la distribución del tiempo de residencia (RTD, por sus siglas en inglés), en la cual se puede identificar si el patrón de flujo está siendo modificado por la geometría interna y los accesorios de la celda. Esta técnica se basa en el análisis de una señal en forma de pulso instantáneo que se registra a la salida de la celda, misma que representa la distribución de los elementos a lo largo del sistema conforme salen del reactor. Para ello, se inyectan sustancias que no interactúan con el sistema llamadas trazadores, y su concentración contra el tiempo se mide a la salida de la celda, tal y como se muestra en la **Figura 2.5**. Ya que la inyección es instantánea, una mayor deformación de la curva Gaussiana esperada indica que no todos los elementos del trazador salen al mismo tiempo, y se dispersan a lo largo del trayecto de flujo (López-García *et al.*, 2013). Una vez que se cuenta con dicha curva, es posible aplicar un modelo numérico que permite estimar un coeficiente de dispersión, el número de Péclet (**Pe**). El modelo de dispersión axial (ADM, por sus siglas en inglés) es uno de los más empleados al simplificar el análisis en una sola dimensión (*i.e.*, dispersión axial). Para obtener el valor de Pe , el ADM se resuelve bajo ciertas condiciones de frontera y un análisis numérico de la curva de RTD, siendo el ajuste no lineal por mínimos cuadrados uno de los más empleados (Trinidad *et al.*, 2006). Luego de estimar Pe a diferentes caudales, es posible conocer la tendencia de la dispersión; entre mayor sea el valor de Pe , se tiene una distribución del tiempo de residencia más simétrica (*i.e.*, la dispersión axial del trazador se reduce).

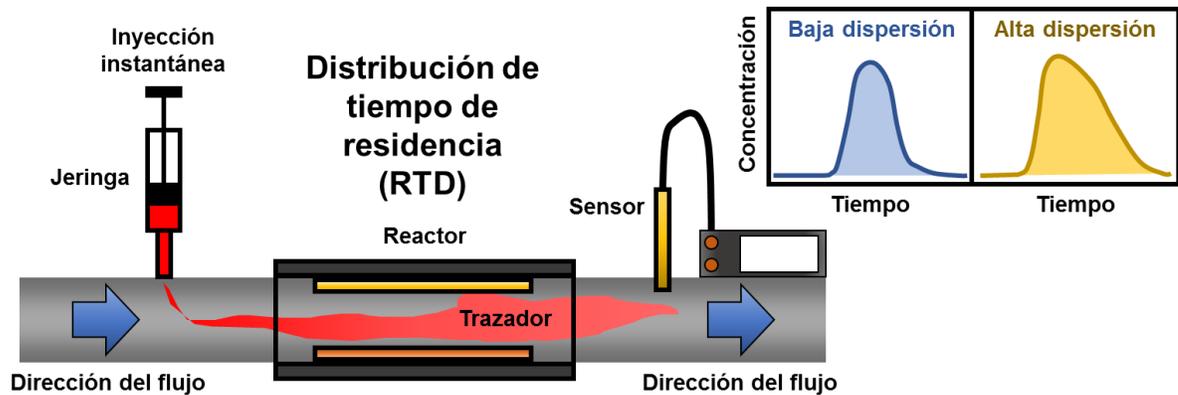


Figura 2.5. Ilustración esquemática de un estudio de la distribución del tiempo de residencia.

2.2.2.3. Caracterización de la transferencia de masa

La medición de las velocidades de transferencia de masa en las celdas de flujo es de suma importancia para estimar con precisión las velocidades de los procesos químicos. De entre los distintos métodos que existen, la medición de los coeficientes de transferencia por medio del método de la corriente límite es uno de los más robustos y detallados en la literatura. De manera general, este método se basa en llevar una reacción electroquímica hasta el límite de su velocidad de reacción, punto en donde comienza a ser limitada por el transporte de los reactivos hacia la superficie del electrodo (Keith Scott & Lobato, 2002). En una curva de polarización, esto se ve como una meseta en donde la corriente se estabiliza aun cuando aumenta el voltaje, por lo que se le denomina corriente límite. Ya que dicha corriente está relacionada directamente con la concentración del reactivo en el seno de la solución y el coeficiente de transferencia de masa, es posible calcular este último. Finalmente, al realizar este proceso a distintas velocidades de flujo, es posible estimar la dependencia de la transferencia de masa con la hidrodinámica a través de un análisis adimensional con los números de *Sherwood*, *Reynolds* y *Schmidt*. Aunado a esto, es posible recurrir al análisis CFD para conocer a detalle los fenómenos de transporte en el sistema, así como a la medición de la distribución de corriente y potencial en los electrodos (Rivera, León, *et al.*, 2015).

Con el fin de garantizar una medición fiable de los coeficientes de transferencia de masa, se ha investigado previamente el efecto de diferentes condiciones y tratamientos, siendo la reducción del ion ferricianuro sobre un electrodo de níquel uno de los más



efectivos y precisos. Previamente se ha estudiado a detalle el efecto de ciertos factores, tales como: (1) la naturaleza de la superficie del electrodo, (2) el electrolito de soporte, (3) el efecto de la temperatura y (4) la exposición a la luz durante las mediciones. Con esto, se han propuesto diversos pasos de pretratamiento y acondicionamiento, y se ha concluido que el electrodo debe estar libre de óxidos superficiales, a la vez que la concentración de ferricianuro debe ser constante (Szánto *et al.*, 2008). Cabe mencionar que la determinación de los coeficientes de transferencia de masa no sólo permite comparar sistemas con diferentes geometrías, accesorios o arreglos, sino que también sienta las bases para el proceso de escalamiento, ya que los números adimensionales pueden ser empleados para corroborar la similitud geométrica y de comportamiento.

2.2.2.4. Evaluación del desempeño y pruebas de estabilidad

Luego de conocer a detalle la hidrodinámica y la transferencia de masa de un reactor electroquímico, es necesario conocer otros aspectos relacionados con el proceso químico de interés. Para el caso de celdas electrolíticas, se han propuesto tres factores cruciales para medir el desempeño: la eficiencia faradaica (FE, por sus siglas en inglés), el rendimiento espacio-tiempo y el rendimiento energético (Keith Scott & Goodridge, 1995).

La primera se define como el cociente entre la densidad de corriente consumida por un proceso de interés, j_P y la densidad de corriente aplicada j :

$$FE = \frac{j_P}{j} \quad (2.18)$$

Nótese que la eficiencia faradaica puede ser equivalente al cociente entre los moles de producto P generados por el proceso electroquímico y los moles teóricos de P que se deberían generar con la corriente suministrada. Por lo tanto, este parámetro es de suma importancia para detectar si parte de la corriente suministrada se está perdiendo en forma de corrientes parásitas o reacciones secundarias. Cabe mencionar que la eficiencia faradaica no es siempre igual al rendimiento químico, ya que parte del producto puede llevar a cabo reacciones posteriores, y con ello disminuir su concentración final. Además, la FE puede ser menor cuando otras reacciones secundarias consumen corriente, aun cuando todo el reactivo se convierta en producto y se tenga un rendimiento del 100%.

El rendimiento espacio-tiempo se define como la cantidad de producto (masa o moles) producidos por unidad de volumen y tiempo, tal y como se establece en la **Ec. 2.19** (Keith Scott & Goodridge, 1995):

$$Y_{ST} = \frac{jA}{zFV_R} \text{ (F. E.)} \quad (2.19)$$

En donde **A** es el área del electrodo, **V_R** es el volumen del reactor, **F** es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), y **z** es el número de electrones involucrados en el proceso. Para generar el resultado en unidades de masa, es necesario multiplicar por el peso molecular. Este parámetro es de vital importancia para poder comparar procesos al normalizar el área y el volumen del reactor.

Finalmente, el rendimiento energético se define como sigue:

$$Y_E = \frac{3.6 \times 10^6}{zFV_C} \text{ (F. E.)} \quad (2.20)$$

En donde **V_C** es el voltaje total de la celda. **Y_E** se mide en mol/kWh según la **Ec. 2.20**. El inverso del rendimiento energético es el consumo energético, **Y_C**, y se mide en kWh consumidos por mol de producto obtenido (Keith Scott & Goodridge, 1995). Estas métricas permiten entonces conocer la demanda energética necesaria para obtener cierta cantidad de producto.

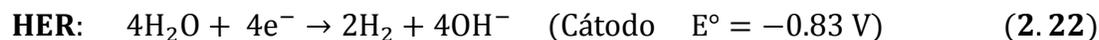
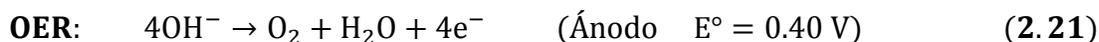
Resulta evidente que la medición de tales métricas varía entre los distintos tipos de sistemas y sus características. Por ejemplo, puede ser necesaria la cuantificación de un producto en la fase líquida a la salida del reactor, o su presencia en la fase gas al analizar la presión o flujo volumétrico en un espacio de cabeza (Gannoun *et al.*, 2018). Tomando como ejemplo los electrolizadores de S(IV), estudios previos se han basado en la cuantificación de S(IV) en el electrolito por yodometría (Gasik *et al.*, 2017) o la cuantificación de H₂ por cromatografía de gases (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

Finalmente, cabe mencionar que existen otros parámetros de interés que pueden ser relevantes para evaluar el desempeño y la estabilidad operacional de un reactor electroquímico. Tomando de nuevo como ejemplo la electrólisis de S(IV), se ha evaluado la migración de especies a través de las membranas (Gasik *et al.*, 2017), el efecto del

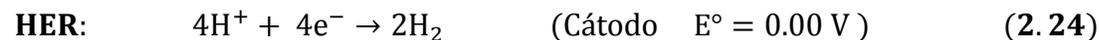
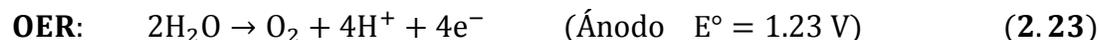
área electroquímicamente activa del catalizador (Lee *et al.*, 2009), la resistencia óhmica y calidad del ensamblaje membrana-electrodo conforme pasa el tiempo (Steimke *et al.*, 2015; Xue *et al.*, 2013), entre otros. Tales parámetros son de suma relevancia para un posterior escalamiento, ya que aun cuando el rendimiento de la reacción pueda ser satisfactorio, la estabilidad operacional del resto de los componentes, principalmente los electrodos, membranas y marcos estructurales, determinará su desempeño prolongado.

2.2.3. Estrategias para la mejora del desempeño

En los últimos años se han propuesto diversos enfoques con el fin de mejorar el desempeño, estabilidad y costo de los procesos electroquímicos. De entre la gran gama de sistemas electroquímicos, uno de los que más atención ha recibido es la electrólisis del agua, al ser una vía prometedora para obtener hidrógeno. Dicho proceso incluye dos semirreacciones: la evolución del hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) y del oxígeno (OER, por sus siglas en inglés), mismas que pueden proceder bajo condiciones alcalinas:



Y condiciones ácidas:



Aun cuando el proceso es aparentemente sencillo en comparación a otros (respecto a la cinética y transferencia de masa), se han dedicado esfuerzos notables para disminuir las barreras energéticas de las reacciones mediante el uso de electrocatalizadores, mejorar la estabilidad de los electrodos y reducir los costos de los dispositivos, y con ello generar propuestas sostenibles (Zeng & Zhang, 2010). Por lo tanto, la electrólisis del agua es un ejemplo destacable de cómo se debe perfeccionar un proceso electroquímico. A continuación, se describen algunas de las medidas más innovadoras que se han implementado en los últimos años para perfeccionar la electrólisis del agua, sirviendo como referencia para otros procesos electroquímicos similares.



2.2.3.1. *Electrodos tridimensionales*

Ya que la relación área/volumen en una celda es de suma importancia, el uso de electrodos tridimensionales se ha visto favorecido en una gran gama de aplicaciones. Las estructuras intrincadas de dichos electrodos proveen ventajas importantes como una mejor distribución del fluido, aumento de la micro turbulencia, mayor dispersión de los sitios activos de los electrocatalizadores, entre otras. Existen diferentes tipos y arreglos de electrodos tridimensionales que van desde materiales porosos como espumas, esponjas, cepillos y fieltros de diversos materiales, hasta mallas metálicas y telas de alambre que pueden ser apiladas para crear una matriz tridimensional (Walsh, 1993).

Los materiales varían según la aplicación y la facilidad para preparar el material. Por ejemplo, las mallas metálicas generalmente son de metales nobles (puros, o mallas recubiertas) o metales de alta especialidad como acero inoxidable (Walsh, 1993). Electrodos basados en carbón son ampliamente usados en materiales fibrosos como el fieltro de carbón, el cual es ampliamente usado como colector de corriente en baterías de flujo y celdas de electrólisis microbianas (Chakrabarti *et al.*, 2014). A su vez, el carbono vítreo reticulado (RVC, por sus siglas en inglés) es una clase de carbono no grafitico inerte, fuerte y de muy baja resistencia eléctrica que se presenta en forma de espuma y es ampliamente usado como soporte de electrocatalizadores (Friedrich *et al.*, 2004).

Las espumas metálicas han recibido especial atención debido a su gran versatilidad y relativamente sencilla manufactura, lo que ha generado una gran gama de aplicaciones comerciales (García-Moreno, 2016). Estos materiales son ampliamente usados como sustratos en baterías, implantes médicos o la industria aeroespacial por sus excelentes propiedades mecánicas, alta conductividad eléctrica, maleabilidad, ligereza, y especialmente por su alta área superficial (S. Kim & Lee, 2014). Respecto a su manufactura, una gran cantidad de metales puros y aleaciones pueden ser empleados para generar espumas a través de métodos por fundición o usando polvos, lo cual le confiere al proceso una gran versatilidad al habilitar distintas geometrías y porosidades a un bajo precio (Patel *et al.*, 2018). En la electrocatálisis, destaca la popularidad de las espumas de cobre, titanio, hierro y níquel, siendo esta última de suma relevancia para la electrólisis del agua (W. Zhu *et al.*, 2017).

2.2.3.2. Electrocatalizadores soportados en espuma de níquel

Debido al alto costo de metales nobles, se han buscado distintas estrategias para reducir los costos de producción sin comprometer la eficiencia. Un primer enfoque se ha centrado en reducir la cantidad de metales nobles al distribuir una sola capa de manera uniforme sobre un sustrato barato y de gran área superficial, como la espuma de níquel o carbón. Dicho proceso suele ser aplicado por el método de electrodeposición, usando un baño con sales de Pd o Pt (Guo *et al.*, 2019; Modibedi *et al.*, 2014; N. Wang *et al.*, 2019). Sin embargo, cabe mencionar que este proceso aún requiere del uso de metales nobles y sólo cambia la forma en que el electrodo se prepara.

Otro enfoque consiste en reemplazar los metales nobles por materiales con una estructura electrónica análoga, destacando la síntesis de carburos, nitruros, fosfuros, sulfuros y óxidos de metales de transición (Zou & Zhang, 2015). Más interesante aún, muchas de estas rutas de síntesis permiten crecer las nanoestructuras directamente sobre los sustratos, mejorando la transferencia electrónica. Esta es una de las principales razones por las cuales se ha usado la espuma de níquel, ya que al final del proceso se obtiene un electrocatalizador soportado directamente sobre un excelente colector de corriente. Aunado a esto, el níquel es estable a pH alcalino, condición más favorable que las condiciones ácidas debido a la corrosión (Chaudhari *et al.*, 2017).

De acuerdo con la literatura, diversos electrocatalizadores soportados en espuma de níquel han presentado una excelente actividad, llegando a equiparar o incluso superar al Pt (Song *et al.*, 2018; F. Yu *et al.*, 2018). Para comparar los materiales, se suele evaluar la actividad electrocatalítica como el sobrepotencial (*i.e.*, la diferencia entre el potencial eléctrico teórico y el real) requerido para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² (Wei & Xu, 2018). También es necesario reportar el área electroquímicamente activa (ECSA, por sus siglas en inglés), para así poder normalizar la corriente entre el número de sitios activos. Este parámetro suele estimarse por medio del área de una señal redox característica o la relación entre la corriente no faradaica y la velocidad de barrido por voltamperometría cíclica (Wei *et al.*, 2019). Finalmente, es importante conocer las características fisicoquímicas del material como morfología, cristalinidad, dispersión elemental y/o estados de oxidación, mismos que se pueden obtener por técnicas como

microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), respectivamente. También destaca la medición de las composiciones y disolución de metales en los electrolitos por técnicas como plasma acoplado inductivamente (ICP) y fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF) (De La Calle *et al.*, 2013; Jovanovič *et al.*, 2017). En consecuencia, estas técnicas en conjunto permiten una comparación justa del desempeño y estabilidad de los electrodos.

2.2.3.3. Prototipado rápido por impresión 3D

El reciente desarrollo y perfeccionamiento de las técnicas de manufactura aditiva, también conocida como impresión 3D, ha posibilitado la aplicación de tecnologías disruptivas en distintas áreas de la ingeniería. Esto se debe principalmente a que dicha técnica permite la fabricación de componentes de geometrías intrincadas con un bajo desperdicio de material. Adicionalmente, la gran variedad de materiales de impresión 3D, que van desde plásticos biodegradables hasta metales, ha permitido diversificar las aplicaciones (Ambrosi & Pumera, 2016).

De manera específica en la electroquímica, la impresión 3D ha posibilitado el desarrollo de sensores integrados (Richter *et al.*, 2019), estructuras de baterías de flujo (Arenas *et al.*, 2015), electrodos de referencia (Rohaizad *et al.*, 2019), platos de flujo (Chisholm *et al.*, 2014), y pequeñas celdas electroquímicas funcionales (Guima *et al.*, 2018; Oruc *et al.*, 2016). Por si fuera poco, la impresión 3D de metales ha permitido generar pequeños electrodos con propiedades de transferencia de masa mejoradas (L. F. Arenas *et al.*, 2017a; Lölsberg *et al.*, 2017). De hecho, se ha demostrado que es posible fabricar electrolizadores completamente basados en impresión 3D, y junto con un proceso de electrodeposición, contar con electrodos de bajo costo (Ambrosi & Pumera, 2018). Esto demuestra que una gran gama de dispositivos electroquímicos puede estar disponible en prácticamente cualquier lugar con los medios necesarios. No sólo eso, sino que una mayor cantidad de diseños novedosos y sustentables pueden estar disponibles para diferentes aplicaciones en electroquímica, y una futura inclusión en la industria podría acelerar el proceso de escalamiento y producción en masa (Hu & Jiang, 2017).



3. JUSTIFICACIÓN

La explotación de los residuos acuosos provenientes de la desulfuración de gas de chimenea ofrece una vía práctica para la generación de productos de valor agregado a partir de un gas de efecto invernadero, el dióxido de azufre. En este sentido, la electrooxidación de sulfito de amonio a pH ligeramente alcalino vuelve más versátil el proceso, al poder usar electricidad proveniente de fuentes renovables para llevar a cabo las reacciones electroquímicas en un sistema continuo, o incluso acoplar el paso de oxidación a ciclos termoquímicos de alta temperatura para generar hidrógeno a gran escala a través de la partición de la molécula de agua. Esto es de especial interés si se considera el enorme potencial de la energía solar en el norte de México.

Por otro lado, la configuración de platos paralelos en un reactor electroquímico garantiza una mayor relación área/volumen, así como un diseño modular y versátil que es fácil de escalar, volviendo la propuesta altamente atractiva para una futura incorporación en la industria y/o comercialización. Aunado a esto, la incorporación de tecnologías innovadoras de impresión 3D y electrodos de gran área superficial para la evolución de hidrógeno posibilitan una propuesta sustentable, económicamente accesible y de manufactura rápida, a la vez que se garantiza un desempeño ejemplar y estable bajo condiciones similares a las reales.

En conclusión, el sistema de electrooxidación propuesto en este trabajo presenta interesantes ventajas con potencial aplicación a gran escala, así como un evidente enfoque sustentable que vuelve atractiva la generación de productos de valor agregado a partir de contaminantes.



4. HIPÓTESIS

El reactor electroquímico, en una configuración de platos paralelos y electrodos tridimensionales basados en espuma de níquel, es capaz de alcanzar una conversión de hasta el 80% del ion sulfito en un rango de pH entre 7 y 9 por al menos 24 horas de operación continua. Aunado a esto, el diseño del reactor basado en impresión 3D provee un dispositivo robusto, modular, fácil de escalar y comercialmente accesible para la electrooxidación de sulfito de amonio.



5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Optimizar el proceso de electrooxidación de sulfito de amonio a pH ligeramente alcalino a través de un novedoso reactor electroquímico de placas paralelas, sustentado en un diseño robusto, modular y de bajo costo.

5.2. Objetivos particulares

- Determinar la cinética de electrooxidación del ion sulfito en un electrocatalizador de paladio, como alternativa a los electrodos convencionales de platino.
- Diseñar un reactor electroquímico de platos paralelos con componentes obtenidos por impresión 3D, como prototipo eficiente, mejorable y de bajo costo para las pruebas experimentales.
- Caracterizar la transferencia de masa y la dinámica de fluidos del reactor para garantizar la robustez del prototipo.
- Fabricar y caracterizar electrodos tridimensionales basados en espuma de níquel para mejorar el desempeño en el sistema electroquímico propuesto.
- Efectuar pruebas de larga duración para evaluar la estabilidad de los electrodos, la producción de hidrógeno y la conversión de sulfito en el reactor electroquímico.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología descrita en esta sección se divide en las siguientes secciones:

- I. Electrooxidación del ion sulfito en un electrodo de disco rotatorio.
- II. Análisis cinético de la electrooxidación del ion sulfito;
- III. Diseño, fabricación y ensamblaje del reactor electroquímico de platos paralelos.
- IV. Caracterización hidrodinámica y de transferencia de masa.
- V. Preparación y evaluación de los electrodos tridimensionales.
- VI. Pruebas de estabilidad y desempeño del reactor bajo condiciones controladas.

Cada una de estas secciones describe procedimientos específicos, ecuaciones y esquemas representativos de las etapas experimentales y teóricas. Algunos procedimientos son descritos a mayor detalle como apéndices.

6.1. Electrooxidación del ion sulfito en un electrodo de disco rotatorio

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos del proceso de electrooxidación del ion sulfito a un pH cercano al neutro, se registraron curvas de polarización bajo distintas condiciones usando un RDE. Se evaluaron dos cationes en los electrolitos, sodio y amonio, debido a sus diferencias de pH. El efecto cinético se estudió en base a las siguientes variables: pH (catión), concentración de ion sulfito y temperatura. Además, se varió la velocidad angular de 400 a 2000 revoluciones por minuto (rpm) para distinguir el efecto de la transferencia de masa mediante un análisis numérico de las curvas de polarización en una hoja de Excel, usando las ecuaciones de la **Sección 6.2**.

Los electrolitos fueron preparados usando agua desionizada ($4.3 \mu\text{S cm}^{-1}$) y reactivos de grado analítico con una pureza superior al 94.6%: Na_2SO_3 (Alfa Aesar[®]), Na_2SO_4 (Alfa Aesar[®]), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (Alfa Aesar[®]), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Alfa Aesar[®]), KH_2PO_4 (Sigma-Aldrich[®]), y Na_2HPO_4 (Sigma-Aldrich[®]). Soluciones frescas de ion sulfito en el rango de 25 a 60 mmol L^{-1} fueron preparadas usando la correspondiente sal de sulfato 0.5 mol L^{-1} como electrolito de soporte. El pH fue ajustado a través de un amortiguador de fosfatos (10 mmol L^{-1}), siendo de 7.5 para el sistema amonio y 8.5 para el sistema sodio. Todas las soluciones fueron degasificadas con Ar de ultra alta pureza (UHP) por 30 minutos.



Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de 175 mL con una chaqueta de agua (Gamry® EuroCell). Se empleó una configuración de tres electrodos: como electrodo de trabajo, se usó un electrodo de carbono vítreo (GCE, por sus siglas en inglés) fijado en un cilindro de teflón (Pine Instruments®, área geométrica de 0.196 cm²); como contraelectrodo, una lámina de platino (Aldrich®, área geométrica de 2 cm²), y SCE como electrodo de referencia. Se empleó un potenciostato/galvanostato Interface 1000 (Gamry®) para llevar a cabo el registro de las curvas de polarización. La velocidad angular fue controlada por medio de un rotor (Pine Instruments MSR). La temperatura de la celda se controló por medio de la chaqueta de agua sobre una parrilla de calentamiento. Todo experimento fue iniciado hasta que la temperatura deseada fue estable en un rango de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ por al menos 10 minutos.

Películas electrocatalíticas de alta calidad fueron preparadas sobre el GCE en base a metodologías previas (Garsany *et al.*, 2010; Garsany *et al.*, 2011). Primero, se preparó una tinta catalítica al dispersar una cantidad adecuada de Pd/C (Aldrich®, 10% m/m) en una mezcla de agua, alcohol isopropílico y ionómero. Se usó el ionómero de intercambio aniónico FAA-3 (FuMA-Tech, 10% m/m en N-metil-2-pirrolidona) para mejorar la adhesión de la película catalítica y para favorecer el transporte de los iones hidróxido. La tinta fue colocada en un baño de ultrasonido por 60 minutos a 25°C. Posteriormente, se colocaron 10 μL de tinta sobre el GCE, mismo que previamente fue pulido durante 10 minutos en alúmina (0.05 μm) y secado con el rotor invertido a 700 rpm. La tinta depositada se secó a 700 rpm bajo condiciones ambientales. Se estimó una carga inicial de Pd de 20.4 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Dichas cargas fueron rectificadas luego de las pruebas electroquímicas por medio de la cuantificación del Pd disuelto en el electrolito usando TXRF. Para ello, se tomaron muestras de electrolito de 500 μL , mismas que fueron adicionadas con estándares de Pd (55 mg L⁻¹) y Ga (5 mg L⁻¹) para ser posteriormente analizadas con un espectrómetro S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH). La cuantificación se efectuó al comparar las señales de Pd y Ga en el espectro, y restar la concentración adicionada de Pd.

Antes de iniciar las mediciones, se vertieron 150 mL de electrolito de control (*i.e.*, el electrolito de soporte con el amortiguador de fosfatos) en la celda. El GCE con la película catalítica fue enjuagado en agua desionizada, conectado al eje del rotor y sumergido en

el electrolito de control. El electrodo de trabajo fue sometido a un barrido de acondicionamiento por voltamperometría cíclica entre -0.85 y 0.15 V vs. SCE por 30 ciclos a 100 mV s^{-1} . Posteriormente, el electrolito de control fue reemplazado con 150 mL de electrolito fresco, mismo que incluyó la concentración deseada de ion sulfito. Se registraron las curvas de polarización en un rango entre -0.85 y 1.20 V vs. SCE a 50 mV s^{-1} . La corriente de fondo debida al electrolito de control fue sustraída para eliminar la corriente capacitiva y las contribuciones debido a la OER. Se realizó una corrección óhmica a través de la técnica de interrupción de corriente, en la cual el potenciostato mide la resistencia del electrolito de forma automática en un instante determinado y remueve su contribución de la corriente registrada.

Como guía visual, la **Figura 6.1** muestra una representación esquemática de la metodología descrita previamente. Además, el **Apéndice II** muestra la matriz experimental que incluye todas las combinaciones de las variables estudiadas.

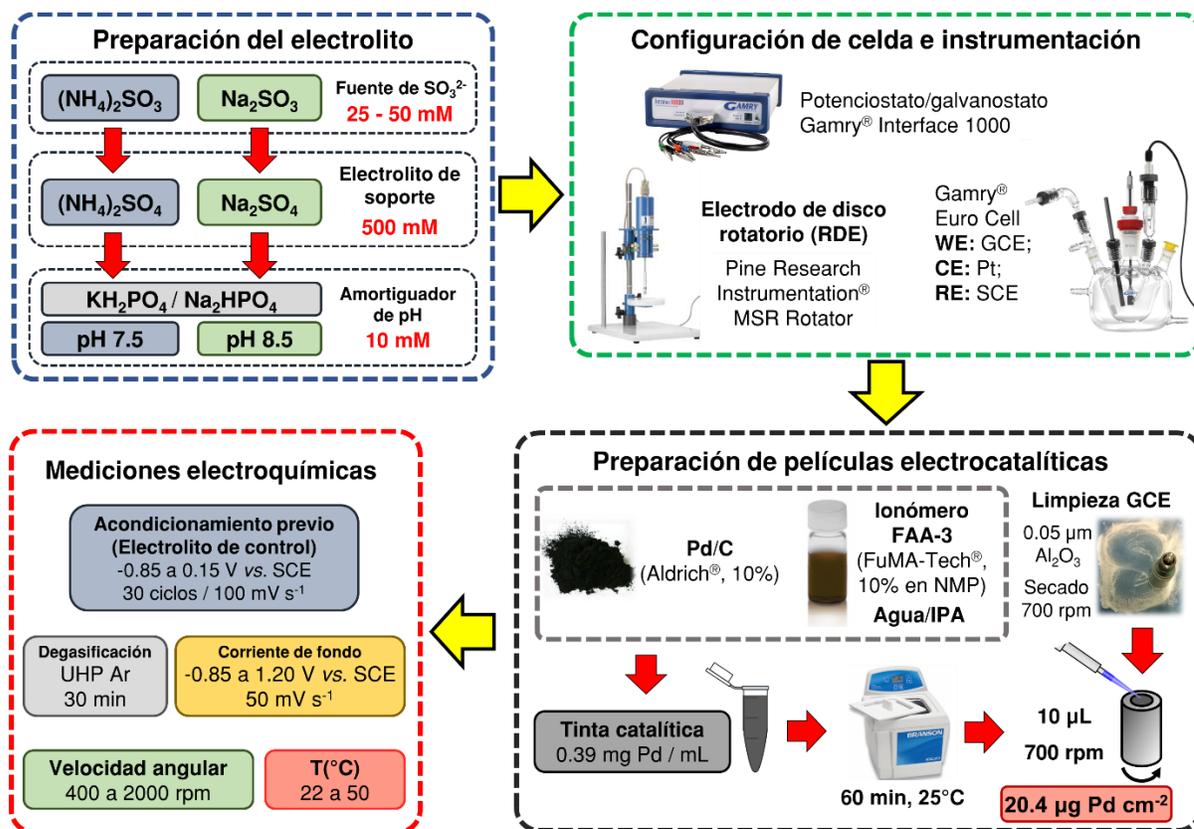


Figura 6.1. Diagrama de flujo para la evaluación experimental de electrooxidación de ion sulfito.

6.2. Análisis cinético de la electrooxidación del ion sulfito

Las regiones de la curva de polarización, tal y como fueron descritas en la Sección 2.1.2, fueron analizadas a través de una serie de ecuaciones características para definir los parámetros cinéticos del proceso de electrooxidación del ion sulfito. El análisis numérico se muestra a continuación.

El coeficiente de transferencia de carga, β , fue estimado a través de los datos en las regiones de control cinético y control mixto, a través de la ecuación para la capa de difusión de Nernst (Skavås & Hemmingsen, 2007):

$$\log\left(\frac{j}{1-j/j_L}\right) = \frac{\beta z F}{2.303 RT} E + const \quad (6.1)$$

en donde j es la densidad de corriente, j_L es la densidad de corriente límite, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta, y E es el potencial. Resulta importante destacar que la pendiente de la curva ajustada por medio de la **Ec. 6.1** representa a la pendiente de Tafel, y que el término $j/(1-j/j_L)$ equivale a la densidad de corriente cinética, j_k .

El orden de reacción desde el punto de vista electroquímico fue obtenido a través de la relación entre la variación de la corriente debido al efecto de la concentración de la especie i bajo un potencial constante, tal y como se muestra en la **Ec. 6.2** (Lu *et al.*, 1999):

$$n_i = \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log c_i}\right)_E \quad (6.2)$$

en donde n_i es el orden de reacción de la especie i . Para hacer efectivo este análisis, solo la concentración de un reactante debe ser variada, para poder obtener el orden de reacción respecto a dicha especie. Cabe mencionar que, en este estudio, el control de pH fue empleado para mantener una concentración constante de protones/iones hidróxido y de esta forma poder inferir eficazmente el orden respecto al ion sulfito.

Para analizar la región de control cinético, es necesario obtener la expresión lineal de la **Ec. 6.2**, tal y como se muestra en la **Ec. 6.3**:

$$\log j = n_i \log c_b + const \quad (6.3)$$

en donde c_b es la concentración del analito en el seno de la solución.

A su vez, la región de control mixto se analizó en función de la aproximación de estado estacionario que procede, en la cual se establece que la velocidad de reacción sobre la superficie del electrodo (heterogénea) es igual a la velocidad de difusión de los reactivos hacia la superficie. Dichas expresiones en términos de la densidad de corriente se muestran en las **Ecs. 6.4** y **6.5**, respectivamente:

$$j = zFk_s c_s^{n_i} \quad (6.4)$$

$$j = zFD \left(\frac{c_b - c_s}{\delta} \right) = j_L \left(1 - \frac{c_s}{c_b} \right) \quad (6.5)$$

en donde k_s es la velocidad de la reacción heterogénea, c_s es la concentración del analito en la superficie, D es el coeficiente de difusión, δ es el espesor de la capa de difusión, y $j_L = nFDc_b/\delta$. Posteriormente, al combinar las **Ecs. 6.4** y **6.5**, es posible obtener el valor de n_i en la región de control mixto como sigue (Skavås & Hemmingsen, 2007):

$$\log j = n_i \log \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) + \log j_k \quad (6.6)$$

De manera complementaria, se determinó β a través del intercepto en la **Ec. 6.6.**, ya que es equivalente al término $j/(1-j/j_L)$ de la **Ec. 6.1**.

Se usó la dependencia de la densidad de corriente límite con la raíz cuadrada de la velocidad angular en las curvas de polarización para estimar los coeficientes de difusión a través de la ecuación de Levich (Bard & Faulkner, 2000):

$$j_L = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_b\omega^{1/2} \quad (6.7)$$

en donde ν es la viscosidad cinemática, y ω es la velocidad angular.

Se estudió la dependencia del potencial inicial, β y el coeficiente de difusión con la temperatura de la solución, así como la energía de activación asociada a la reacción electroquímica. El potencial inicial fue registrado en las curvas de polarización a distintas temperaturas como el valor en el que se registró el primer incremento notable de la corriente en la dirección del barrido. A su vez, el coeficiente de transferencia de carga anódico a distintas temperaturas fue registrado a través de los resultados del ajuste numérico con la **Ec. 6.1**.

La energía de activación convencional de la reacción, Ω , fue investigada a través del enfoque aplicado a reacciones electroquímicas irreversibles bajo un potencial constante (Protsenko & Danilov, 2011). Primero, se empleó la densidad de corriente cinética para obtener Ω , tal y como se muestra en la **Ec. 6.8**:

$$\log(j_k) = -\frac{\Omega}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + \text{const} \quad (6.8)$$

En dicha expresión, el intercepto de la **Ec. 6.6** a distintas temperaturas fue empleado para calcular Ω en la región de control mixto, mientras que los valores de $\log(j/(1 - j/j_L))$ en la **Ec. 6.1** fueron usados en la región de control cinético. A su vez la energía de activación en relación a la difusión, Z_D , fue calculada según la **Ec. 6.9** (Gründler *et al.*, 2009), en donde los coeficientes de difusión obtenidos a través de la **Ec. 6.7** a distintas temperaturas fueron empleados:

$$\log(D) = -\frac{Z_D}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + \text{const} \quad (6.9)$$

Cabe mencionar que, a partir de las expresiones previamente establecidas para la energía de activación, se obtienen varios valores de Ω , ya que éste varía con el potencial, mientras que sólo se puede registrar un valor de Z_D a diferentes velocidades de rotación.

Finalmente, se investigó el mecanismo del proceso de electrooxidación del ion sulfito en función de los parámetros cinéticos obtenidos. Para validar los pasos de reacción sugeridos, se empleó un enfoque basado en la teoría de múltiples pasos, con aproximaciones de los estados de transición (Bard & Faulkner, 2000; J.O'M. Bockris & Reddy, 1970; Keith Scott & Goodridge, 1995). El procedimiento de análisis fue el siguiente: primero, se definieron las expresiones de velocidad de cada paso sugerido según la molecularidad de la reacción, incluyendo las reacciones en sentido contrario. Posteriormente, en base a evidencia cinética, un paso fue seleccionado como el paso limitante de la velocidad (rds, por sus siglas en inglés). En consecuencia, la reacción reversa para dicho paso fue cancelada. Luego, se generaron los balances de masa para cada especie involucrada en el mecanismo, acorde a la estructura dada por la **Ec. 6.10**:

$$R_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^j r_j \quad (6.10)$$

En donde R_i es la velocidad global de la especie i , y r_j es la expresión de velocidad del paso j . Nótese que la expresión r_j empleada debe incluir a la especie i del balance R_i .

Para validar que el paso que fue seleccionado es el que controla la velocidad global de la reacción, se empleó la aproximación de estado estacionario (SSA, por sus siglas en inglés). En ésta, se supone que la velocidad de formación de un intermediario es igual a la velocidad en que es consumido (y por ende su concentración es constante). Como el reactivo del rds no cumple dicha condición, su balance R_i no es 0, mientras que, para el resto, $R_i = 0$. Con esto, el resto de los balances fueron igualados a 0, y se despejaron las concentraciones de los intermediarios a partir de los balances. Finalmente, el balance de la especie en el rds (*i.e.*, la que no es 0) es sustituido con las expresiones provenientes de los otros balances, que validen los resultados cinéticos (tales como orden de la reacción en la expresión o el número de especies involucradas). Dicho procedimiento se muestra en el **Apéndice III** como una hoja de cálculo en el software Maple®.

6.3. Diseño, fabricación y ensamblaje del reactor electroquímico.

Como una alternativa práctica, eficiente y sustentable en el prototipado de dispositivos, se empleó la impresión 3D para fabricar los platos de flujo, distribuidores de flujo desmontables, promotores de turbulencia y soportes para los colectores de corriente. Los modelos en 3D de tales componentes fueron elaborados en el software de diseño asistido por computadora (CAD, por sus siglas en inglés) SolidWorks® 2015. Los platos de flujo y soportes fueron fabricados con un filamento de co-poliéster de alta calidad (Eastman Amphora™ INOVA 1800) usando una impresora 3D Lulzbot® Mini (Aleph Objects, Inc.), con un espesor de capa de 180 μm . Los platos fueron impresos en aproximadamente dos horas, mientras que los soportes demoraron 27 minutos por pieza. Los distribuidores de flujo y promotores de turbulencia fueron fabricados en acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) usando una impresora 3D Creator PRO 3D (FlashForge USA®), con un espesor de capa de 120 μm . La impresión de ambos componentes demoró aproximadamente 12

minutos. Las dimensiones de dichas piezas se muestran en la **Figura 6.2**. Adicionalmente, el **Apéndice IV** muestra todos los planos de los componentes del reactor. Finalmente, los platos de compresión y los colectores de corriente fueron fabricados por un procedimiento de fresado asistido por control numérico por computadora (CNC) para mantener las propiedades estructurales y resistencia mecánica. Se empleó Nylamid M (Levinson®) para fabricar los platos de compresión de 12.7 mm de espesor. A su vez, se emplearon placas de acero inoxidable AISI 316 (Levinson®) para fabricar los colectores de corriente de 1.52 mm de espesor, mismo que contaron con dos terminales en los extremos para garantizar una distribución equipotencial en colector.

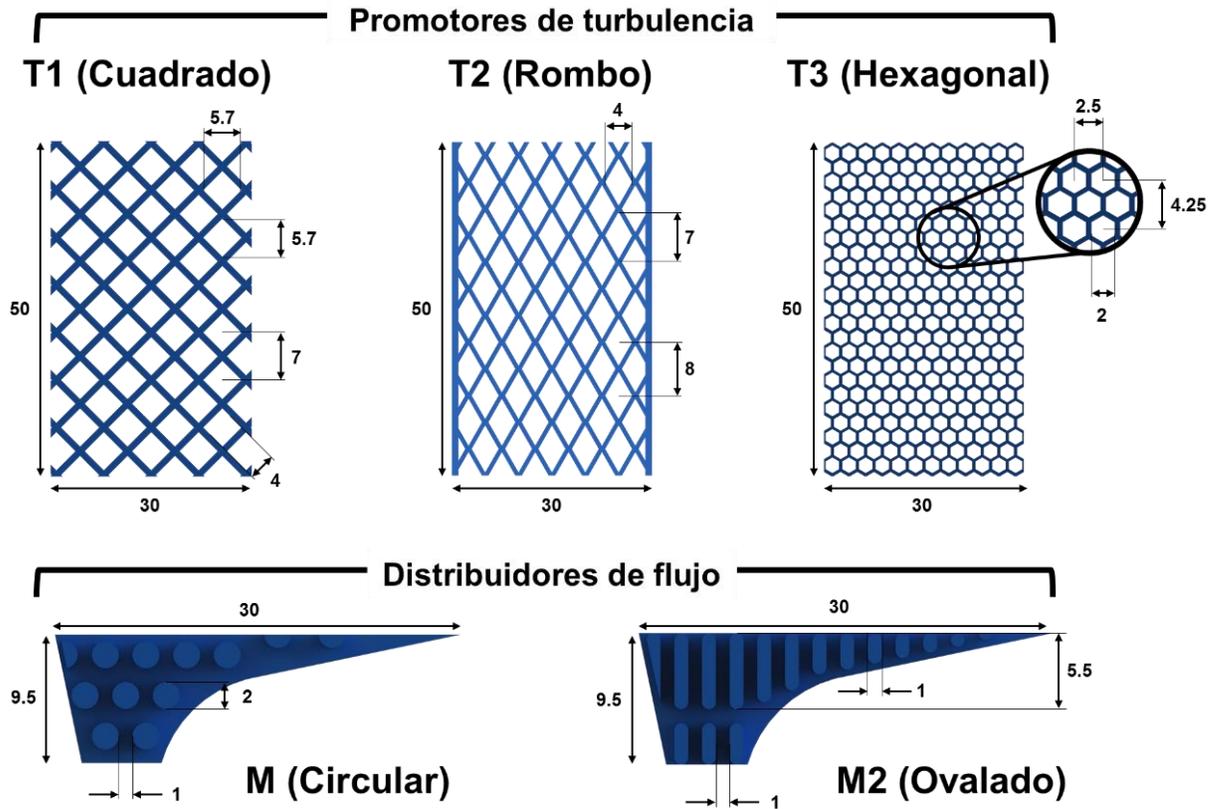


Figura 6.2. Distribuidores de flujo y promotores de turbulencia fabricados por impresión 3D.

Nota: las dimensiones se encuentran en mm.

El reactor electroquímico fue ensamblado según el diagrama mostrado en la **Figura 6.3**. Para las pruebas de caracterización de la transferencia de masa, se empleó una PEM Nafion® 117 (Sigma-Aldrich®), misma que dividió al reactor en dos secciones, la catódica y la anódica. El tratamiento de la membrana se muestra en el **Apéndice V**. El sellado hidráulico se realizó por medio de la compresión mecánica del ensamblaje a 5 N·m usando un torquímetro (BGS technic®) y tornillos de acero inoxidable. Empaques de caucho de etileno propileno dieno (EPDM) de 0.8 mm de espesor fueron usados para sellar los platos de flujo, mientras que empaques de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.25 mm de espesor fueron empleados para fijar la membrana. Algunos detalles de la arquitectura e hidráulica del reactor electroquímico se muestran en la **Tabla 6.1**. A su vez, la **Figura 6.4** muestra algunas fotografías del reactor electroquímico ensamblado como referencia.

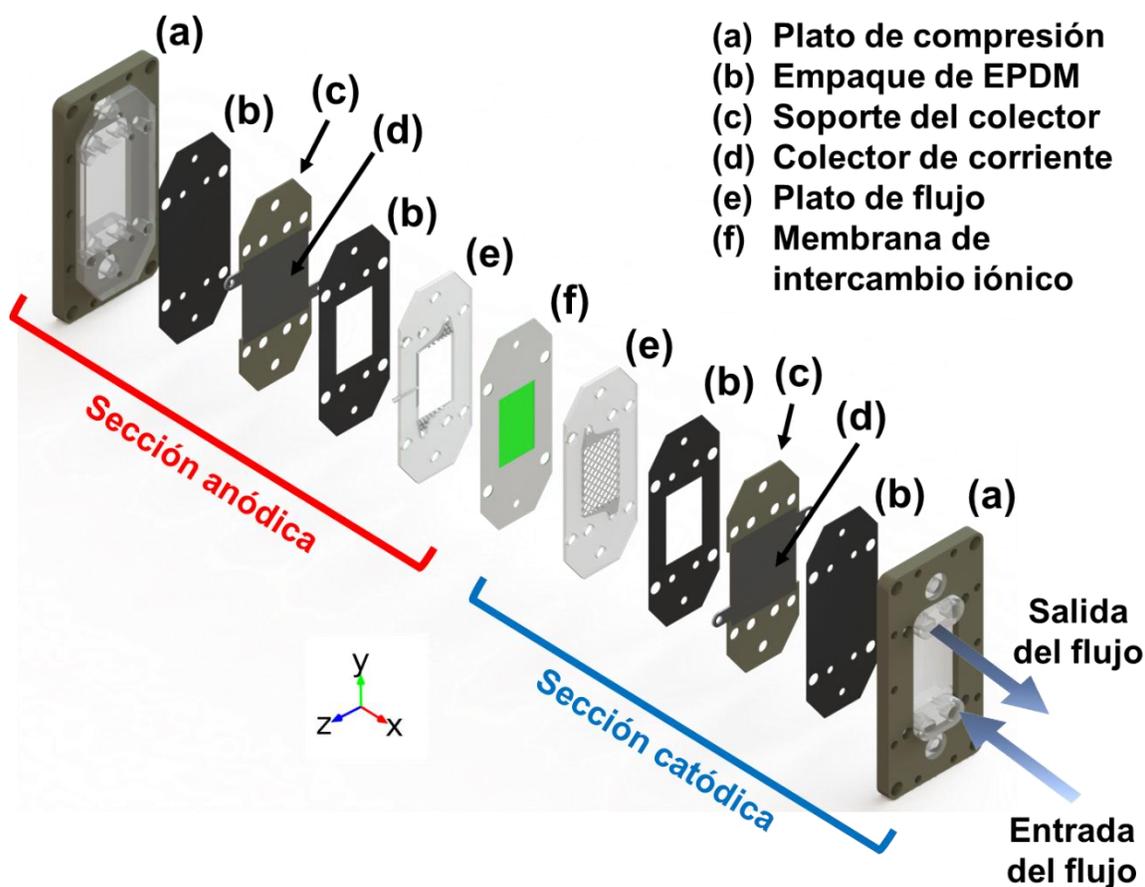


Figura 6.3. Ensamblaje de una unidad del reactor electroquímico de platos paralelos.

Tabla 6.1. Dimensiones del reactor electroquímico y propiedades del electrolito usado en las pruebas de transferencia de masa.

Altura del reactor	16 cm
Ancho del reactor	8 cm
Espesor (una unidad funcional)	5 cm
Área geométrica (proyectada) del electrodo, $A = BL$	15 cm ²
Brecha membrana-electrodo, S	3.5 mm
Ancho del canal de flujo, B	3 cm
Longitud del canal de flujo, L	5 cm
Diámetro equivalente del canal de flujo, d_e	6.27 mm
Área transversal del canal de flujo, $A_{cross} = SB$	1.05 cm ²
Longitud adimensional, L_e	0.125
Volumen del compartimiento del electrodo, V_e	4.5 cm ³
Flujo volumétrico, Q	0.55 – 5.56 cm ³ s ⁻¹ (2 – 20 L h ⁻¹)
Velocidad media de flujo, $v = Q/A_{cross}$	0.53 – 5.29 cm s ⁻¹
Velocidad media de flujo (electrodo 3D) $v = Q/\epsilon A_{cross}$	0.55 – 5.46 cm s ⁻¹
Composición del electrolito (catolito)	1×10 ⁻³ M K ₃ Fe(CN) ₆ 10×10 ⁻³ M K ₄ Fe(CN) ₆ 1 M Na ₂ CO ₃
Densidad del electrolito, ρ	1098.5 kg m ⁻³
Viscosidad cinemática del electrolito, ν	9.56 × 10 ⁻³ cm ² s ⁻¹
Número de Schmidt, Sc	1494
Temperatura del electrolito	298.15 ± 0.5 K
Coefficiente de difusividad del ion ferricianuro, D	6.4 × 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹
Porosidad del promotor T1 (cuadrado)	0.75
Porosidad del promotor T2 (rombo)	0.81
Porosidad del promotor T3 (hexagonal)	0.65
Porosidad del electrodo 3D (espuma de níquel)	0.97

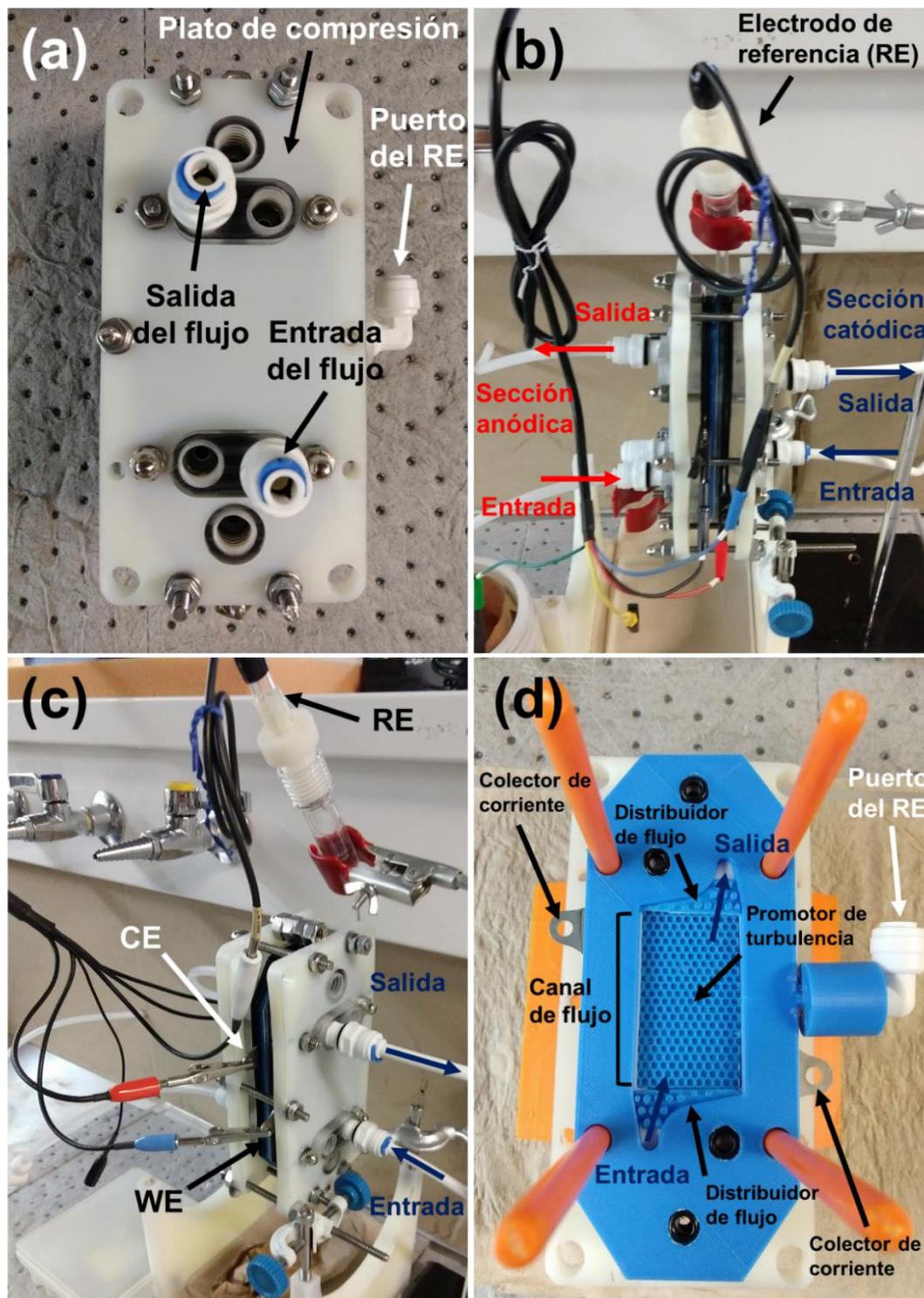


Figura 6.4. Fotografías del reactor electroquímico de platos paralelos en su forma operacional: (a) vista frontal de la sección catódica, (b) vista lateral del ensamblaje de una unidad funcional, (c) acercamiento para visualización de las conexiones de la celda, (d) vista del plato de flujo durante el proceso de ensamblaje del reactor.

6.3.1. Evaluación de la estabilidad química de los materiales

La estabilidad química de los filamentos y materiales impresos fue evaluada previo a la integración y operación del reactor. Las pruebas de estabilidad fueron llevadas a cabo de acuerdo al estándar ASTM D543-14 (ASTM International, 2014). Para ello, muestras de los filamentos de 20 mm de largo, y placas impresas de 1 × 5 × 15 mm fueron expuestas a diferentes sustancias químicas descritas en el estándar, así como ciertos electrolitos de interés para aplicaciones electroquímicas.

Las sustancias y soluciones acuosas de prueba fueron preparadas con agua desionizada y reactivos de grado analítico, con una pureza mayor al 97.5%. Las piezas para evaluar fueron sumergidas en viales de 2 mL con el agente químico por un periodo de siete días. Los viales fueron agitados gentilmente cada 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de exposición, las piezas fueron lavadas con abundante agua desionizada y se dejaron secar en un desecador a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, se midieron los cambios en la masa y las dimensiones de las piezas antes y después de ser expuestas a los agentes químicos. Se calculó la diferencia relativa de tales magnitudes a través de la **Ec. 6.11**:

$$\% \Delta \pi = \frac{|\pi_i - \pi_f|}{\pi_i} \times 100 \quad (6.11)$$

en donde π es el parámetro medido (masa/dimensión) y los subíndices i y f se refieren al valor inicial o final, respectivamente. Los siguientes criterios fueron establecidos para evaluar la estabilidad química: aceptable ($\Delta \pi \leq 1\%$), moderada ($1\% < \Delta \pi < 5\%$), y deficiente ($\Delta \pi \geq 5\%$).

6.3.2. Circuito de flujo y configuraciones evaluadas

La **Figura 6.5** muestra el diagrama de operación del reactor usado durante las pruebas experimentales. Debido a que el reactor operó con dos secciones divididas por una membrana, pueden distinguirse dos circuitos de flujo separados. Se emplearon dos bombas peristálticas 85M5 (Stenner®) para circular los fluidos, así como líneas de tubing de polietileno para ósmosis inversa (John Guest®). Antes de efectuar cualquier

experimento, se recirculó agua desionizada por al menos 15 minutos para lograr un flujo constante y disipar burbujas. El flujo volumétrico fue controlado a través de dos rotámetros manuales con un rango de 0 a 20 L h⁻¹. La temperatura de los fluidos fue controlada con chaquetas de agua presentes en los contenedores. Finalmente, para garantizar la ausencia total de fugas de líquido y estabilidad del ensamblaje, el circuito de flujo fue probado por más de tres días con agua a un caudal de 20 L h⁻¹.

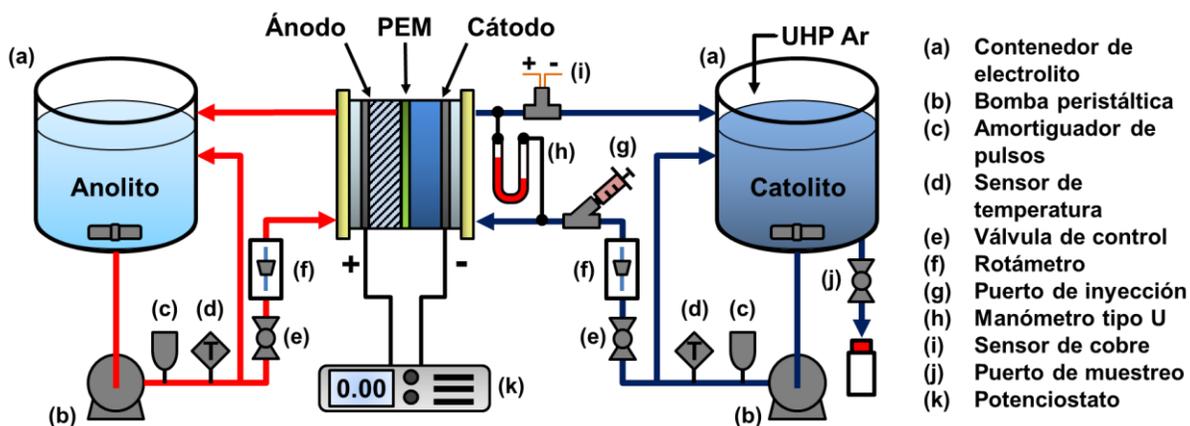


Figura 6.5. Circuito de flujo y accesorios empleados en la caracterización del reactor.

Siete configuraciones de flujo distintas fueron evaluadas, al modificar el canal del plato de flujo tal y como se muestra en la **Figura 6.6**. Detalles complementarios de tales configuraciones se incluyen en la **Tabla 6.1**. Estas configuraciones fueron evaluadas en la sección catódica del reactor, donde se ubicaron los instrumentos de medición y puertos de conexión. El circuito de flujo anódico siempre incluyó cinco capas del promotor de turbulencia hexagonal (*i.e.*, la configuración CPM-T2) en el plato de flujo para evitar la deformación de la membrana al variar el caudal.

Del lado catódico, la membrana fue fijada al usar sólo una capa del mismo promotor cuando se operó en modo abierto (es decir, sin ningún obstáculo en el plato de flujo). Cuando se usaron promotores de flujo, se emplearon cinco capas apiladas en una configuración no superpuesta (es decir, alternando la dirección del promotor para lograr una red por la cual el electrolito pudiese fluir hasta la salida). Como electrodo 3D en la configuración CPM-NF, se empleó una espuma de níquel (MTI®, 99.99% pureza, 80-110 poros por pulgada) de 1.6 mm de espesor.

Previo a su uso en el reactor, las espumas de níquel fueron lavadas en las siguientes sustancias, en un volumen de 50 mL mientras se mantuvieron en un baño de ultrasonido por 10 minutos: (1) acetona pura, (2) HCl 3 M, y (3) agua desionizada. Las piezas lavadas fueron inmediatamente colocadas en el reactor previo a las pruebas de transferencia de masa. Para llenar completamente el canal del plato de flujo, se apilaron dos piezas de 3×5 cm. Finalmente, para los promotores de turbulencia, la fracción vacía del canal de flujo fue determinada experimentalmente al medir el volumen de agua requerido para llenar el canal, y comparado con el valor teórico obtenido en los modelos CAD de SolidWorks®.

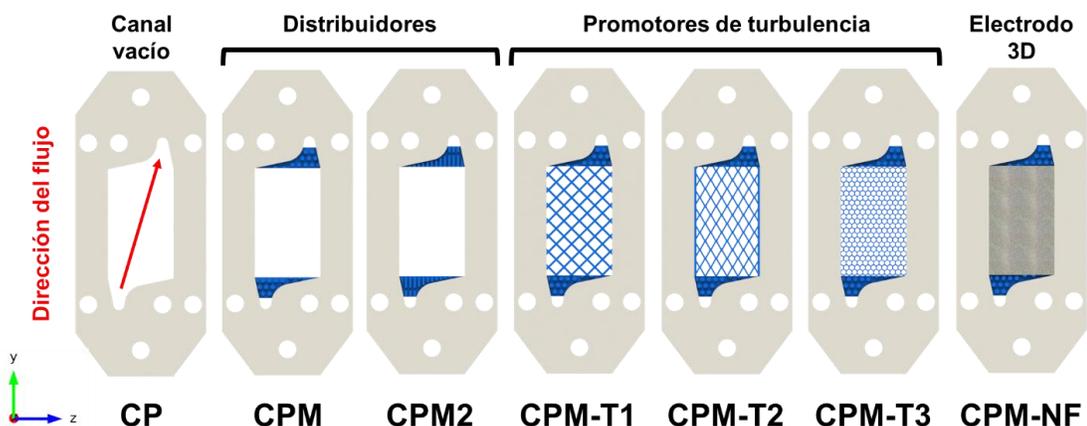


Figura 6.6. Configuraciones de flujo evaluadas en la caracterización operacional del reactor.

6.3.3. Electrodeposición de níquel sobre los colectores de corriente

Se llevó a cabo la electrodeposición de una capa de níquel sobre los colectores de corriente de acero inoxidable para evitar la pasivación del acero durante las pruebas electroquímicas. Para ello, se depositó el níquel de manera galvanostática con una fuente de poder (BK Precision® 1715A). Se adaptó un procedimiento de cuatro pasos previamente reportado en la literatura (L. F. Arenas *et al.*, 2017a; Recio *et al.*, 2013) que se describe a continuación: (1) inmersión en HCl 37% p/p durante 180 segundos para remover los óxidos de la superficie del acero, (2) desengrasado anódico en NaOH 40% p/p durante 300 segundos, seguido de una limpieza catódica a 15 mA cm^{-2} por 60 segundos en la misma solución, (3) electrodeposición de una capa fina de Ni a través de

un baño de Woods (120 mL L^{-1} de HCl 37% p/p y 240 g L^{-1} de NiCl_2) a -70 mA cm^{-2} durante 90 segundos, y (4) electrodeposición de una segunda capa de Ni a través de un baño de Watts (260 g L^{-1} NiSO_4 , 50 g L^{-1} NiCl_2 y 30 g L^{-1} de H_3BO_3) a -60 mA cm^{-2} durante 300 segundos. Cabe mencionar que, durante tales procedimientos, el área geométrica expuesta de los colectores de corrientes se mantuvo en 35 cm^2 .

6.4. Caracterización hidrodinámica y transferencia de masa en el reactor

6.4.1. Dinámica de fluidos computacional

La hidrodinámica del reactor bajo diferentes configuraciones del canal de flujo fue estudiada a través de estudios de CFD, para de esta forma: (1) proveer un método rápido y eficiente para seleccionar los distribuidores de flujo y (2) detectar perturbaciones en el flujo del fluido, tales como áreas de estancamiento y corrientes de chorro, que pudieran producir desviaciones de un flujo tipo tapón. Cuatro caudales fueron evaluados: 5, 10, 15 y 20 L h^{-1} , que corresponden a números de Reynolds entre 93 y 371. Las simulaciones se efectuaron en el software COMSOL Multiphysics® 4.4, en una computadora con cuatro procesadores Intel® Core™ i3 de 2.20 GHz, 16 GB de memoria RAM y un sistema operativo de 64 bits. Los dominios de simulación para cada configuración estudiada se generaron a partir de los ensamblajes 3D del reactor construidos en SolidWorks®. La **Figura 6.7** muestra tales dominios y el mallado fino correspondiente generado en COMSOL Multiphysics®. Finalmente, un criterio de convergencia de 10^{-5} fue usado en todos los cálculos.

Para efectuar los estudios computacionales y simular las características del flujo, se resolvieron las ecuaciones RANS en conjunto con el modelo de turbulencia k- ϵ estándar. Dicho modelo fue seleccionado debido a la ocurrencia de un flujo no ideal en el reactor, el cual se debe a la geometría compleja de los distribuidores de flujo y los promotores de turbulencia, tal y como se ha reportado previamente en números de Reynolds similares (Sandoval *et al.*, 2016).

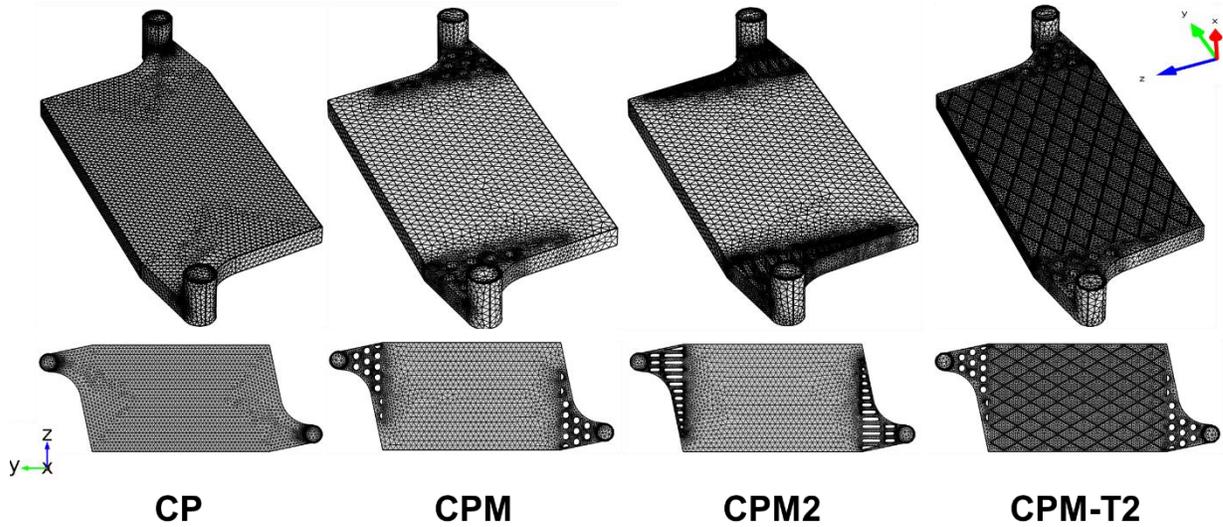


Figura 6.7. Dominios de simulación para los estudios de CFD.

El modelo hidrodinámico consistió en las ecuaciones RANS y de continuidad, mismas que se muestran en la **Ecs. 6.12** y **6.13**, respectivamente:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p I + \nabla \cdot [(\mu + \mu_T)(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T)] \quad (6.12)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (6.13)$$

En donde \mathbf{u} es el vector de velocidad, ρ es la densidad del fluido, p es la presión de referencia en término del vector identidad, μ_T es la viscosidad turbulenta y μ es la viscosidad dinámica del fluido. El modelo de turbulencia k- ϵ estándar se empleó para solucionar la viscosidad turbulenta del fluido tal y como se define en el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (6.14)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \epsilon \quad (6.15)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\epsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P_k - C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (6.16)$$

en donde k es la energía cinética turbulenta, ϵ es la velocidad de disipación de energía turbulenta, P_k es el término de generación de turbulencia, y C_μ , σ_k , σ_ϵ , $C_{\epsilon 1}$, y $C_{\epsilon 2}$ son

coeficiente adimensionales del modelo $k-\epsilon$ (Rivera *et al.*, 2017; Rivero *et al.*, 2015; Sandoval *et al.*, 2016). Los valores de tales coeficientes usados en este trabajo se muestran en la **Tabla 6.2**. Dichos valores fueron tomados de estudios CFD con reactores de geometrías y rangos de flujo similares (Rivero *et al.*, 2015; Sandoval *et al.*, 2016). Adicionalmente, el tratamiento mejorado para las paredes de los dominios fue seleccionado en COMSOL Multiphysics®, tal y como se ha sugerido previamente para este modelo de turbulencia (Sandoval *et al.*, 2016).

Tabla 6.2. Condiciones y valores de la constantes del modelo de turbulencia empleados en los estudios CFD.

Temperatura	298.15 K
Fluido (Newtoniano)	Agua
C_μ	0.09
σ_k	1.00
σ_ϵ	1.30
$C_{\epsilon 1}$	1.44
$C_{\epsilon 2}$	1.92

Finalmente, una serie de condiciones de frontera fueron establecidas para resolver de manera efectiva las ecuaciones (Rivera *et al.*, 2017; Sandoval *et al.*, 2016): (1) los valores iniciales de la energía cinética turbulenta, \mathbf{k}_0 , así como la velocidad de disipación de energía turbulenta, ϵ_0 , fueron de $0.005 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ y $0.005 \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$, respectivamente; (2) la velocidad de entrada normal fue definida como $\mathbf{u} = -\mathbf{n}U_0$, en donde \mathbf{n} es el vector normal unitario y U_0 es la velocidad promedio a la entrada del reactor; (3) el componente de la velocidad normalizada dentro de la capa o frontera logarítmica, u^+ , a una distancia y^+ de la pared, es describió por la expresión $u^+ = 2.5 \ln y^+ + 5.5$, en donde se le dio un valor de 11.06 a y^+ ; (4) se consideró que el estrés normal equivale a la presión de la salida según la **Ec. 6.17**:

$$[-p\mathbf{I} + (\mu + \mu_T)(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T)] \cdot \mathbf{n} = -P_0 \cdot \mathbf{n} \quad (6.17)$$

en donde P_0 es la presión a la salida, estableciendo que el flujo dentro del dominio computacional dirige las características turbulentas de cada elemento de flujo hacia afuera del dominio.

6.4.2. Visualización del flujo

Con el objetivo de comparar los resultados computacionales de los patrones de flujo, se llevaron a cabo una serie de experimentos de visualización experimental del flujo en las diferentes configuraciones de los canales del reactor. Para ello, se inyectó un colorante previo a la entrada del reactor bajo un caudal constante de agua desionizada a 15 L h^{-1} . Se empleó una técnica de pulso en la cual se inyectaron de manera instantánea 1.5 mL de una solución de colorante rojo de cresol (0.25 g L^{-1}), empleando una jeringa la cual fue insertada en una conexión tipo T con un septo, situada a 2.5 cm de la entrada del reactor. La visualización de los patrones de flujo dentro de los canales del reactor fue posible gracias a la instalación de un plato transparente de 1.5 mm de espesor hecho de acrílico, mismo que fue ensamblado justo por encima del plato de flujo. Para grabar las inyecciones de colorantes, se empleó una cámara digital de 16 megapíxeles situada a una distancia constante 5 cm del plato de acrílico. La **Figura 6.8** muestra algunas fotografías de la configuración experimental empleada. Los videos fueron grabados a una resolución de 4K ultra HD y editados posteriormente para su presentación final.



Figura 6.8. Configuración experimental usada para la grabación de las inyecciones de flujo.

6.4.3. Medición de la caída de presión

Con el objetivo de conocer la diferencia de presión generada por el uso de distribuidores de flujo, promotores de turbulencia y la espuma de níquel en los canales de flujo, se midieron las presiones relativas entre la entrada y la salida del reactor

electroquímico. Para ello, se empleó un manómetro tipo U fabricado con manguera de polietileno transparente de $\frac{1}{4}$ de pulgada, el cual contó con una escala graduada para registrar la diferencia de presión en centímetros de líquido. El manómetro fue llenado con una solución de colorante rojo de cresol (0.5 g L^{-1}). La viscosidad ($8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) y densidad (1050 kg m^{-3}) de dicha solución a 25°C se estimaron por triplicado empleando un viscosímetro de Ostwald y un picnómetro, respectivamente. Ambos extremos del manómetro fueron conectados al reactor electroquímico, una manguera a la entrada y otra a la salida. Se emplearon conexiones rápidas en T tipo *SpeedFit* para conectar los extremos de las mangueras. La diferencia de presión entre ambos puntos se registró por triplicado como la diferencia entre las alturas de las columnas de líquido (en cm) en el rango de 2 a 20 L h^{-1} . Las columnas de líquido fueron convertidas caída de presión a través de la **Ec. 6.18**:

$$\Delta p = \rho_L g (h_{\text{out}} - h_{\text{in}}) \quad (6.18)$$

En donde Δp es la caída de presión, ρ_L es la densidad del líquido empleado en el manómetro, g es la constante de aceleración de la gravedad (9.81 m s^{-2}) y h_{out} e h_{in} son las alturas de columna de líquido en la salida y la entrada del reactor, respectivamente.

6.4.4. Distribución del tiempo de residencia

Con el fin de complementar la caracterización hidrodinámica del reactor electroquímico, la dispersión axial y mezclado del fluido dentro de los canales del flujo fue estimada a través de un análisis de RTD. Se llevaron a cabo una serie de experimentos a través de la técnica de estímulo-perturbación, en la cual una cantidad pequeña de trazador fue inyectada en la entrada del reactor, y su concentración a la salida fue registrada a través del tiempo. En una inyección típica, 3 mL de una solución 0.5 M de sulfato de cobre (Alfa Aesar®) fueron inyectados de manera instantánea (1-2 segundos) empleando una jeringa, a través de una conexión tipo T con un septo localizada a 2.5 cm de la entrada del reactor. La detección del trazador a la salida se efectuó por medio de la reducción electroquímica de Cu(II) a Cu(0), empleando un sensor de dos electrodos de alambre cobre (Castañeda & Nava, 2019; López-García *et al.*, 2013;

Sandoval *et al.*, 2016). Dicho sensor fue elaborado dentro de una sección de 2 cm de manguera de polietileno de ¼ de pulgada, en la cual se colocaron dos alambres de cobre pulidos, y separados 3 mm entre sí y fijados con pegamento epóxico. De esta forma, el sensor fue colocado en una conexión tipo T con entradas rápidas tipo *SpeedFit* a la salida del reactor. Cada alambre de Cu fue expuesto 1.5 cm al fluido, en un volumen delimitado en el circuito de flujo. Como referencia, la **Figura 6.9** muestra fotografías de la configuración experimental usada en el análisis de RTD.

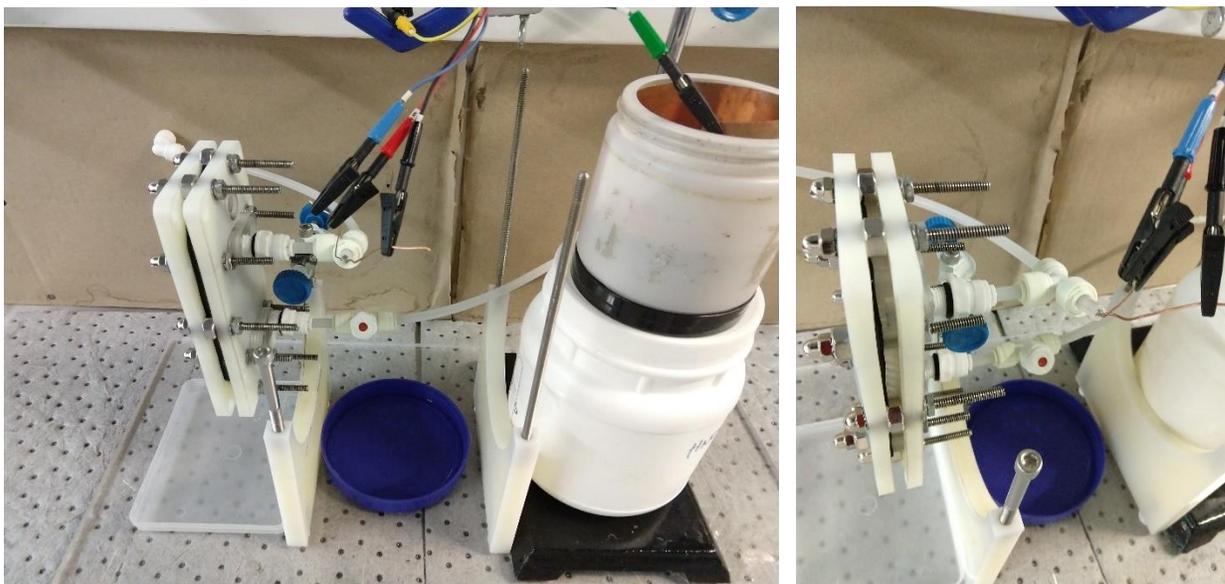


Figura 6.9. Configuración experimental usada para los estudios de RTD.

La corriente eléctrica generada por la deposición electroquímica de cobre fue registrada por medio de corridas cronoamperométricas registradas a -0.9 V con un bipotenciostato/galvanostato portable μ Stat 400 (Metrohm DropSens®), a la vez que se mantuvo un caudal constante. Todas las configuraciones fueron evaluadas por triplicado a cuatro caudales diferentes: 5, 10, 15 y 20 L h⁻¹. La concentración de cobre fue estimada al integrar la corriente eléctrica de las curvas cronoamperométricas con el tiempo usando la ley de Faraday de la electrólisis (López-García *et al.*, 2013):

$$c = \frac{It}{zFV_s} \quad (6.19)$$

en donde c es la concentración, I es la corriente eléctrica, $z = 2$ para la reducción de Cu(II) , V_s es el volumen en el cual se posicionó el sensor en la conexión (0.087 cm^3), y t es el tiempo. Para la electrodeposición, se asumió una eficiencia del 100%.

El grado de dispersión a lo largo de la dirección axial del canal de flujo fue caracterizado por medio del número adimensional de Péclet (Trinidad *et al.*, 2006):

$$Pe = \frac{uL}{\epsilon D_{ax}} \quad (6.20)$$

en donde u es la velocidad lineal promedio del fluido, ϵ es la porosidad (para las configuraciones con promotores o espuma de níquel), L es la longitud del canal y D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial.

Las curvas de concentración contra tiempo generadas a partir de las curvas cronoamperométricas fueron analizadas por medio del ADM, para de esta forma determinar Pe a diferentes flujos y configuraciones. Se asumió una condición de recipiente cerrado, en la que ocurre un flujo tipo pistón perfecto antes y después de pasar por el reactor, y la dispersión sólo ocurre dentro de éste (Trinidad *et al.*, 2006).

El procedimiento de análisis de las curvas de concentración contra tiempo fue el siguiente. Primero la concentración normalizada se obtuvo a través de la **Ec. 6.21**:

$$E(\theta) = \frac{c_t}{\int_0^\infty c_t dt} \quad (6.21)$$

en donde $E(\theta)$ es la concentración normalizada y c_t es la concentración del trazador a la salida del reactor en cierto tiempo. Luego, el tiempo de residencia, τ , y el tiempo normalizado, θ , fueron calculados a través de las **Ecs. 6.22** y **6.23**, respectivamente:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t c_t dt}{\int_0^\infty c_t dt} \quad (6.22)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (6.23)$$

Posteriormente, se generaron curvas de $E(\theta)$ contra θ para cada flujo y configuración. Con ello, el número de Péclet fue estimado al ajustar la **Ec. 6.24** en dicha curva:

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{\sqrt{4\pi\theta^3}} \exp\left[-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right] \quad (6.24)$$

Se ha encontrado que este modelo representa de manera adecuada los niveles de dispersión en un recipiente cerrado (Trinidad *et al.*, 2006). Para efectuar los análisis numéricos, se empleó el software de análisis de datos OriginPro® 2016, en el cual se integró el área bajo la curva de las integrales mostradas en las **Ecs. 6.21** y **6.22**, así como se efectuó el ajuste no lineal de la **Ec. 6.24**. En este último, se creó una función exponencial explícita en el software, y el valor de Pe se estimó al minimizar las desviaciones entre la curva teórica de la función y los puntos experimentales con un algoritmo no lineal de mínimos cuadrados. Finalmente, la exactitud del ajuste se estimó a través de la **Ec. 6.25** (Trinidad *et al.*, 2006):

$$\%Err = \frac{\int_0^{\infty} |E(\theta)_{mod} - E(\theta)_{exp}| dt}{\int_0^{\infty} |E(\theta)_{mod}| dt} (100) \quad (6.25)$$

Como parámetro complementario, se estimó el cociente adimensional de retención, φ , para cada curva de concentración contra tiempo como sigue:

$$\varphi = \left(\frac{t_p}{\tau}\right) \quad (6.26)$$

en donde t_p es el tiempo en el que aparece el máximo de concentración en la curva.

6.4.5. Estudios de transferencia de masa

Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa de las diferentes configuraciones a través de la medición electroquímica de la corriente límite durante la reducción del ion ferricianuro en carbonato de sodio, este último como electrolito de soporte (Szánto *et al.*, 2008). Como electrolito de trabajo, se empleó $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$, mismos que se adicionaron a la solución de Na_2CO_3 . Las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada y reactivos grado analítico de pureza mayor al 98% (Alfa Aesar®). Las soluciones fueron degasificadas con Argón de ultra alta pureza por 30 minutos antes de cada experimento. La composición y propiedades de los electrolitos se muestran en la **Tabla 6.1**.

Previo a cada experimento, el electrolito de soporte fue recirculado a 10 L h^{-1} mientras el cátodo fue activado *in situ* al llevar a cabo la HER a -10 mA cm^{-2} durante 10 minutos. Posteriormente, se introdujo al cátodo el ferricianuro, mientras que sólo el electrolito de soporte se mantuvo en el ánodo. Las corrientes límite fueron registradas por triplicado usando voltamperometría de barrido lineal, en una ventana de potencial entre 0.2 y $-1.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a 5 mV s^{-1} . De manera complementaria, se empleó la técnica de cronoamperometría a $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para registrar la corriente eléctrica límite a través del tiempo. En ambas técnicas, la corriente de fondo fue sustraída. Las mediciones se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Interface 1000 (Gamry®) en una configuración de tres electrodos, con un electrodo de Ag/AgCl como referencia, mismo que fue colocado enseguida del canal de flujo a través de una conexión impresa en el plato de flujo. El caudal del electrolito en el cátodo se varió entre 4 y 20 L h^{-1} .

Adicionalmente, la concentración real de ferricianuro en el circuito de flujo fue medida a través espectroscopía de absorción UV-visible. Para ello, se elaboró una curva de calibración con estándares de ferricianuro en un rango de concentración entre 0.01 y 4.0 mM, con el mismo electrolito de soporte usado en las pruebas del reactor. Se registró el máximo de absorbancia a 420 nm para cada uno de los estándares elaborados, en un espectrofotómetro HACH DR 4000 y usando cubetas desechables de poliestireno.

Los coeficientes de transferencia de masa asociados al área activa, $k_m A$, fueron estimados a partir de los valores de corriente límite como sigue (Recio *et al.*, 2013):

$$k_m A = \frac{I_L}{nF c_b} \quad (6.27)$$

en donde I_L es la corriente eléctrica límite. Cabe mencionar que solo el coeficiente de transferencia de masa volumétrico fue estimado para el configuración con espuma de níquel, a través de la **Ec. 6.28** (L. F. Arenas *et al.*, 2017a):

$$k_m A_e = \frac{I_L}{nF c_b V_e} \quad (6.28)$$

en donde A_e es el área del electrodo por unidad de volumen, y V_e es el volumen del electrodo en el canal de flujo. La transferencia de masa en un electrodo planar se estimó como sigue (Recio *et al.*, 2013):

$$Sh = aRe^b Sc^{0.33} L_e^{0.33} \quad (6.29)$$

en donde **Re**, **Sh**, **Sc** y **L_e** son los número adimensionales de Reynolds, Sherwood, Schmidt, y la longitud adimensional, respectivamente, y se definen como sigue (Cañizares *et al.*, 2006; Recio *et al.*, 2013):

$$Re = \frac{ud_e}{\nu} \quad (6.30)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (6.31)$$

$$Sh = \frac{k_m d_e}{D} \quad (6.32)$$

$$L_e = \frac{d_e}{L} \quad (6.33)$$

Los parámetros **a** y **b** en la Ec. 6.29 son constantes asociadas a la geometría del canal y la hidrodinámica, respectivamente. En las **Ecs. 6.30-6.33**, **d_e = 2BS/(B + S)** es el diámetro equivalente, **S** es la brecha membrana-electrodo, **B** es el ancho del canal de flujo, **ν** es la viscosidad cinemática del electrolito y **D** es el coeficiente de difusividad (ion ferricianuro).

Para el caso de la espuma de níquel, la correlación adimensional para la transferencia de masa en electrodos porosos fue empleada (L. F. Arenas *et al.*, 2017b):

$$Sh = aRe^b Sc^{0.33} \quad (6.34)$$

Datos experimentales de las distintas configuraciones de flujo fueron usadas para calcular los números de **Sh** y **Re**, y por consiguiente se estimaron los valores de los parámetros **a** y **b** a través de un ajuste lineal en gráficas de **Sh** contra **Re** en OriginPro®.

Adicionalmente, el mejoramiento en la transferencia de masa entre configuraciones fue evaluada a través del factor de realce, **γ** (Recio *et al.*, 2013):

$$\gamma = \frac{(k_m A)_{\text{mejorado}}}{(k_m A)_{\text{base}}} \quad (6.35)$$

en donde **(k_mA)_{base}** se refiere al coeficiente de transferencia de masa obtenido en un canal vacío y **(k_mA)_{mejorado}** al coeficiente de transferencia de masa en una configuración de flujo mejorada

6.5. Preparación y caracterización de electrodos tridimensionales.

Dos electrodos diferentes, denominados como Ni/NiO/NF y Pd/NF fueron preparados usando espuma de níquel (99.99% pureza, 80 - 110 ppi, MTI) como sustrato. Adicionalmente, se evaluaron de forma complementaria dos electrodos: la espuma de níquel sin alguna modificación y la espuma recubierta con Pd sobre carbón (10% w/w, Merck), electrodo denominado como Pd/C/NF. La preparación de estos electrodos se describe a continuación.

La espuma de níquel fue limpiada al sumergir las piezas (50 × 30 × 1.6 mm) en 50 mL de las siguientes soluciones: (1) acetona pura, (2) etanol absoluto, (3) HCl 3 M y (4) agua desionizada, todo esto en un baño de ultrasonido y por 15 minutos en cada solución. Para el electrodo Ni/NiO/NF fue preparado por medio de un método de oxidación química previamente reportado (He *et al.*, 2017). Cada pieza de espuma de níquel fue sumergida en 50 mL de una solución de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$, Alfa Aesar, 99.8% pureza) 0.15 M por 8 horas. Al finalizar el tiempo, las piezas fueron remojadas en agua desionizada para remover completamente impurezas.

A su vez, los electrodos Pd/NF fueron preparados por medio de un proceso de electrodeposición, el cual se llevó a cabo en la misma celda de flujo fabricada por impresión 3D. Se empleó una malla de platino (50 × 30 mm, 99.9% pureza, Sigma-Aldrich) como contraelectrodo (ánodo), mientras que la espuma de níquel fue empleada como electrodo de trabajo (cátodo). Se logró una separación constante de 4 mm al emplear dos capas de promotor de turbulencia (diamante) en una configuración sin membrana. El electrolito consistió en una mezcla previamente reportada de cloruro de paladio (II) 2.7 mM ($PdCl_2$, 99.5% pureza, Aldrich) y cloruro de amonio 0.35 M (NH_4Cl , 98% pureza, Alfa Aesar), el cual se recirculó a $8 L h^{-1}$ (N. Wang *et al.*, 2019). Se añadió hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH , 28% w/w, JT Baker) hasta que el pH fue de 8.5. Luego, se aplicó una densidad de corriente de $10 mA cm^{-2}$ por 30 minutos. El electrodo fue removido, enjuagado constantemente con agua desionizada y secado en un desecador al vacío a $25^\circ C$ hasta ser usado. Adicionalmente, la carga de Pd sobre la espuma de níquel se determinó por medio de la cuantificación del Pd remanente en el electrolito luego de la electrodeposición con un espectrómetro TXRF. Para la

cuantificación, se adicionó un estándar interno de Itrio (5 mg L^{-1}) para análisis a nivel de trazas (TraceCERT, 1000 mg L^{-1} de Y en ácido nítrico al 10%) en $995 \mu\text{L}$ de muestra, misma que se analizó en el espectrómetro (S2 PICOFOX, Bruker Nano GmbH). La determinación se llevó a cabo por triplicado para cada electrodo. Se obtuvo una carga de Pd de $0.49 \pm 0.06 \text{ mg por cm}^2$.

Los electrodos Pd/C/NF fueron preparados por medio de un método de recubrimiento por pulverización. Para ello, la mezcla del catalizador (Pd/C) con agua desionizada y ionómero aniónico FAA-3 (la misma empleada en el análisis por RDE) fue cargada en una pistola pulverizadora (Master Airbrush®) conectada a un compresor con un flujo constante de 15 L min^{-1} . La tinta catalítica se aplicó en 4 capas por lado sobre la espuma de níquel limpia, con un patrón tipo serpentín, a una distancia de 7 cm y en un ángulo aproximado de 60° . Para mejorar la reproducibilidad, la espuma se fijó en una repisa impresa en 3D conectada a una línea de vacío que fijó la pieza por succión. Se dejó secar la espuma entre cada capa por 2 horas. Se determinó una carga de Pd de $0.54 \pm 0.12 \text{ mg por cm}^2$ al medir la diferencia de masa a peso constante. En resumen, cuatro electrodos fueron preparados, siendo sólo los casos Ni/NiO/NF Y Pd/NF aquellos considerados como idóneos. La espuma de níquel sólo fue evaluada como blanco, y el electrodo Pd/C/NF se comparó al ser un método comúnmente utilizado. Fotografías de los electrodos preparados se muestran en la **Figura 6.10**.

Con el fin de verificar el ECSA de los electrodos propuestos, se elaboraron versiones análogas en piezas de espuma de níquel de $10 \times 20 \times 1.6 \text{ mm}$. Sólo 1 cm^2 fue expuesto al sellar el resto del electrodo con una mezcla 10:1 de encapsulante de silicona (SYLGARD™ 184, Dow Corning). Adicionalmente, se colocó un alambre de cobre de 10 cm de largo, previamente pulido como colector de corriente, mismo que también fue sellado con el encapsulante para evitar su contacto con el electrolito.

Se efectuaron distintas técnicas para la caracterización fisicoquímica de los materiales, antes y después de la electrólisis. La estructura cristalina fue evaluada por medio de XRD, a través de un difractómetro de rayos X MiniFlex 600 I, Rigaku, en el rango de 20 a $80 2\theta$. La técnica de SEM fue usada para observar las morfologías resultantes de los electrodos y los cortes transversales a través de un microscopio Quanta 650, FEI. Los

cortes transversales fueron efectuados en un sistema de fresado por haz de iones Hitachi IM4000Plus. La técnica EDX fue empleada para obtener mapeos elementales en las imágenes de SEM. Se usó la técnica de XPS para determinar las composiciones químicas en un espectrómetro Kratos AXIS Ultra DLD. El pico de C 1s a 285 eV fue usado para corregir las energías de enlace de los elementos de interés. Los datos de XPS fueron procesados con el software de análisis CasaXPS.



Figura 6.10. Fotografías de los electrodos preparados, comparados (a) antes y (b) después de las corridas de electrólisis efectuadas.



La caracterización electroquímica de los electrodos de 1 cm^2 se llevó a cabo en una celda de tres bocas (Gamry) en una configuración de triple electrodo: el electrodo de espuma de níquel, una barra de grafito y un electrodo de Ag/AgCl como electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia, respectivamente. Para medir la actividad en distintos electrolitos, se llevaron a cabo barridos por voltamperometría cíclica de -0.8 a 1.25 V vs. Ag/AgCl a 10 mV s^{-1} . Se sustrajo la resistencia óhmica por medio de la técnica de la corriente interrumpida. Dos electrolitos se probaron: sulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 99.8\%$ pureza, JT Baker) 0.5 M (electrolito de soporte) y sulfito de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, 94.6\%$ pureza, Alfa Aesar) 50 mM más $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$. Se añadieron sales de fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4, 99.7\%$ pureza y $\text{KH}_2\text{PO}_4, 99.9\%$ pureza, JT Baker) y NH_4OH a ambos electrolitos para controlar el pH con un buffer (pH 8.5, 10 mM). Los electrolitos fueron purgados con Ar de ultra alta pureza por 15 minutos antes de las pruebas. Por otro lado, para medir el ECSA, se empleó el método de la medición de la capacitancia debida a la doble capa (DLC, por sus siglas en inglés). Para ello, se registró el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) por 5 minutos sin agitación, usando como electrolito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$ y el buffer a pH 8.5. Se registraron ocho barridos de voltamperometría cíclica a $\pm 50 \text{ mV}$ alrededor del valor del OCP, en un rango de 200 a 10 mV s^{-1} . Las corrientes anódica y catódica a la mitad de la ventana de barrido (dentro del área no faradaica) fueron promediadas y su diferencia fue graficada contra la velocidad de barrido, de manera que la pendiente de la recta representase el valor de la DLC. Este valor es directamente proporcional al valor del ECSA.

6.6. Pruebas de estabilidad y desempeño del reactor

Para poner a prueba la estabilidad de los electrodos y evaluar el desempeño del sistema propuesto con la celda de flujo fabricada, se llevaron a cabo pruebas de electrólisis por 24 horas a 10 mA cm^{-2} . La **Figura 6.11** muestra un diagrama del sistema de flujo, las condiciones generales y las técnicas analíticas empleadas para monitorear distintos aspectos de relevancia del proceso.

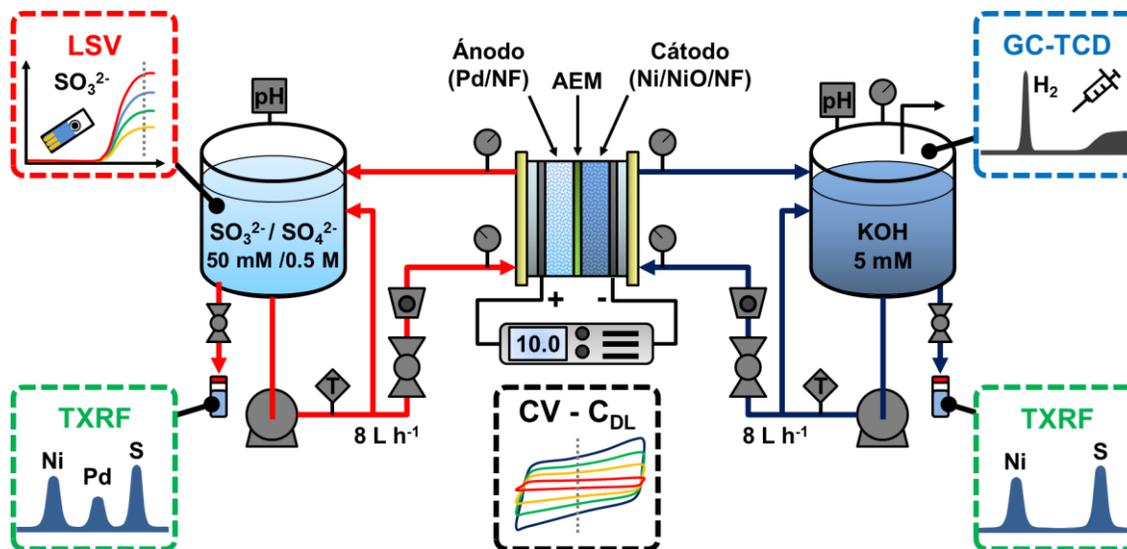


Figura 6.11. Esquema del sistema de la celda de flujo integrado a un conjunto de técnicas de análisis para el monitoreo de las pruebas de electrólisis por 24 horas.

Los electrodos fueron incorporados en cada plato de flujo tal y como se muestra en la **Figura 6.12**. El electrodo Pd/NF fue usado como ánodo, mientras que el Ni/NiO/NF como cátodo. Como catolito, se empleó una solución de hidróxido de potasio (KOH, 0.997 N, JT Baker) con una concentración 5 mM (pH ~12), misma que fue previamente purificada para remover impurezas de hierro tal y como se ha reportado en un trabajo previo (Trotochaud *et al.*, 2014). Como anolito, se empleó una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 50 mM con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5 M como electrolito de soporte a pH 8.5 (ajustado con NH_4OH). Una membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés) del tipo Fumapem FAA-3-50 (espesor de 50 μm , Fumatech) Ambos electrolitos fueron recirculados en sus respectivas secciones por medio del mismo sistema de rotámetros, bombas peristálticas y medidores usados en el análisis de la celda de flujo. Los electrolitos fueron degasificados con Ar antes de efectuar las pruebas.

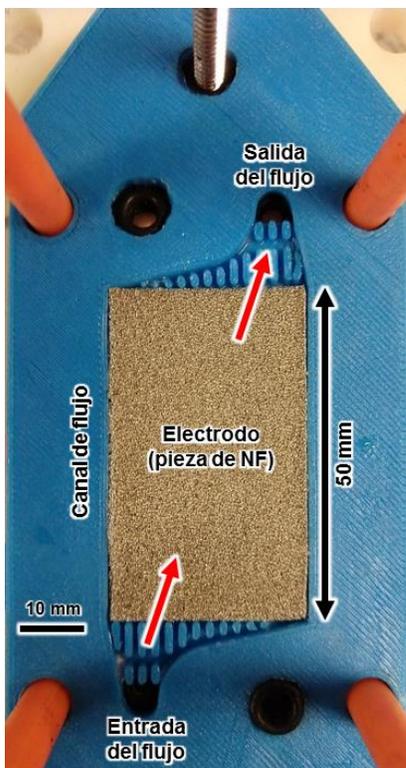


Figura 6.12. Fotografía que muestra un electrodo Ni/NiO/NF en posición dentro del canal de flujo de la celda electroquímica.

Los experimentos fueron realizados en una configuración de triple electrodo con un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La electrólisis se llevó a cabo como una corrida de cronopotenciometría, a una densidad de corriente constante de 10 mA cm^{-2} (área geométrica del electrodo: 15 cm^2) con un potenciostato/galvanostato Interface 1000 (Gamry). Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado. El pH fue monitoreado con electrodos de vidrio en ambas cámaras. Se tomaron muestras del anolito cada dos horas para determinar la concentración del ion sulfito a través de un sensor externo. Para ello, se mezclaron $40 \mu\text{L}$ de muestra con $10 \mu\text{L}$ de KOH 1.0 M (pH 14), se mezclaron y posteriormente se colocaron sobre un electrodo de carbón (DRP-110, DropSens) conectado a un bipotenciostato ($\mu\text{Stat 100}$, DropSens). Se registraron tres barridos de voltamperometría lineal de 0.10 a 0.75 V vs. Ag, y la corriente máxima del tercero fue comparada con una curva de calibración, misma que se muestra en la **Figura 6.13**. La concentración fue estimada tomando en cuenta un factor de dilución 5/4.

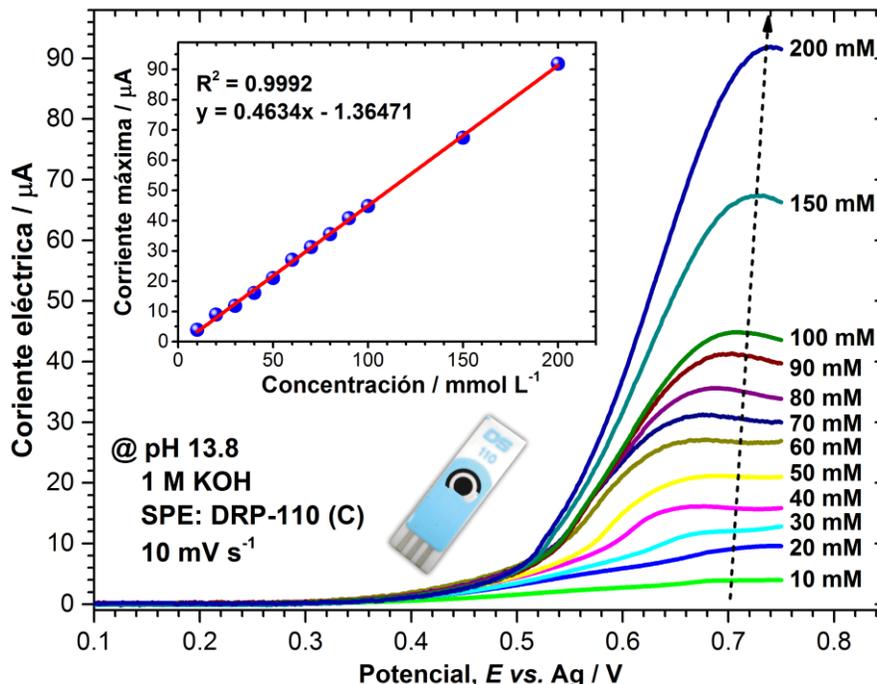


Figura 6.13. Curva de calibración para la determinación de la concentración de ion sulfito en medio alcalino.

La concentración de níquel, azufre y paladio en los electrolitos fue estimada por medio de TXRF, al tomar muestras de 1 mL del electrolito cada 2 horas y cuantificar los elementos a través de la adición del estándar de itrio previamente abordado. A su vez, la producción de hidrógeno en la sección catódica fue monitoreada por medio de cromatografía de gases asistida por un detector de conductividad térmica (GC-TCD, por sus siglas en inglés). Para ello, un volumen de 200 μL fue extraído del espacio de cabeza del contenedor en la sección catódica cada 2 horas con una jeringa (pressure-lok 1 mL RN) e inyectado en un cromatógrafo Clarus 580 con un sistema de columnas HaySep N 80/100 – Carboxen 1000 60/80 (Perkin Elmer®). El porcentaje de hidrógeno en el espacio de cabeza fue estimado al comparar el área debajo de la curva (AUC, por sus siglas en inglés) del pico que apareció al minuto 1.43 contra una curva de calibración a distintos porcentajes de hidrógeno. El procedimiento detallado y los cálculos ya se han descrito previamente (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

Durante el proceso de electrólisis también se llevaron a cabo ciertas mediciones electroquímicas *in situ*. Cuando el electrodo de trabajo fue el ánodo, barridos de

voltamperometría lineal entre 0.0 y 1.3 V vs. Ag/AgCl se llevaron a cabo antes y después de las pruebas, a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Para el cátodo, los barridos se llevaron a cabo de -0.48 a -1.5 V vs. Ag/AgCl. También se midió el ECSA cada 2 horas para conocer su fluctuación con el tiempo por la técnica DLC. Primero, se permitió el flujo del electrolito a 20 L h⁻¹, por 5 minutos para remover burbujas. Luego, se detuvo el flujo y se midió el OCP por 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método DLC y se estimó el ECSA tal y como se describió para los electrodos de 1 cm². Nota: todos los potenciales registrados se convirtieron a la escala del electrodo reversible de hidrógeno (RHE, por sus siglas en inglés) como sigue:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0.059pH) + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (6.36)$$

En donde E_{RHE} es el potencial vs. RHE, $E_{Ag/AgCl}$ es el potencial registrado con el electrodo de Ag/AgCl, pH es el pH del electrolito registrado con el potenciómetro, y $E_{Ag/AgCl}^0$ es el potencial estándar del electrodo de Ag/AgCl (0.199 V para KCl saturado).

Finalmente, se calcularon distintas métricas para evaluar y comparar el desempeño del sistema propuesto. La eficiencia faradaica, dada por la **Ec. 2.18**, fue adaptada a los procesos del ánodo y cátodo como sigue. La **Ec. 6.37** denota el cálculo de la FE para el ánodo (electrólisis de sulfito), mientras que la **Ec. 6.38** representa el cátodo:

$$FE = \frac{(n_0 - n_t) \cdot z \cdot F \cdot (1000)}{j \cdot A \cdot t} (100) \quad (6.37)$$

$$FE = \frac{n_{H_2} \cdot z \cdot F \cdot (1000)}{j \cdot A \cdot t} (100) \quad (6.38)$$

en donde n_0 son los moles iniciales de sulfito, n_t son los moles de sulfito en el tiempo t , y n_{H_2} son los moles de hidrógeno generados cada 2 horas. Para calcular la FE usando la **Ec. 6.38**, t siempre se tomó como 7200 segundos, ya que cada 2 horas que se detenía la electrólisis y se tomaba la muestra, era necesario reiniciar la medición luego de abrir el contenedor. A su vez, el rendimiento espacio-tiempo se calculó con la **Ec. 2.19** y el rendimiento energético con la **Ec. 2.20**. El consumo energético se estimó como el inverso de la **Ec. 2.20**. Cabe mencionar que, en el cálculo de estos últimos, se empleó la FE de la producción de hidrógeno, ya que fue constante.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Cinética de la electrooxidación del ion sulfito sobre paladio

Los resultados de los experimentos llevados a cabo en el electrodo de disco rotatorio, usando paladio sobre carbono como electrocatalizador, se describen a continuación en tres secciones: descripción general de los procesos electródicos a partir de las curvas de polarización registradas, estimación de los parámetros cinéticos y definición de un mecanismo de reacción del ion sulfito en función de la evidencia experimental.

7.1.1. Curvas de polarización y procesos electródicos

Los voltamperogramas cíclicos registrados usando las películas electrocatalíticas de paladio en los dos electrolitos estudiados: $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se muestran en la **Figura 7.1**. Los barridos en la dirección catódica (*i.e.*, corrientes negativas, de derecha a izquierda) sólo muestran picos de reducción entre -0.40 y -0.85 V. De manera particular, el pico alrededor de los -0.55 V (1C) se asocia a la reducción del óxido de paladio (II) (Liang *et al.*, 2009; Modibedi *et al.*, 2015), mientras que el pico 2C se asocia a la adsorción de hidrógeno (Grdeñ *et al.*, 2008). Como se puede notar, no hay alguna otra señal destacable en el rango de potencial estudiado, lo que sugiere que la electrooxidación del ion sulfito es irreversible, tal y como ha sido validado en estudios previos (Lu *et al.*, 1999; Skavås & Hemmingsen, 2007). Por otro lado, los barridos anódicos muestran un pico *ca.* -0.35 V (1A), que se atribuye a la formación del óxido de paladio (II) (a través de la adsorción de iones hidróxido), así como la desorción del hidrógeno (Colón-Mercado & Hobbs, 2007; Liang *et al.*, 2009). Un incremento de corriente posterior es asociado a la electrooxidación del ion sulfito, que inicia *ca.* 0.10 V, alcanzando un máximo alrededor de los 0.75 V (2A). Finalmente, el aumento drástico de la corriente anódica a partir de los 1.0 V se relaciona a la oxidación del agua. Nótese que la forma de los voltamperogramas en ambos electrolitos (y, por ende, a diferente pH) es similar, y la única diferencia destacable es la densidad de corriente generada, particularmente en el pico 2A que corresponde a la electrooxidación del ion sulfito. Esto se atribuye a una mayor concentración de sulfito a pH 8.5 por la especiación.

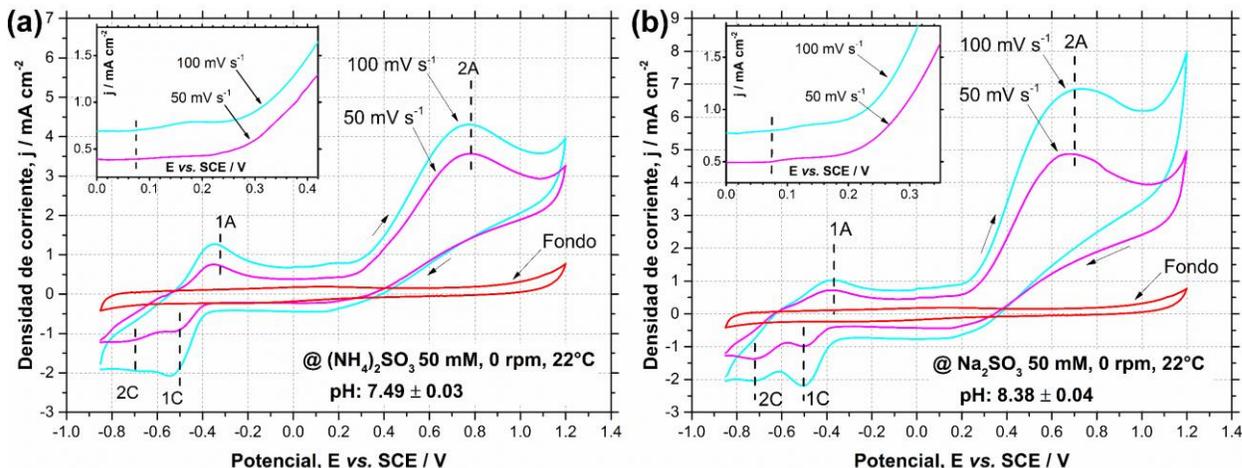


Figura 7.1. Voltamperogramas registrados sobre Pd/GCE en sulfito de (a) amonio y (b) sodio. Los recuadros muestran una ampliación de la región del potencial de inicio.

La **Figura 7.2** muestra el efecto de la velocidad de rotación del RDE, así como la concentración del ion sulfito, sobre los barridos voltamperométricos para ambos electrolitos. Cabe mencionar que sólo se usaron películas electrocatalíticas nuevas en los voltamperogramas a diferentes concentraciones. Adicionalmente, la **Figura 7.3** muestra la curva de polarización del GCE sin electrocatalizador como comparativa.

Como se puede observar, el potencial de inicio de la electrooxidación del ion sulfito se sitúa ca. 0.10 V para ambos casos. Por otro lado, para simplificar la discusión de las **Figuras 7.2a** y **7.2b**, se dividió la curva de polarización en tres secciones en función de la dependencia con la velocidad de rotación (Bard & Faulkner, 2000). Primero, se puede observar una región desde 0.10 hasta 0.40 V que se asocia a un control puramente cinético, en donde la transferencia de carga sobre el electrodo define la velocidad de electrooxidación (**1**). Luego, se tiene una región de control mixto entre los 0.40 y 0.90 V, en la cual la velocidad de electrooxidación depende tanto de la transferencia de carga como de la transferencia de masa hacia el electrodo (**2**). Finalmente, aparece una región limitada por la transferencia de masa entre 0.90 y 1.20 V, en donde la velocidad de electrooxidación sólo dependen en qué tan rápido las especies electroactivas llegan a la superficie del electrodo (**3**). Nótese que, tal y como se puede observar en la **Figura 7.2**, las curvas de polarización correspondientes al sulfito de sodio exhiben las densidades de corriente más altas.

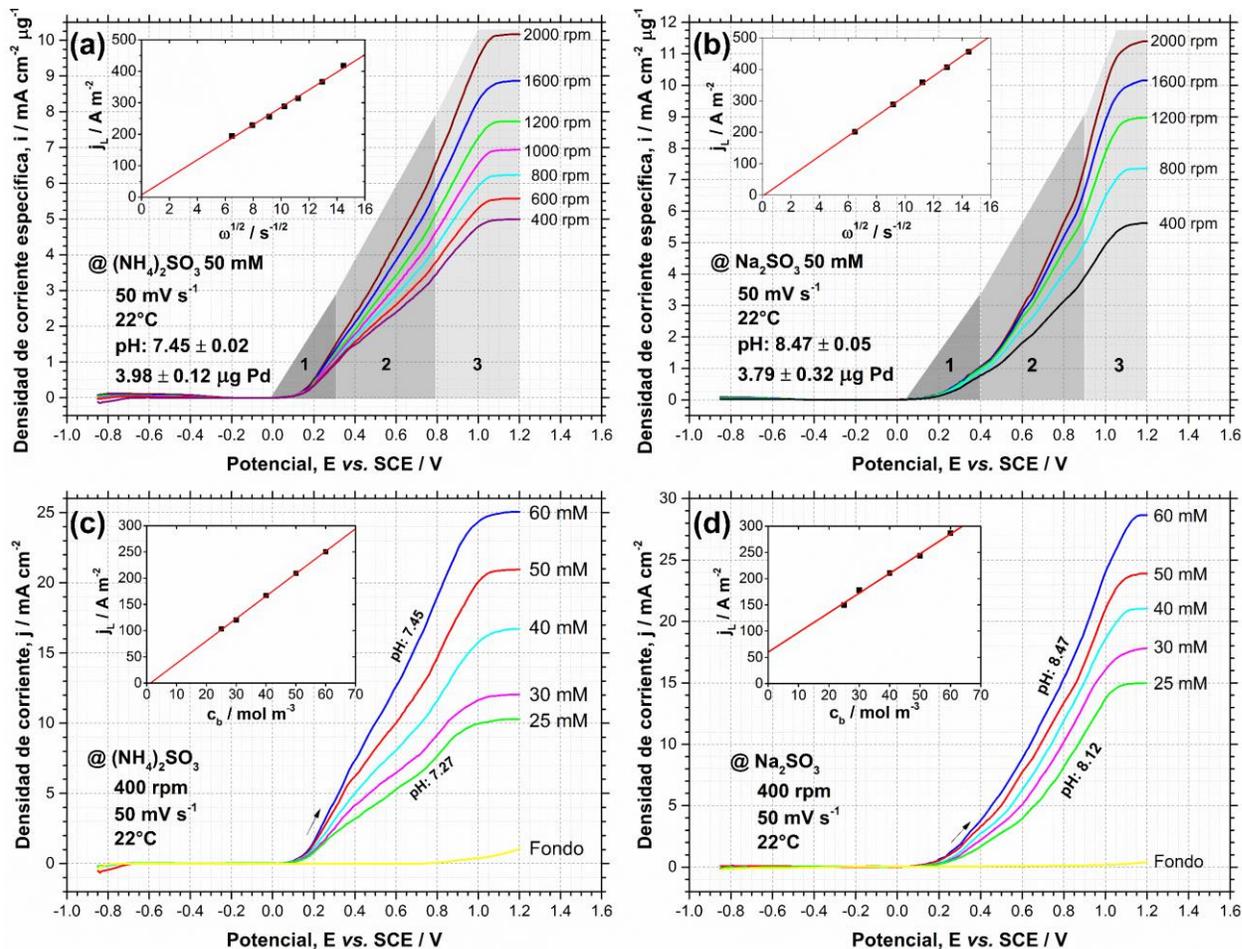


Figura 7.2. Cuvas de polarización de la electrooxidación de sulfito de amonio (izquierda) y sodio (derecha) a diferentes velocidades de rotación (arriba) y concentraciones de sulfito (abajo). Los recuadros muestran la dependencia de la densidad de corriente límite con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación y la concentración de sulfito. Nota: la densidad de corriente de las Figuras 7.2a y 7.2b se expresan en términos de la carga de electrocatalizador.

Respecto a la **Figura 7.3**, se puede observar un comportamiento definido sin picos en los barridos catódicos. En la dirección anódica, el único proceso evidente es la electrooxidación del ion sulfito que inicia a los 0.18 V en ambos electrolitos, esto es, casi 10 mV después del potencial de inicio observado con las películas de Pd/C. De esta forma, se puede verificar que el Pd disminuye el potencial de electrooxidación. Ambos electrolitos muestran un pico de oxidación alrededor de los 0.8 V, en donde el sulfito de sodio presenta una mayor densidad de corriente. Este comportamiento se encuentra acorde a los resultados previamente discutidos de la **Figura 7.2**.

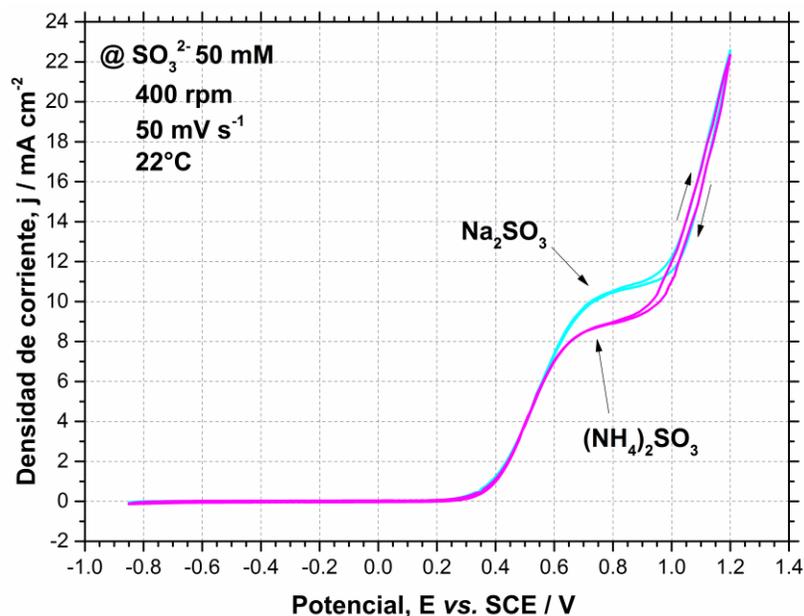


Figura 7.3. Curvas de polarización de la electrooxidación de ion sulfito sobre el electrodo de disco rotatorio sin electrocatalizador.

Por otra parte, se pueden establecer los siguientes puntos sobre los recuadros de las curvas de polarización en la **Figura 7.2**:

- Debido a que la densidad de corriente límite es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular en ambos electrolitos, es posible estimar los coeficientes de difusividad a través de la **Ec. 6.7** (Bard & Faulkner, 2000):
- El desplazamiento del intercepto con el eje y (ca. 9 A m^{-2}) que se observa para el sulfito de amonio (**Figura 7.2a**) es evidencia de un proceso electródico con un fuerte control cinético (Skavas *et al.*, 2006). Al tener un intercepto con el origen, el sulfito de sodio depende únicamente de un proceso de difusión.
- Debido a que la densidad de corriente depende de la concentración del ion sulfito en ambos electrolitos, es evidente que el paso limitante de la velocidad de reacción depende del ion sulfito (Lu *et al.*, 1999).

7.1.2. Parámetros cinéticos de la electrooxidación

Las regiones de control mixto y cinético de la **Figuras 7.2a** y **7.2b** fueron analizadas numéricamente a través de la **Ec. 6.1** para determinar el coeficiente de transferencia de carga anódico. Los ajustes lineales para ambos electrolitos se muestran en la **Figura 7.4**, en donde la pendiente de la recta representa la pendiente de Tafel, ya que el término $j/(1 - j/j_L)$ equivale a la densidad de corriente cinética, j_k . Las pendientes de las rectas y los correspondientes valores del coeficiente β (22°C, $n = 1$) se muestran en la **Tabla 7.1**. Al comparar ambos electrolitos, es evidente que las pendientes a potenciales bajos son similares. Además, alrededor de los 0.28 V, ambas pendientes de Tafel aumentan súbitamente. Este comportamiento es comparable al observado en platino alrededor de los 0.62 V vs. SCE a pH 12 (Skavås & Hemmingsen, 2007).

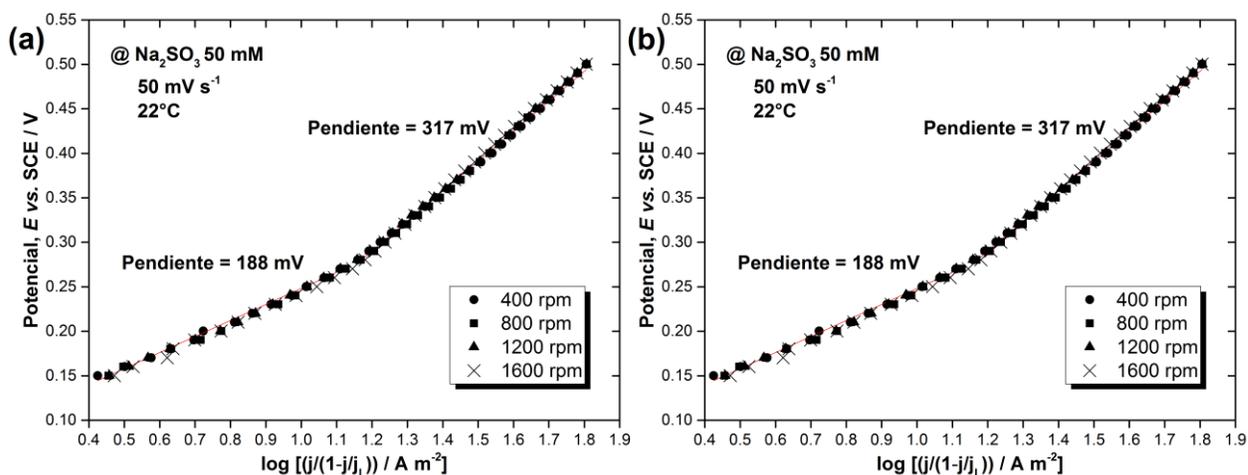


Figura 7.4. Curvas de potencial en función de $\log(j/(1 - j/j_L))$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio.

Tabla 7.1. Pendientes de Tafel y coeficientes de transferencia de carga anódico en distintos rangos de potencial.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Pendiente Tafel (mV)	β	Na_2SO_3	Pendiente Tafel (mV)	β
0.15 - 0.28 V	185.5	0.32	0.15 - 0.27 V	188.1	0.31
0.28 - 0.45 V	352.3	0.18	0.27 - 0.50 V	317.4	0.19

A partir de estos resultados, se pueden destacar los siguientes puntos:

- La electrooxidación de sulfito en ambos electrolitos se encuentra controlada por el mismo proceso de transferencia de carga a bajos potenciales (entre 0.10 y 0.28 V), tal y como lo sugieren los valores similares de β .
- El comportamiento del platino es similar al descrito por el paladio en la **Figura 7.4**, ya que las pendientes de Tafel de la **Tabla 7.1** son similares a las encontradas en Pt (Skavås & Hemmingsen, 2007). Esto sugiere que ambos electrocatalizadores exhiben el mismo mecanismo en el rango de potencial estudiado.
- Una fina diferencia entre los valores de β es evidente en ambos electrolitos a potenciales altos (0.28 - 0.70 V), lo cual dificulta la comparación de mecanismos de reacción. Particularmente, sólo el valor de β para el sulfito de sodio es comparable al valor encontrado previamente para platino (Skavås & Hemmingsen, 2007).

Posteriormente, se determinó el orden electroquímico de reacción en las regiones de control cinético y mixto empleando las **Ecs. 6.3** y **6.6**, respectivamente. La **Figura 7.5** muestra los ajustes numéricos empleando la **Ec. 6.3** en la región de control mixto, mientras que la **Figura 7.6** muestra el caso de la región de control mixto con la **Ec. 6.6**. Las pendientes de los ajustes lineales denotan el orden de reacción. Adicionalmente, los recuadros en la **Figura 7.6** muestran los interceptos de la **Ec. 6.6**, los cuales equivalen al logaritmo de la densidad de corriente cinética y fueron empleados para determinar la pendiente de Tafel al igual que en la **Figura 7.4**.

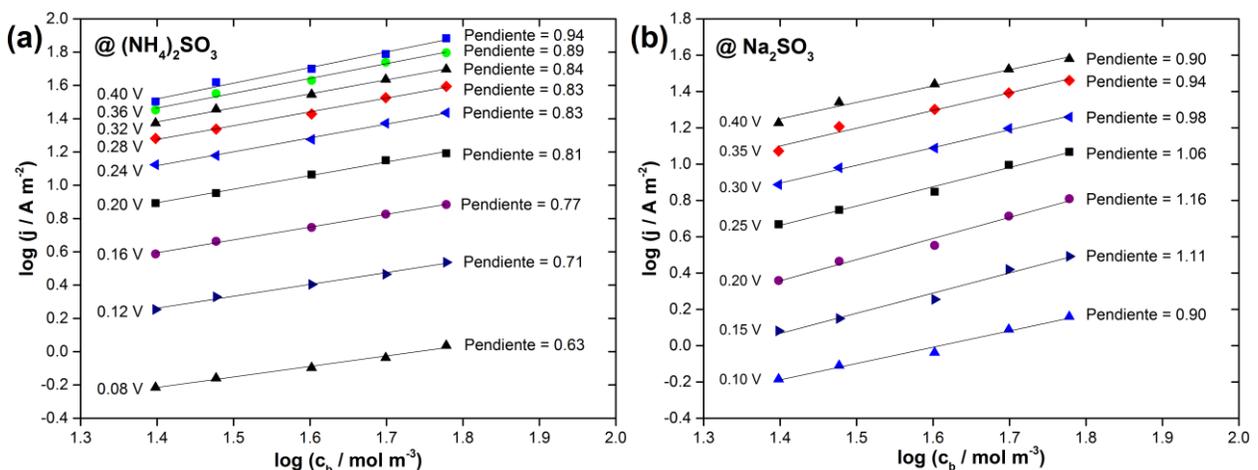


Figura 7.5. Curvas de $\log j$ contra $\log c_b$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio

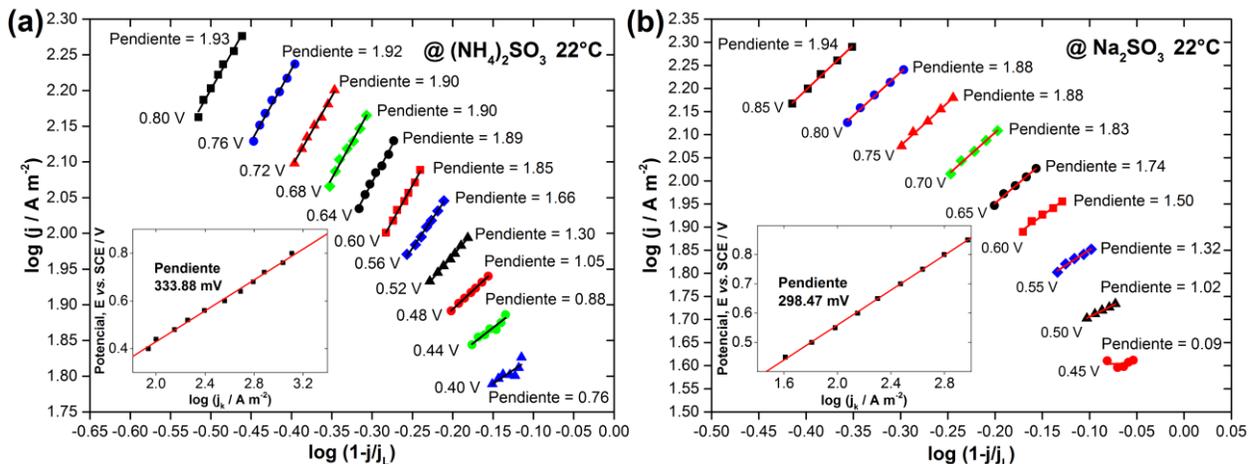


Figura 7.6. Curvas de $\log j$ contra $\log(1 - j/j_L)$ en sulfito de (a) amonio y (b) sodio.

Al comparar ambas regiones de potencial, se puede observar que a potenciales bajos (Figura 7.5) el orden de reacción es prácticamente 1, mientras que a potenciales altos (Figura 7.6) el orden de reacción incrementa progresivamente hasta 1.9 en ambos electrolitos. Dichos ordenes de reacción fraccionarios sugieren que se lleva a cabo un proceso de adsorción del ion sulfito en la superficie del paladio, tal y como se ha descrito previamente en platino (Skavås & Hemmingsen, 2007). Adicionalmente, los valores de β obtenidos en la región mixta (*i.e.*, 0.18 para amonio y 0.20 para sodio) coinciden con los mostrados en la **Tabla 7.1** a potenciales altos.

Posteriormente, se analizó el efecto de la temperatura en la cinética de la electrooxidación del ion sulfito abarcando los siguientes aspectos: potencial de inicio, coeficiente de transferencia de carga anódico, orden de reacción, energías de activación y coeficientes de difusividad. Para el caso del primero, la **Tabla 7.2** muestra los potenciales de inicio registrados a distintas temperaturas en curvas de polarización análogas a las de las **Figuras 7.2a** y **7.2b**. Es evidente que la electrooxidación del ion sulfito comienza a potenciales progresivamente más bajos conforme aumenta la temperatura. Además, la misma tendencia se da en ambos electrolitos. Los potenciales de inicio en la **Tabla 7.2** son menores que los reportados en platino (0.38 V at 22°C) (Skavås & Hemmingsen, 2007) y grafito (de 0.16 hasta 0.04 V en el rango de 25 - 60°C) (Lu *et al.*, 1999). Esto demuestra que el paladio mejora la electrooxidación del ion sulfito en comparación a dichos materiales.

Tabla 7.2. Potenciales de inicio (V vs. SCE) a diferentes temperaturas para ambos electrolitos.

Temperatura (°C)	22	35	40	45	50
(NH ₄) ₂ SO ₃	0.10	0.06	0.05	0.03	0.01
Na ₂ SO ₃	0.11	0.06	0.04	0.03	0.01

La dependencia de β con la temperatura se muestra en la **Tabla 7.3**. Adicionalmente, las **Figuras 7.7** y **7.8** muestran el comportamiento β en las regiones de la primera y segunda pendientes de Tafel, respectivamente. Como se puede observar, el valor de β disminuye conforme aumenta la temperatura en ambos electrolitos, especialmente a bajos potenciales donde β se estabiliza ca. 0.23 a 50°C. En la región de control mixto, la disminución es más fina. De forma específica, β se mantiene prácticamente constante alrededor de 0.19 especialmente en el sulfito de sodio, mientras que el sulfito de amonio exhibe un descenso notable hasta $\beta = 0.16$. Esto sugiere que la temperatura modificó el mecanismo de reacción sólo a potenciales bajos, donde el cambio es remarcable para ambos electrolitos.

Tabla 7.3. Coeficientes de transferencia de carga anódico a diferentes temperaturas.

(NH ₄) ₂ SO ₃	22°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Región de control cinético	0.32	0.26	0.25	0.24	0.24
Región de control mixto	0.18	0.17	0.16	0.16	0.16
Na ₂ SO ₃	22°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Región de control cinético	0.31	0.26	0.25	0.24	0.24
Región de control mixto	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18

Respecto a los órdenes de reacción, su dependencia con la temperatura y el potencial se muestra en la **Figura 7.9**. Los órdenes de reacción fraccionarios aumentan en el rango de 1 a 2 conforme aumenta el potencial, tal y como se mostró en la **Figura 7.6**. Nótese que el orden de reacción aumenta súbitamente entre los 0.50 y 0.60 V para el sulfito de amonio, y se estabiliza posteriormente. En sulfito de sodio, el orden de reacción aumenta progresivamente hasta que se estabiliza ca. 0.75 V. Adicionalmente, las barras de error de la **Figura 7.9** (área sombreada) sugieren que el orden de reacción es independiente de la temperatura, ya que la variación es constante aun cuando varía la temperatura.

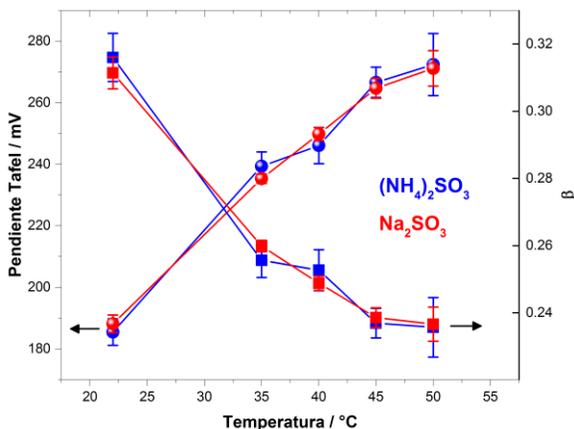


Figura 7.7. Dependencia de las pendientes de Tafel y β con la temperatura en la región de potencial bajo (0.10 a 0.28 V) para sulfito de amonio y sodio. Nota: las barras de error muestran la variación debido a las distintas velocidades de rotación.

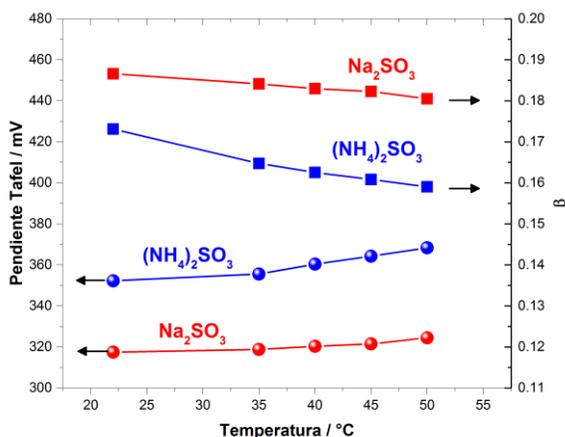


Figura 7.8. Dependencia de las pendientes de Tafel y β con la temperatura en la región de potencial alto (0.40 to 0.80 V) para sulfito de amonio y sodio.

El ajuste numérico de la **Ec. 6.8** para el cálculo de la energía de activación convencional, Ω , a diferentes potenciales se muestra en las **Figuras 7.10a** y **7.10b**. En tales figuras, los recuadros muestran cómo varía la energía de activación convencional con el potencial. A su vez, las **Figuras 7.10c** y **7.10d** muestran las gráficas de la densidad de corriente límite contra la raíz cuadrada de la velocidad angular, las cuales se usaron para determinar los coeficientes de difusividad a través de la ecuación de Levich (**Ec. 7.1**). Los recuadros en dichas figuras muestran la variación del coeficiente de difusividad

con la temperatura, así como el ajuste lineal de la **Ec. 6.9** para determinar la energía de activación relacionada la difusión, Z_D , que se obtiene como la pendiente de la recta.

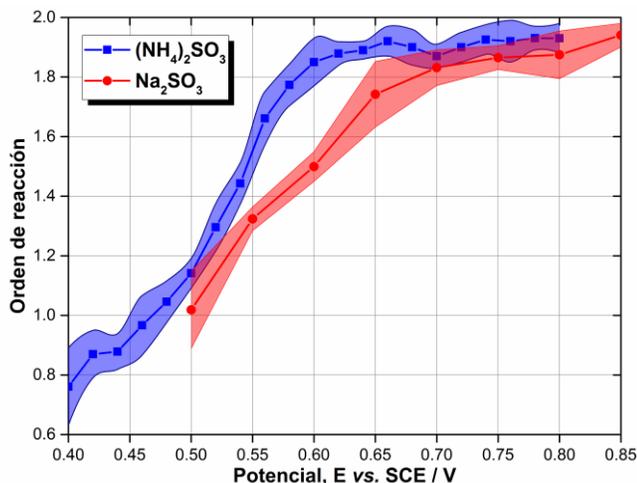


Figura 7.9. Órdenes de reacción en función del potencial para ambos electrolitos.

El área sombreada muestran la variación debido a la temperatura.

Los valores de la energía de activación convencional concuerdan con los reportados previamente para grafito ($85 - 45 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Lu *et al.*, 1999). A partir de los recuadros, nótese que el valor de Ω disminuye rápidamente a bajos potenciales para ambos electrolitos. Luego, hay un cambio de la pendiente de tales tendencias alrededor de los 0.40 V. Posteriormente, dos escenarios son evidentes arriba de los 0.40 V: mientras que en el sulfito de sodio ocurre un aumento lineal, en sulfito de amonio la variación es más errática. Por ello, puede verse que, para el caso del sulfito de sodio, el cambio de las tendencias en la energía de activación concuerda con las tendencias del coeficiente β . Esto evidencia de nueva cuenta el cambio en el mecanismo de reacción alrededor de los 0.40 V. Por otro lado, aunque un comportamiento similar podría asociarse para el caso del sulfito de amonio de igual manera, la tendencia errática limita el uso de los datos cinéticos para predecir un mecanismo de reacción confiable. Aun así, tales evidencias sugieren un cambio en el mecanismo de reacción, que es más evidente en el sulfito de sodio (pH 8.5) y concuerda con estudios previos (Lu *et al.*, 1999).

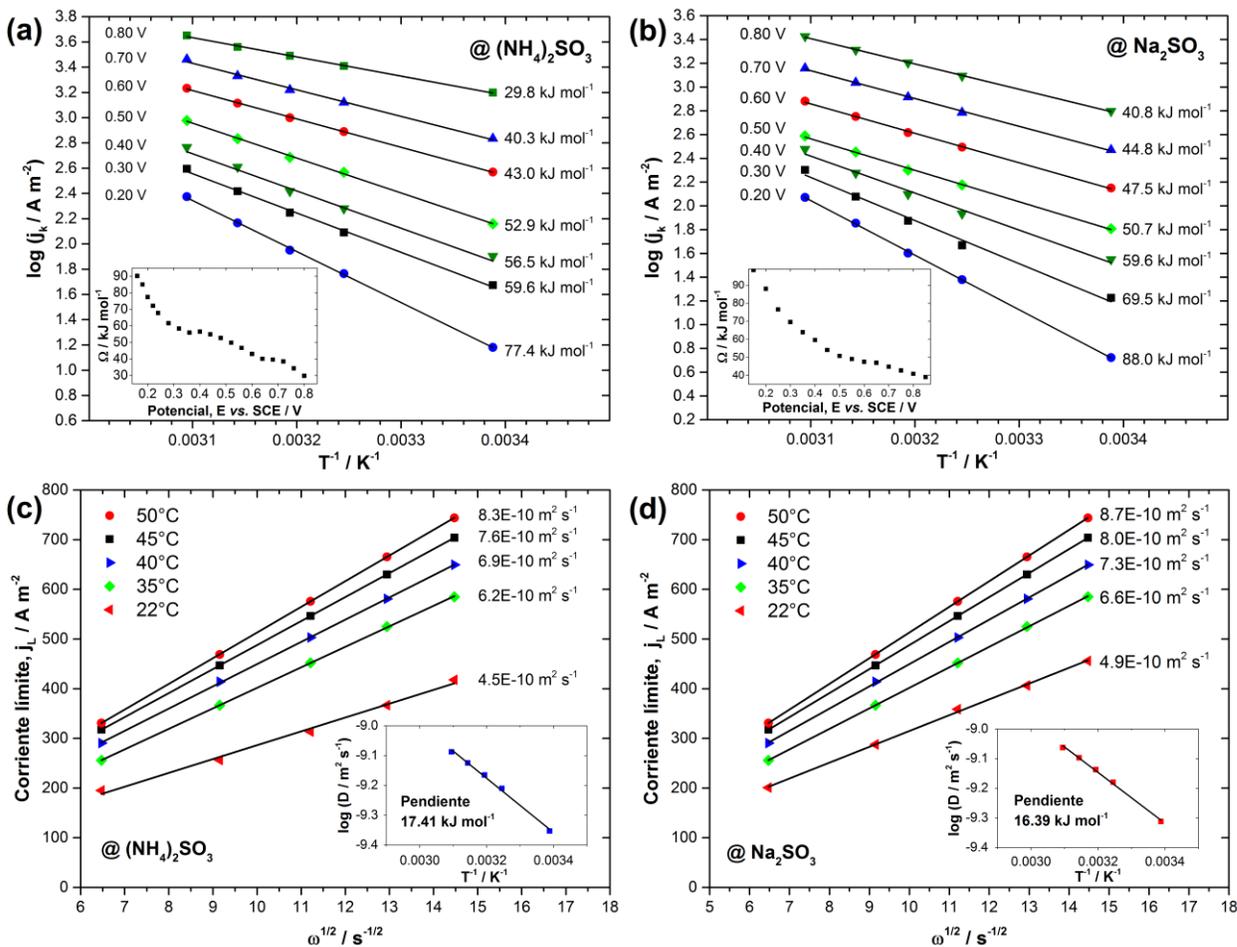


Figura 7.10. Curvas de $\log(j_k)$ en función de T^{-1} a diferentes potenciales (arriba) y j_L contra $\omega^{1/2}$ a diferentes temperaturas (abajo) en sulfito de amonio (izquierda) y sodio (derecha).

Por otro lado, ambos electrolitos exhiben procesos de difusión similares, lo cual muestra que no hay una notable diferencia de transferencia de masa. Los coeficientes de difusividad coinciden con los reportados en la literatura: $6 - 12 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para grafito (Hunger & Lapique, 1991; Lu *et al.*, 1999) y $7.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en oro (Zelinsky, 2015). Las pequeñas diferencias pueden ser atribuidas a cambios locales de pH en la capa de difusión entre los distintos estudios, ya que no se emplearon métodos de control de pH en éstos (Diaz & Botte, 2015). Finalmente, las energías de activación para la difusión se encuentran alrededor de los 18 kJ mol^{-1} , que de hecho es el valor reportado por Lu *et al.* (Lu *et al.*, 1999). Por ende, es evidente que los procesos difusionales no tienen una fuerte dependencia con los electrolitos ni con el pH, y pueden considerarse como análogos (Bell *et al.*, 2018; Zelinsky, 2015, 2016; Zelinsky & Pirogov, 2017).

7.1.3. Mecanismo de electrooxidación del ion sulfito

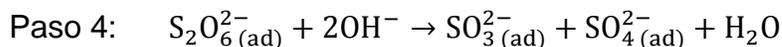
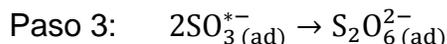
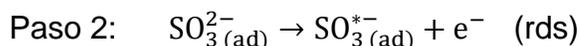
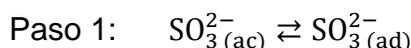
De acuerdo con los resultados del análisis cinético en la sección previa, los siguientes puntos son resumidos para sustentar un mecanismo de reacción válido para la electrooxidación del ion sulfito:

- Los cambios en los coeficientes de transferencia de carga y energía de activación convencional entre 0.30 y 0.40 V sugieren un cambio en el proceso electródico que se lleva a cabo para ambos electrolitos.
- Ambos electrolitos presentan el mismo mecanismo a potenciales bajos aun cuando poseen diferentes valores de pH. Además, el aumento de temperatura afecta ambos sistemas de la misma manera.
- Debido a la gran similitud entre parámetros cinéticos, el mecanismo para sulfito de sodio es análogo con el reportado para platino (Skavås & Hemmingsen, 2007). No obstante, este no es el caso para sulfito de amonio a potenciales altos.
- A potenciales altos, el mecanismo de reacción no es afectado por la temperatura. Para el caso del sulfito de amonio, las variaciones de β no proveen suficiente evidencia de un mecanismo diferente.

Con el fin de encontrar un mecanismo de reacción válido, se probaron las diferentes rutas en la **Figura 2.4** y se evaluaron por medio de la aproximación de múltiples pasos. Adicionalmente, se tomaron en cuenta ciertas suposiciones prácticas. Reacciones químicas en condiciones extremadamente ácidas no fueron consideradas. Por lo tanto, se descartó la presencia de SO₂ en el sistema. También se omitió la oxidación del ion bisulfito, así como la ruptura homolítica del ion ditionato (Haynes, 2017; Lente & Fábíán, 2004). Se determinó que los iones hidróxido y los protones no están involucrados en el paso limitante de la reacción debido a que existe un control de pH con el amortiguador de fosfatos. Aunado a esto, estudios previos sugieren que tales iones no participan en el rds (Lu *et al.*, 1999; Skavås & Hemmingsen, 2007). Por lo tanto, las expresiones de velocidad de reacción no deben depender de la concentración de tales iones. Finalmente, el rds debe ser un paso electroquímico y no un paso de adsorción puro o equilibrio en fase acuosa, ya que el rds no está en equilibrio.

Nótese que, en la **Figura 2.4**, todas las rutas dentro del diagrama finalizan con la obtención de ion sulfato como producto general de la reacción. Los pasos de disociación y adsorción son considerados ya que algunas rutas de reacción pueden incluirlos bajo ciertas condiciones. Cabe mencionar que todas las rutas siempre llevan a las reacciones globales mostradas en las **Ecs. 2.4 y 2.6**, sin importar qué dirección se tome.

A continuación, se describe la validación del mecanismo de reacción que coincide con la evidencia experimental de los análisis cinéticos a potenciales bajos. Dicho mecanismo consiste en la siguiente ruta de reacción:



A partir de tales pasos de reacción, se definen las expresiones de velocidad en función de la molecularidad (en donde θ_s representa la fracción de superficie libre, y $f = F/RT$):

$$r_1 = k_1 c_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})} \theta_s ; \quad r_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})} \quad (7.1)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} \exp(\beta f E) ; \quad r_{-2} = k_{-2} \theta_{\text{SO}_3^{*-}(\text{ad})} \exp[-\alpha f E] \quad (7.2)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{\text{SO}_3^{*-}(\text{ac})}^2 ; \quad r_{-3} = k_{-3} \theta_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ac})} \quad (7.3)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})} c_{\text{OH}^-}^2 ; \quad r_{-4} = k_{-4} \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} \theta_{\text{SO}_4^{2-}(\text{ad})} \quad (7.4)$$

En las expresiones de velocidad de reacción se puede ver lo siguiente: (1) sólo el paso 2 es electroquímico, (2) la **Ec. 7.4** es una expresión de velocidad que depende los iones hidróxido, (3) el paso 3 es de segundo orden respecto a la fracción de superficie cubierta del radical sulfito. Por ende, sólo el paso 2 cumple con los requisitos de ser el paso limitante de la velocidad, lo que hace que $k_{-2} = 0$ y la reacción en sentido opuesto r_{-2} se cancela. De esta forma, el balance general de masa para las especies involucradas queda de la siguiente manera (en donde $R_i = dc_i/dt$):

$$R_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})} = r_4 + r_{-1} - r_1 \quad (7.5)$$



$$R_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} = r_1 - r_{-1} - r_2 \quad (7.6)$$

$$R_{\text{SO}_3^{*-}(\text{ad})} = r_2 + 2r_{-3} - r_3 \quad (7.7)$$

$$R_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})} = r_3 - 2r_{-3} - r_4 \quad (7.8)$$

$$R_{\text{SO}_4^{2-}(\text{ad})} = r_4 \quad (7.9)$$

A partir de aquí el sistema de ecuaciones puede resolverse de manera simultánea, o emplear la aproximación SSA para resolver cada expresión de velocidad. De esta manera la **Ec. 7.8**, al no ser el rds, tiene un balance igual a 0 por lo que:

$$R_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})} = r_3 - 2r_{-3} - r_4 = 0 \quad (7.10)$$

Se sustituyen las **Ecs. 7.3** y **7.4** en la **Ec. 7.10**, y de esa forma se despeja $\theta_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})}$:

$$\theta_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})} = \frac{k_3 \theta_{\text{SO}_3^{*-}(\text{ad})}^2}{k_4 c_{\text{OH}^-}^2 + 2k_{-3}} \quad (7.11)$$

Ahora se tiene la fracción cubierta del radical sulfito como incógnita, por lo que se puede usar la **Ec. 7.7** y sustituir las **Ecs. 7.2** y **7.3** para despejarla:

$$\theta_{\text{SO}_3^{*-}(\text{ad})} = \frac{\sqrt{k_2 k_3 k_4 \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} \exp(\beta f E) (k_4 c_{\text{OH}^-}^2 + 2k_{-3})}}{k_3 k_4 c_{\text{OH}^-}} \quad (7.12)$$

Finalmente, ya que se quiere validar que la velocidad de producción de ion sulfato depende del ion sulfito, se sustituye la **Ec. 7.4** en la **Ec. 7.9**, y posteriormente las incógnitas previamente despejadas (**Ecs. 7.11** y **7.12**):

$$R_{\text{SO}_4^{2-}(\text{ad})} = k_4 \theta_{\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{ad})} c_{\text{OH}^-}^2 \quad (7.13)$$

$$R_{\text{SO}_4^{2-}(\text{ad})} = k_2 \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} \exp(\beta f E) \quad (7.14)$$

La **Ec. 7.13** es la expresión de velocidad en términos de la fracción cubierta de sulfito. Puede notarse que: (1) es un paso electroquímico, (2) el orden de reacción es 1, (3) aparece el coeficiente de transferencia anódica. De esta forma, tal expresión concuerda con los datos experimentales a bajos potenciales. Cabe mencionar que el resto de las

rutas posibles en la **Figura 2.4** fueron evaluadas por el mismo procedimiento, y ninguna otra presentó las tres características antes descritas en su totalidad.

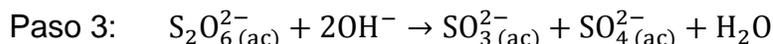
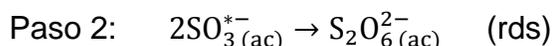
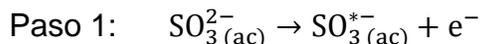
En términos de densidad de corriente, la siguiente expresión representa los términos cinéticos en conjunto para la electrooxidación de ion sulfito a potenciales bajos:

$$j = \frac{nF k_s^0 \theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})} \exp\left[-\frac{\beta nF(E - E^0)}{RT}\right]}{1 + \frac{k_s^0 \exp\left[-\frac{\beta nF(E - E^0)}{RT}\right]}{k_m}}; \quad k_m = J_D \exp\left[-\frac{Z_D}{RT}\right] \quad (7.15)$$

$$k_s^0 = k^0 \exp\left[-\frac{\beta nFE^0}{RT}\right]$$

en donde k_s^0 representa la constante de reacción heterogénea, k_m el coeficiente de transferencia de masa, E^0 el potencial estándar y $\theta_{\text{SO}_3^{2-}(\text{ad})}$ la fracción cubierta de sulfito.

Por otro lado, el comportamiento a potenciales altos se asocia a un proceso de electrooxidación directa del ion sulfito sin adsorción, debido a los valores de β de 0.22 asociados a mecanismos de oxidación directa (Lu *et al.*, 1999; Skavås & Hemmingsen, 2007). Ya que los valores mostrados en las **Tablas 7.1** y **7.3** son comparables, se sugiere que las altas temperaturas y potenciales mayores a 0.40 V promueven la desorción del ion sulfito. Por ello, se propone un mecanismo análogo sin adsorción a altos potenciales:



En este caso, se considera que el paso 2 es el rds. Luego de validar el mecanismo por medio de la teoría de múltiples pasos, la expresión general de la velocidad resulta en:

$$R_{\text{SO}_4^{2-}(\text{ad})} = k_2 C_{\text{SO}_3^{2-}}^2 \exp(\beta f E) \quad (7.16)$$

De igual manera, dicha expresión sólo depende del ion sulfito, es de segundo orden y es un paso electroquímico sin adsorción.

Adicionalmente, resulta importante discutir la presencia del ion ditionato. El rol de ditionato en los mecanismos se sugiere debido a que se ha confirmado que existe una gran prevalencia de ion ditionato en procesos de oxidación de S(IV) a pH 7 (Glasstone &



Hickling, 1933). Además, una ruta de múltiples pasos es probable ya que las pendientes de Tafel de la **Tabla 7.1** son lo suficientemente grandes para ser asociadas a mecanismos de reacción con pasos lentos y al agotamiento de sitios activos en el electrocatalizador (O'Brien *et al.*, 2010). Además, como ya se sugirió previamente, el desplazamiento del intercepto en la **Figura 7.2a** explica una limitante cinética. Entonces, es probable que el ion ditionato ocupe sitios activos y haga lento el rds, especialmente a potenciales altos en donde es el producto directo. Su presencia también puede explicar el comportamiento errático observado en el sulfito de amonio (pH 7.5), en donde se podría esperar un aumento del ion ditionato. Sin embargo, es necesario llevar a cabo estudios posteriores por metodologías que validen la presencia de dicha especie en el proceso de electrooxidación, tales como técnicas espectro electroquímicas *in situ*.

7.2. Fabricación del reactor electroquímico de platos paralelos

7.2.1. Estabilidad química de los materiales impresos

La estabilidad química en términos de la diferencia de masa para los materiales de impresión 3D (ABS e INOVA-1800) luego de una exposición prolongada se muestra en la **Figura 7.11**. Adicionalmente, el **Apéndice VI** muestra un condensado de las dimensiones y masas de los materiales de impresión 3D expuestos las sustancias.

Ambos materiales exhibieron una estabilidad química satisfactoria en la mayoría de las sustancias químicas, con tendencias de compatibilidad similares. Las piezas expuestas a ácidos diluidos y bases exhibieron buena estabilidad aun luego de una semana de exposición. Por otro lado, ambos materiales no fueron compatibles con solventes orgánicos puros (*i.e.*, acetona, metanol y acetato de etilo) ni ácidos concentrados (*i.e.*, ácidos acético, nítrico y sulfúrico). Nótese que en algunos casos la estabilidad química disminuyó luego de imprimir las piezas, esto es, que el filamento base presentó una mejor estabilidad en comparación a la pieza impresa, lo cual se atribuye a la degradación térmica de los polímeros durante la fusión del filamento. Adicionalmente, destacó la excelente estabilidad química de los materiales hacia todos los electrolitos (*i.e.*, sales), mismos que son de gran relevancia para diferentes aplicaciones electroquímicas, principalmente como electrolitos de soporte (*e.g.* KCl, KOH, NaOH, CuSO₄ and Na₂SO₄). Aunado a esto, los componentes impresos del reactor mostraron una adecuada estabilidad durante todas las pruebas efectuadas. En consecuencia, dichos resultados sugieren que los materiales de impresión 3D usados en este trabajo pueden ser empleados de manera satisfactoria en dispositivos electroquímicos para aplicaciones similares.

Es importante mencionar que estos resultados son de gran relevancia para el prototipado de dispositivos electroquímicos, así como el escalamiento de ciertos aparatos, ya que se garantiza que los materiales serán funcionales en aplicaciones robustas (Hu & Jiang, 2017). Esto abre la puerta de la impresión 3D a nuevas áreas como celdas de combustible y electrolizadores (Ambrosi & Pumera, 2018). A su vez, se requieren futuros estudios sobre materiales especializados para resistir medios más agresivos en aplicaciones como baterías de flujo y electro síntesis (Chisholm *et al.*, 2014).

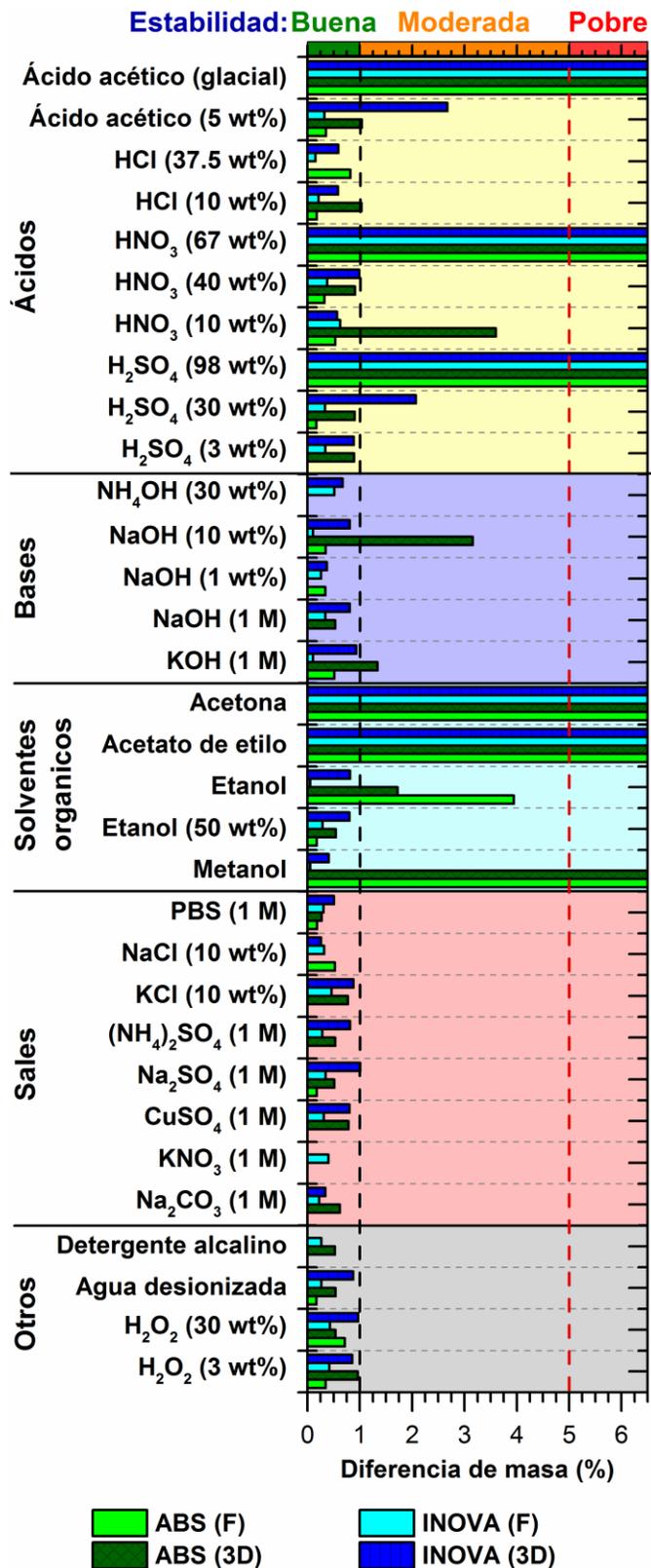


Figura 7.11. Compatibilidad química de los materiales de impresión 3D hacia diferentes sustancias en forma de filamentos (F) y piezas impresas (3D).

7.3. Caracterización hidrodinámica y de transferencia de masa del reactor

7.3.1. Estudios CFD

Los análisis CFD fueron empleados para evaluar de forma preliminar los diferentes diseños de los distribuidores de flujo y detectar perturbaciones en los patrones de flujo. La **Figura 7.12** muestra los contornos de velocidad de flujo para las configuraciones evaluadas; se incluye la configuración CPM-T2 como comparación. A su vez, la **Figura 7.13** incluye las líneas de corriente del flujo, mientras que la **Figura 7.14** muestra las velocidades de flujo para la configuración CPM a diferentes caudales simulados. Finalmente, la **Figura 7.15** muestra planos equidistantes de corte transversal en los canales de flujo de las distintas configuraciones.

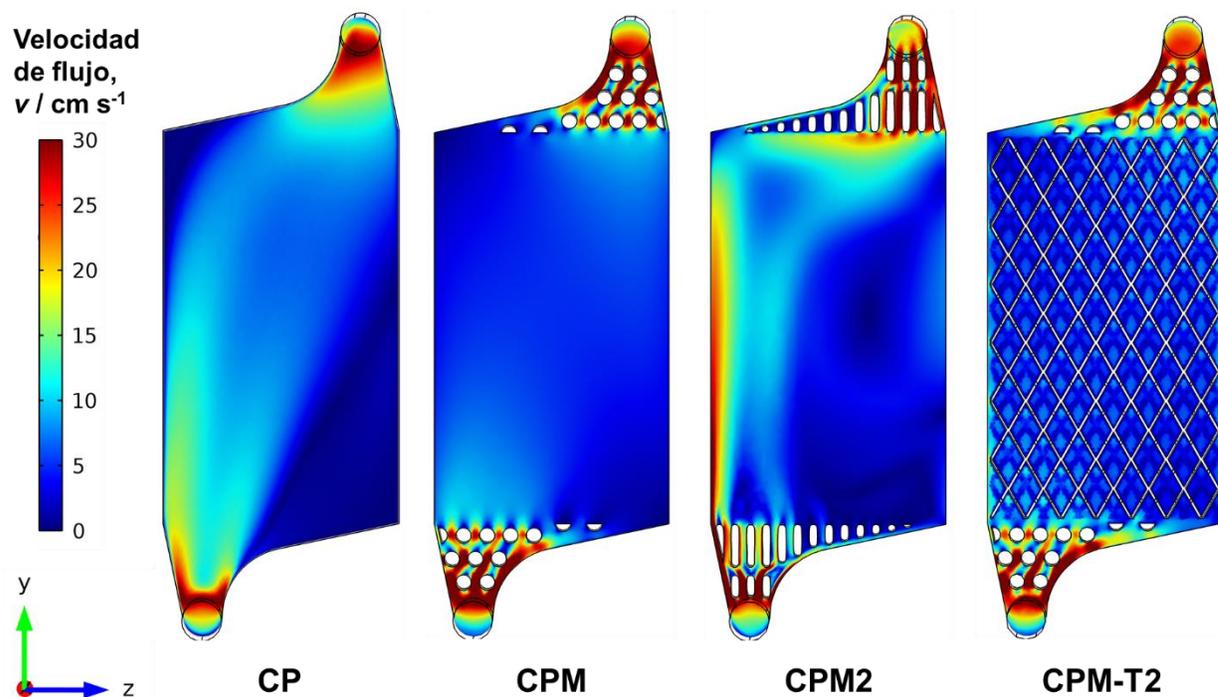


Figura 7.12. Contornos de la velocidad de flujo para distintas configuraciones.

Flujo simulado: 15 L h⁻¹.

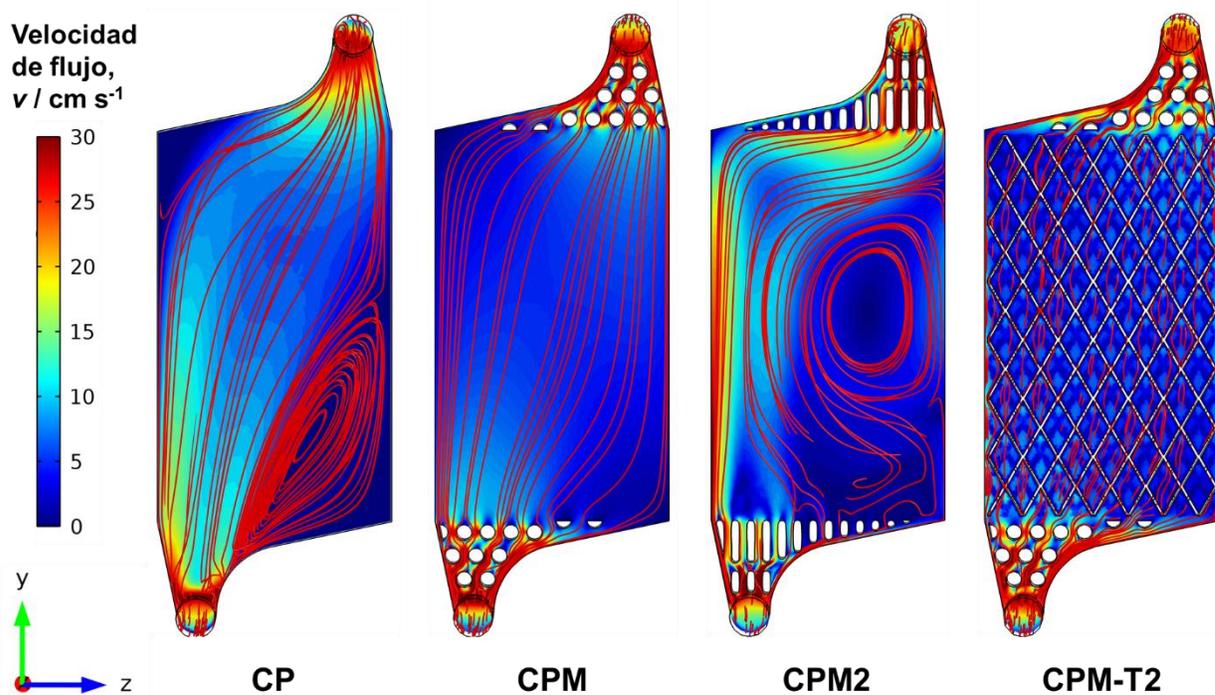


Figura 7.13. Contornos de velocidad y corrientes de flujo. Flujo simulado: 15 L h⁻¹.

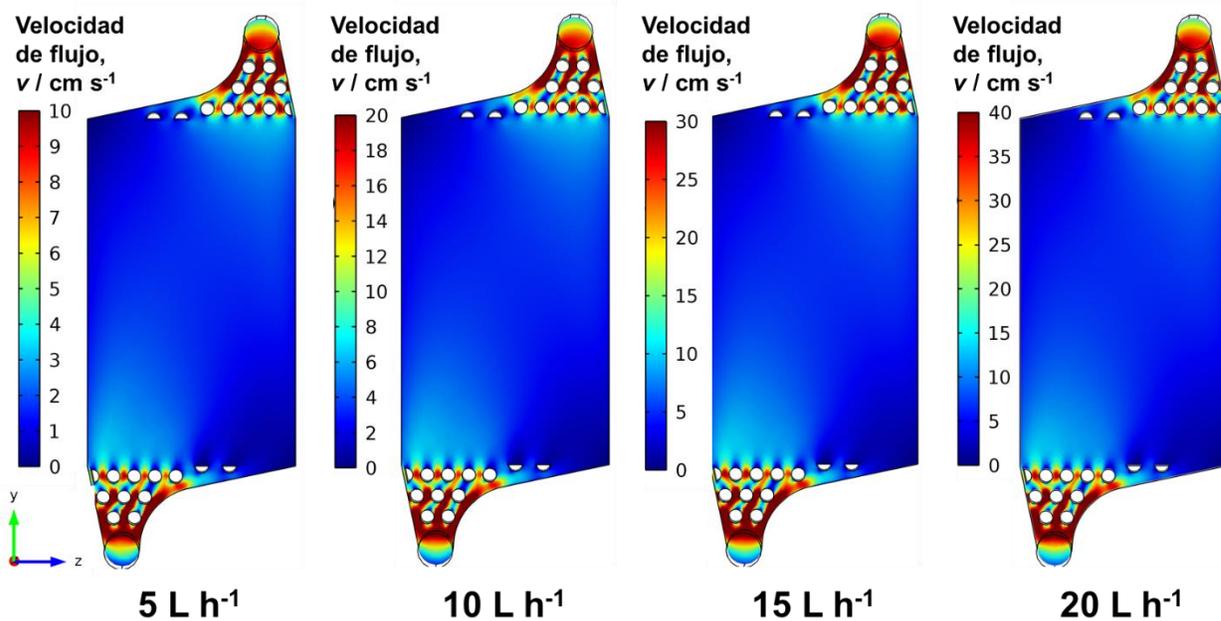


Figura 7.14. Contornos de velocidad de flujo para la configuración CPM a diferentes caudales.

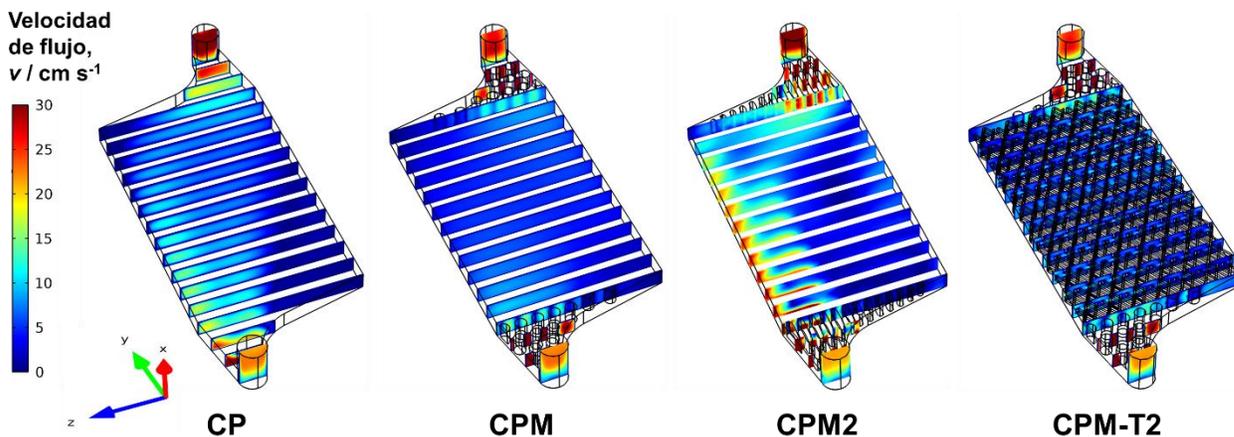


Figura 7.15. Contornos de velocidad en planos de corte transversal. Flujo simulado: 15 L h⁻¹.

Al observar las **Figuras 7.12 y 7.13**, es evidente que las configuraciones CP, CPM y CPM2 generan diferentes distribuciones de velocidad y corrientes de flujo. De todas éstas, la configuración CPM mostró la distribución de velocidad más uniforme a lo largo del canal de flujo en el rango de 5 a 8 cm s⁻¹, así como zonas de alta velocidad en la entrada y salida del canal. Dicho comportamiento se mantuvo en todos los caudales estudiados, tal y como se puede observar en la **Figura 7.14**. Por otro lado, las configuraciones CP y CPM2 exhibieron un aumento dramático de la velocidad en el rango de 0 a 30 cm s⁻¹. Nótese que los distribuidores de flujo en las configuraciones CPM y CPM2 redujeron el estancamiento del fluido en las esquina inferior-derecha y superior-izquierda del canal de flujo como se buscaba. Sin embargo, para el caso de la configuración CPM2, una zona estrecha y elongada de alta velocidad en la pared izquierda del canal es evidente, que progresivamente tiende a desaparecer hacia el centro. Este comportamiento se debe a una corriente de chorro que es producida por la geometría del distribuidor de flujo que genera una alta presión en la entrada. Las simulaciones también muestran la formación de un vórtice cerca del centro del canal, tal y como se puede evidenciar en la **Figura 7.13** con las corrientes de flujo. A su vez, la configuración CP tampoco exhibió una distribución de velocidades satisfactoria, debido a la evidente aparición de una corriente de chorro a la izquierda, así como zonas de estancamiento en las esquinas inferior-derecha y superior-izquierda, lo cual se puede interpretar como volumen muerto en la celda. Finalmente, la **Figura 7.15** muestra como la distribución de velocidades en los cortes transversales es aparentemente simétrica en

todas las configuraciones, lo cual indica que al tener el canal de flujo en posición vertical se evita una dirección preferente del flujo hacia una de las paredes del plano zy .

Las corrientes de chorro observadas en las configuraciones CP y CPM2 son desfavorables para la operación del reactor. En el reactor tipo prensa FM01-LC se han reportado corrientes de chorro que inducen altas velocidades en ciertas zonas del reactor, lo cual puede ocasionar que el desempeño no sea homogéneo aun cuando se usen distribuidores de flujo (Vázquez *et al.*, 2010). Tal y como sucede con la configuración CPM2, la modificación en la entrada no es efectiva, por lo que se debe prestar especial atención a este detalle a la hora de diseñar celdas de flujo. Esto demuestra que la geometría del distribuidor de flujo es esencial para alcanzar una transferencia de masa lo más uniforme posible (Á. Frías-Ferrer *et al.*, 2008; A. Frías-Ferrer *et al.*, 2005).

Por otro lado, el flujo más uniforme de la configuración CPM se debe a que la geometría del distribuidor disipa las corrientes de chorro en la entrada y salida del canal de flujo. Esto se asocia a los cilindros alternados del distribuidor, que hacen que el fluido tenga más obstáculos y en consecuencia se divida aún más la corriente. Con ello, un flujo más uniforme permite obtener una transferencia de masa homogénea a lo largo del canal de flujo, y con ello, un mejor desempeño del reactor. Por ello, este distribuidor de flujo fue usado en el resto de las configuraciones con promotores de flujo y espuma de níquel.

7.3.2. Visualización de flujo

La visualización experimental de los patrones de flujo se llevó a cabo de manera complementaria al análisis CFD. La **Figura 7.16** muestra fotogramas instantáneos de las grabaciones, justo dos segundos luego de que se inyectó el volumen de colorante en la entrada del reactor. Como se puede observar, los patrones de flujo son comparables a los encontrados en los análisis CFD. Particularmente, las corrientes de chorro por el lado izquierdo en las configuraciones CPM y CPM2 presentaron un comportamiento similar, mientras que las zonas de estancamiento aparecieron en las mismas regiones del canal de flujo. El estancamiento fue evidente en tales configuraciones especialmente del lado derecho del canal. Por otra parte, la configuración CPM exhibió una evacuación más uniforme del colorante, cubriendo enteramente el canal de flujo.

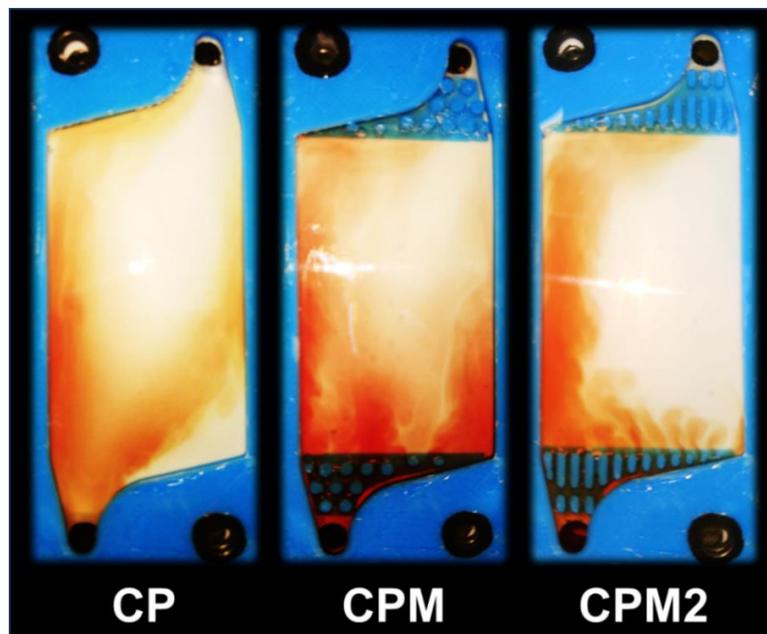


Figura 7.16. Visualización de la distribución del flujo en diferentes configuraciones.
Flujo experimental: 15 L h⁻¹.

Distribuciones de flujo asimétricas como las observadas en las configuraciones CPM y CPM2 han sido reportadas en celdas electroquímicas comerciales de geometría similar, como la ElectroSynCell[®] (Bengoa *et al.*, 1997) y el reactor Asahi[™] (López-García *et al.*, 2013). En general, el flujo no se encuentra completamente desarrollado a la entrada del canal de flujo, y la uniformidad es parcialmente alcanzada a cierta distancia de la entrada. Por ello, distintos reactores se basan en canales de flujo alargados para alcanzar a desarrollar el flujo y disminuir el efecto de las entradas (López-García *et al.*, 2013).

Por otro lado, la **Figura 7.17** muestra la visualización experimental del flujo con las configuraciones basadas en promotores de flujo y espuma de níquel. Esta última presentó la distribución de flujo más homogénea que se asemeja a un comportamiento de flujo tipo pistón. Por su parte, la configuración CPM-T3 mostró una evidente dispersión cerca de la salida del canal, y las configuraciones CPM-T2 y CPM-T1 presentaron una mayor coloración lejos del centro del canal. Aun así, la distribución del colorante es más uniforme en comparación con las configuraciones CP y CPM2, ya que el promotor de turbulencia aumenta el número de obstáculos para la corriente de fluido, por lo que tiene que dividirse aún más en comparación al distribuidor de flujo por sí solo (Bengoa *et al.*, 2000). Sin

embargo, es difícil llevar a cabo una discusión de tales configuraciones al contar sólo con experimentos del tipo cualitativo. Por ello, es necesario complementar los resultados de visualización y CFD con técnicas que permitan definir la dispersión del flujo de forma cuantitativa (Bengoia *et al.*, 1997).

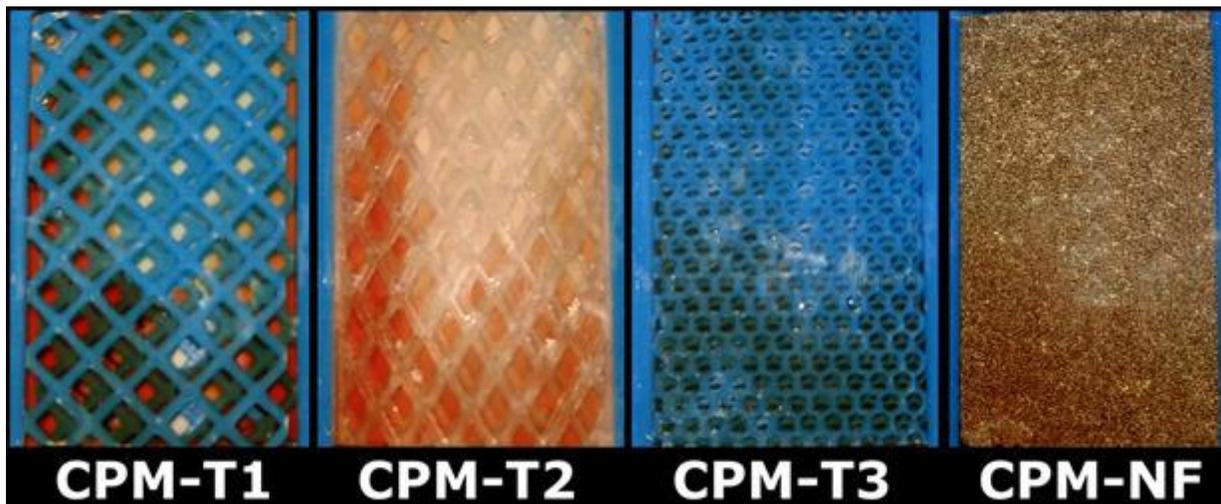


Figura 7.17. Visualización de la distribución del flujo en diferentes promotores.

Flujo experimental: 15 L h^{-1} .

7.3.3. Análisis RTD

La dispersión axial del canal de flujo (*i.e.*, a lo largo del canal) fue evaluada por medio de un análisis RTD para proveer una comparación cuantitativa de las diferentes configuraciones del reactor. La **Figura 7.18** muestra los resultados de dicho análisis, en donde se muestran curvas representativas de la concentración normalizada contra el tiempo normalizado, los coeficientes de dispersión axial y los números de Péclet obtenidos. Adicionalmente, la **Tabla 7.4** muestra los valores numéricos asociados, tales como el tiempo de residencia, el tiempo de máxima concentración y el cociente adimensional de retención. Cabe mencionar que el error calculado con la **Ec. 6.25** fue menor al 5% para todos los ajustes no lineales de la **Ec. 6.24** a las curvas de RTD.

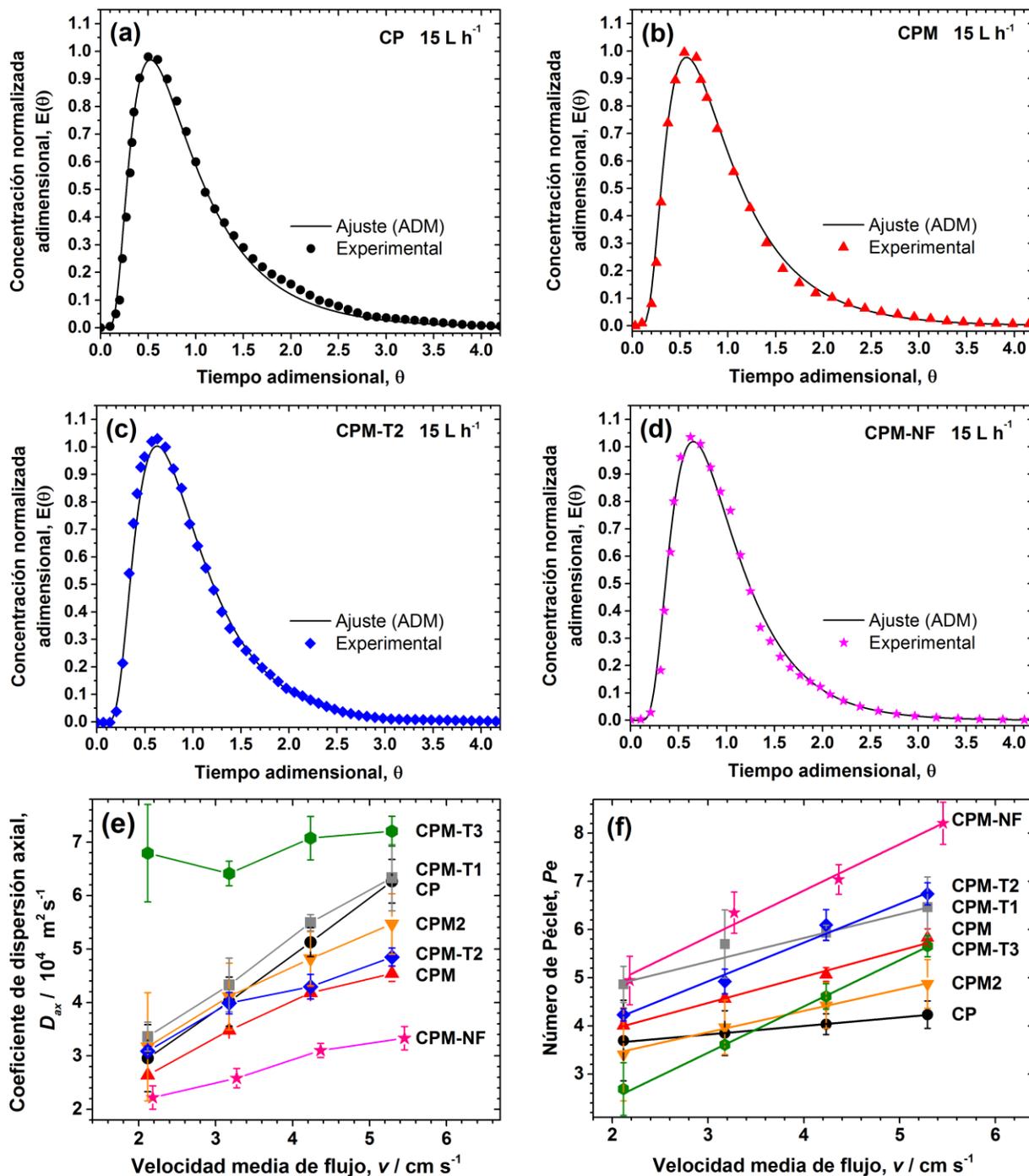


Figura 7.18. Resultados del análisis de la dispersión axial y RTD en diferentes canales de flujo: curvas RTD para (a) canal vacío, (b) distribuidor de flujo alternado, (c) promotor de turbulencia T2, (d) electrodo 3D de espuma de níquel; (e) coeficientes de dispersión axial y (f) números de Péclet para todas las configuraciones. Nota: los puntos experimentales en las curvas RTD no consideran barras de error.

Tabla 7.4. Valores experimentales tiempo de residencia y cocientes de retención.

Configuración	Flujo (L h ⁻¹)	v (cm s ⁻¹)	τ (s)	t _p (s)	φ	Pe	D _{ax} (10 ⁴ m ² s ⁻¹)
CP	8	2.116	9.96	3.90	0.39	3.69	2.96
	12	3.175	6.30	2.65	0.42	3.99	4.02
	16	4.233	4.79	2.50	0.52	4.13	5.13
	20	5.291	4.95	2.80	0.57	4.23	6.27
CPM	8	2.116	6.69	3.30	0.49	4.01	2.64
	12	3.175	4.97	3.10	0.62	4.56	3.48
	16	4.233	3.51	2.20	0.63	5.07	4.18
	20	5.291	4.36	2.60	0.60	5.83	4.54
CPM2	8	2.116	4.11	2.59	0.63	3.54	3.17
	12	3.175	3.30	1.83	0.56	3.92	4.11
	16	4.233	2.78	1.56	0.56	4.42	4.82
	20	5.291	3.60	1.78	0.49	4.87	5.47
CPM-T1	8	2.116	5.11	2.68	0.52	4.86	3.36
	12	3.175	4.16	2.37	0.57	5.70	4.3
	16	4.233	2.07	1.26	0.61	5.93	5.49
	20	5.291	2.15	1.31	0.61	6.47	6.33
CPM-T2	8	2.116	5.92	2.86	0.48	4.23	3.09
	12	3.175	5.23	2.55	0.49	4.92	3.99
	16	4.233	2.23	1.34	0.60	6.10	4.29
	20	5.291	2.24	1.59	0.71	6.74	4.85
CPM-T3	8	2.116	9.10	3.10	0.34	2.47	6.79
	12	3.175	5.55	2.70	0.49	3.81	6.41
	16	4.233	4.52	2.10	0.46	4.61	7.08
	20	5.291	4.50	2.40	0.53	5.66	7.20
CPM-NF	8	2.116	5.65	3.50	0.62	4.94	2.22
	12	3.175	3.23	2.80	0.87	6.35	2.58
	16	4.233	2.84	2.45	0.86	7.04	3.10
	20	5.291	2.29	2.14	0.94	8.21	3.33

Los valores de Pe en la **Figura 7.18** aumentan con la velocidad lineal media del fluido, a la vez que los coeficientes de dispersión axial disminuyen. Esto indica que, a mayores caudales, la dispersión del trazador a lo largo del canal de flujo es menor. Sin embargo, nótese que la tendencia lineal ajustada para cada caso no es la misma para todas las configuraciones. De forma particular, la configuración CPM-NF exhibió una pendiente muy pronunciada (0.96 unidades de Pe por cm s^{-1}), así como los menores coeficientes de dispersión axial, lo cual sugiere un comportamiento de flujo tipo pistón. Tales resultados concuerdan con lo reportado en estudios previos con espumas de níquel en la configuración tipo filtro prensa, en donde tal material exhibió de igual forma un comportamiento de flujo pistón con baja dispersión axial en rangos similares (Montillet *et al.*, 1993).

Por otro lado, las configuraciones CPM y CPM-T1 exhibieron pendientes similares (0.52), por lo que es evidente que el distribuidor de flujo alternado ayudó a reducir en cierto grado la dispersión axial, al tener un comportamiento similar al del promotor T1. A su vez, el aumento de la configuración CPM-T2 fue más notorio (0.82), siendo éste el más alto entre los promotores de flujo. Las pendientes de Pe en las configuraciones CP (0.16) Y CPM2 (0.42) denotan una disminución de la dispersión axial con el caudal que no es muy efectivo, y que concuerda con los resultados previamente discutidos en los análisis CFD y de visualización experimental. Finalmente, la configuración CPM-T3 mostró los coeficientes de dispersión axial más altos, lo que sugiere que la geometría del promotor de turbulencia T3 no es favorable, ya que generó una gran dispersión axial en comparación al resto de las configuraciones (Trinidad *et al.*, 2006). Nótese que, aunque su pendiente fue la más pronunciada (0.98), los valores de Pe siguen siendo muy bajos en el rango de caudales estudiados. Finalmente, los comportamientos entre los tipos de configuraciones siguieron patrones similares a los encontrados en canales vacíos (0.07), promotores de turbulencias de PTFE (0.15) y electrodos 3D a partir de carbón vítreo reticulado (RVC) de 100 ppi (0.70) en el rango de 10 a 20 cm s^{-1} por Trinidad y colaboradores (Trinidad *et al.*, 2006). Esto sugiere que los electrodos 3D son aquellos con pendientes más pronunciadas y menor dispersión axial, lo cual confiere ventajas especiales a la hora de operar reactores electroquímicos en configuraciones de platos paralelos.

Finalmente, los tiempos de residencia y cocientes adimensionales de retención concuerdan con los comportamientos descritos anteriormente. Las configuraciones CP y CPM-T3 exhibieron los tiempos de residencia más largos y cocientes de retención por debajo de 0.5, lo cual es evidencia de zonas de estancamiento y una alta dispersión (Rivera *et al.*, 2010). Por otro lado, las configuraciones CPM-T1, CPMT2 y CPM-NF exhibieron tiempos de residencia más cortos y cocientes de retención por encima de 0.5. Particularmente, destacan los valores de φ para la espuma de níquel, que se acercan a 1.0, reafirmando nuevamente su adecuada dispersión axial. Para el caso de los distribuidores de flujo, las configuraciones CPM y CPM2 exhibieron tiempos de residencia y cocientes de retención cercanos a 0.6, aunque con una tendencia inversa con la velocidad del fluido para el distribuidor M2. Con ello, puede verse que la configuración CPM exhibe una dispersión aceptable en comparación al canal vacío y al promotor T3.

7.3.4. Caída de presión

La diferencia de presión entre la entrada y la salida del reactor electroquímico usando diferentes configuraciones se muestra en la **Figura 7.19**. Posteriormente, se llevó a cabo un ajuste de las curvas de presión en función del número de Reynolds a través de la correlación empírica de caída de presión dada por la **Ec. 7.17**:

$$\Delta p = aRe^b \quad (7.17)$$

en donde Δp es la caída de presión, mientras que a y b son coeficientes relacionados a la geometría e hidrodinámica, respectivamente (Sandoval *et al.*, 2016). Tales coeficientes, obtenidos luego del ajuste numérico, se muestran en la **Tabla 7.5**.

Al observar la **Figura 7.19** es evidente que la caída de presión aumenta con el número de Reynolds, pero en diferente proporción según la configuración del canal de flujo. La configuración CP exhibió las menores caídas de presión, lo cual se asocia a la ausencia de obstáculos adicionales en el trayecto dentro del reactor. Es evidente que la adición de los distribuidores de flujo y los promotores de turbulencia causaron un aumento remarcable de la caída de presión. Los comportamientos de estos últimos fueron similares entre sí. Por otro lado, la configuración CPM-NF exhibió las mayores caídas de

presión, comportamiento que se atribuye a la matriz porosa que ofrece la espuma de níquel. Estos valores son de gran importancia a la hora de seleccionar unidades de bombeo, si es que se busca escalar a números de Reynolds mayores.

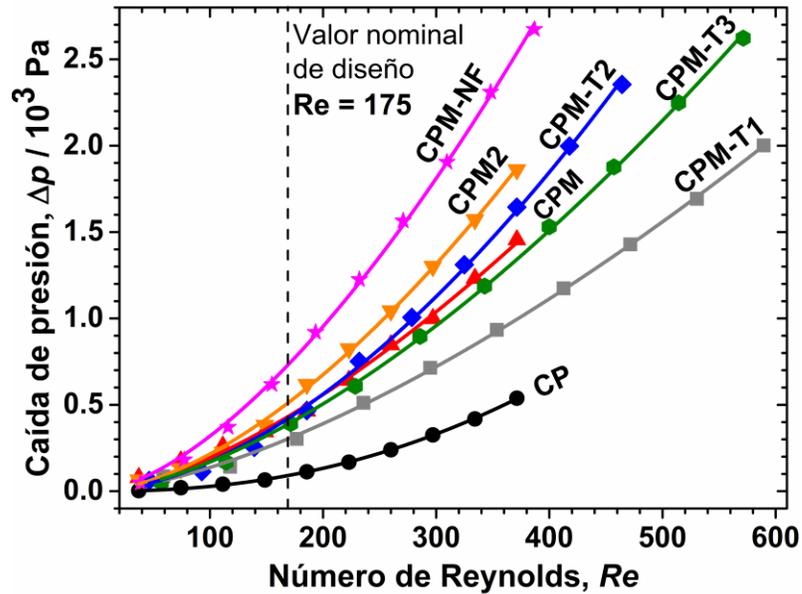


Figura 7.19. Caída de presión en función del número de Reynolds a diferentes configuraciones. Rango de flujo: 2 a 20 L h⁻¹.

Tabla 7.5. Coeficientes de la correlación de la caída de presión (Ec. 7.17) y caídas de presión en el punto nominal de diseño para diferentes configuraciones de canales.

Configuración	a (10 ² Pa)	b	Δp a Re = 175 (Pa)
CP	0.128	2.19	99.4
CPM	72.73	1.26	458.3
CPM2	20.73	1.53	544.2
CPM-T1	18.33	1.45	321.7
CPM-T2	7.17	1.69	449.5
CPM-T3	5.27	1.71	411.3
CPM-NF	9.11	1.74	776.7



Para los casos en que $Re < 200$, todas las caídas de presión se encuentran por debajo de los valores reportados en un reactor electroquímico de tres celdas apiladas sin obstáculos (Sandoval *et al.*, 2016). Bajo tal comparativa, puede establecerse que la operación del reactor electroquímico alrededor del valor nominal de diseño exhibe caídas de presión satisfactorias para todas las configuraciones, tomando en cuenta el uso de promotores y/o electrodos tridimensionales que mejoran el desempeño operacional. Sin embargo, para $Re > 200$, la caída de presión es significativamente mayor, tal y como lo indican los coeficientes de la **Tabla 7.5**. La dependencia no lineal de la caída de presión en función de Re está dada por el parámetro b , y disminuye en el siguiente orden de las configuraciones: CP, CPM-NF, CDM-T3, CPM-T2, CPM2, CPM-T1 y CPM. Por otro lado, el parámetro a determina la proporcionalidad directa entre Re y el término Δp , y su valor depende de la geometría del canal (Sandoval *et al.*, 2016). De esta forma, las configuraciones con notable no linealidad y grandes valores del parámetro a generan mayores caídas de presión conforme Re aumenta, lo cual es el caso de la configuración CPM-NF. Adicionalmente, los valores del parámetro b en la **Tabla 7.5** son comparables a los encontrados para el reactor FM01-LC, mientras que las tendencias de la caída de presión en las configuraciones CPM-T1, T2 y T3 son similares a los reportados en promotores de flujo del tipo red en el mismo reactor (Brown *et al.*, 1993).

Es evidente que la configuración CPM es aquella más simple que posee una hidrodinámica eficiente, ya que posee una distribución del flujo satisfactoria con caídas de presión moderadas. Las configuraciones con promotores de turbulencia mejoran la hidrodinámica, pero poseen caídas de presión moderadas-altas. Finalmente, la configuración CPM-NF requiere de un gasto energético superior en términos de bombeo, el cual aumenta progresivamente con el caudal, especialmente por arriba de $Re = 200$. Esto no es necesariamente una desventaja, ya que es necesario conocer la eficiencia y transferencia de masa de la espuma de níquel como electrodo tridimensional. Aun así, es necesario considerar esta característica para definir aplicaciones de prototipado y escalamiento a distintos caudales.

7.3.5. Caracterización de la transferencia de masa

La determinación de los coeficientes de transferencia de masa, a través de la reducción catódica del ion ferricianuro, fue usada para estudiar la transferencia de masa de las diferentes configuraciones. Debido a su hidrodinámica insatisfactoria, las configuraciones CP y CPM2 no fueron incluidas, y sólo la configuración CPM fue usada como referencia para las comparaciones. Los resultados de dicho análisis se muestran en la **Figura 7.20**, mientras que la **Tabla 7.6** muestra los valores para los parámetros a y b de las correlaciones adimensionales para el número de Sherwood (**Ecs. 6.29** y **6.34**).

Los barridos catódicos generados por las curvas de LSV en la **Figura 7.20a** muestran el comportamiento típico de la reducción del ion ferricianuro, en donde la corriente límite se alcanza como una meseta y define la región controlada por la transferencia de masa (Szánto *et al.*, 2008). A su vez, los cronoamperogramas -0.4 V vs. Ag/AgCl exhiben corrientes límites que sólo cambian con el caudal. Debido a que las corrientes límite a partir de ambas técnicas fueron comparables en magnitud, los valores registrados fueron promediados y usados para la determinación del coeficiente de transferencia de masa.

Primeramente, la configuración CPM-NF exhibió una remarcable diferencia en la magnitud de las corrientes límite, que se atribuye al aumento del área electroquímicamente activa (Montillet *et al.*, 1993). Esto concuerda con la mejora notable evidenciada por el factor de realce, γ , y el ajuste lineal de la correlación de ***Sh*** en las **Figuras 7.20e** y **7.20f**, respectivamente. A su vez, el valor del coeficiente ***b*** en la **Tabla 7.6** también denota una fuerte dependencia de la transferencia de masa con el flujo del fluido (Á. Frías-Ferrer *et al.*, 2008). El valor del coeficiente de transferencia de masa volumétrico para la configuración CPM-NF se encontró en el rango de 0.17 a 0.58 s⁻¹ tal y como se puede observar en la **Figura 7.20d**. Este rango para la espuma de níquel denota un desempeño superior al mostrado por otras configuraciones reportadas, como mallas metálicas y electrodos de RVC de 100 ppi, y es similar al de la lana de alambre acero (Walsh, 1993). Aunado a esto, la espuma de níquel exhibió coeficientes volumétricos de transferencia de masa mayores a los reportados en un electrodo de acero inoxidable y níquel elaborado por impresión 3D por Arenas y colaboradores (L. F. Arenas *et al.*, 2017a).

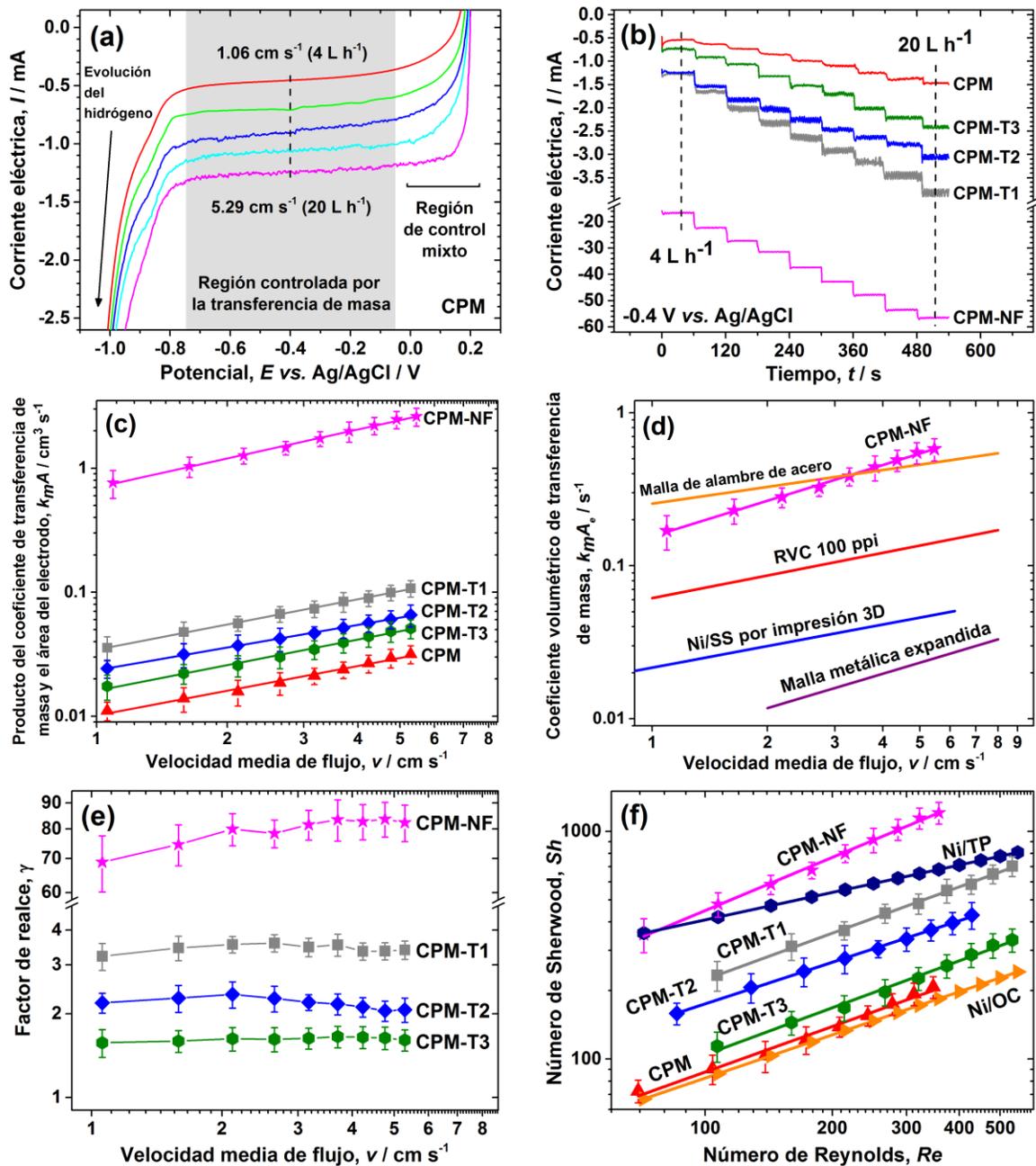


Figura 7.20. Resultados de los estudios de transferencia de masa en el reactor electroquímico: (a) curvas LSV de la reducción de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en la configuración CPM, (b) cronoamperogramas a diferentes caudales, (c) gráfico log-log del producto del coeficiente de transferencia de masa y el área del electrodo vs. la velocidad del fluido, (d) coeficiente volumétrico de transferencia de masa en función de la velocidad del fluido para la configuración CPM-NF con datos comparativos (Recio *et al.*, 2013; Walsh, 1993), (e) factor de realce en función de la velocidad de flujo, (f) gráfico log-log de la correlación de Sherwood con datos comparativos (Carlsson *et al.*, 1983): plato de níquel en un canal vacío (Ni/OP) y con promotor de turbulencia (Ni/TP).

Tabla 7.6. Coeficientes de las correlaciones adimensionales de *Sh*.

Configuración	a	b	Referencia
Electrodo de níquel en un canal vacío	0.39	0.63	(Carlsson <i>et al.</i> , 1983)
Electrodo de níquel con un promotor de turbulencia	5.57	0.40	(Carlsson <i>et al.</i> , 1983)
Electrodo de níquel en el reactor FM01-LC en un canal vacío	0.22	0.71	(Brown <i>et al.</i> , 1993)
Electrodo de níquel en el reactor FM01-LC con promotor de turbulencia	0.74	0.62	(Brown <i>et al.</i> , 1993)
Electrodo de níquel en un plato de flujo por impresión 3D	1.22	0.65	(Ponce De Leon <i>et al.</i> , 2014)
CPM (canal vacío con distribuidor alternado)	0.72	0.66	Este trabajo
CPM-T1 (promotor de turbulencia tipo cuadrado)	1.74	0.68	Este trabajo
CPM-T2 (promotor de turbulencia tipo rombo)	1.88	0.61	Este trabajo
CPM-T3 (promotor de turbulencia tipo hexagonal)	0.78	0.69	Este trabajo
CPM-NF (electrodo 3D de níquel)	1.11	0.78	Este trabajo

Cabe mencionar que este excelente desempeño demostrado por la espuma de níquel es de gran interés para diversas áreas en electroquímica, principalmente para la electrólisis del agua empleando electrocatalizadores soportados en espuma de níquel. Dicho material se ha convertido en un excelente soporte para electrocatalizadores basados en metales de transición debido a su alta conductividad eléctrica, enorme área superficial y bajo costo (Chaudhari *et al.*, 2017; van Drunen *et al.*, 2014). Ya que las barras de error en la **Figura 7.20c** y **7.20f** para la espuma de níquel denotan un control preciso de la transferencia de masa, el reactor propuesto en la configuración CPM-NF se vuelve un medio ideal para la evaluación del desempeño de tales materiales en un medio controlable, reproducible y a la vez realista. De esta forma, no sólo se podría evaluar de forma satisfactoria la actividad electrocatalítica del material, sino también la estabilidad mecánica, la eficiencia faradaica de las reacciones y electrodisolución de los metales en un ambiente robusto y similar a los dispositivos electroquímicos de mayor escala.



Respecto a los promotores de turbulencia, la configuración CPM-T1 exhibió el mejor desempeño. Nótese que la mayoría de las configuraciones en la **Tabla 7.6** exhibieron valores de los parámetros **a** y **b** con órdenes de magnitud similares. Los valores observados para el parámetro **b** son relacionados a una notable influencia del flujo sobre la transferencia de masa (Á. Frías-Ferrer *et al.*, 2008). A su vez, los exponentes cercanos a 0.65 indican un flujo turbulento, aun cuando los números de Reynolds se encuentran entre 70 y 550 (Ponce De Leon *et al.*, 2014).

Por otro lado, la transferencia de masa es comparable con otros sistemas de la **Tabla 7.6** y la **Figura 7.20f**. La configuración Ni/TP reportada por Carlsson y colaboradores (Carlsson *et al.*, 1983) exhibió una pendiente menos pronunciada debido a la magnitud del parámetro **a**. La configuración Ni/OC exhibió una tendencia que es similar a la configuración CPM. Al comparar las magnitudes del parámetro **b**, la dependencia del flujo del fluido es similar a la del reactor FM01-C según las correlaciones reportadas por (Brown *et al.*, 1993). Adicionalmente, los factores de realce no exhibieron una disminución progresiva tal y como fue reportado en platos de níquel nanoestructurados por electrodeposición (Recio *et al.*, 2013), cuya metodología fue adaptada en este trabajo para cubrir los colectores de corriente. Esto se atribuye al rango de número de Reynolds estudiado, el cual fue menor. Aun así, la mejora en la transferencia de masa es evidente en las configuraciones empleadas, especialmente para el caso de la espuma de níquel. En consecuencia, coeficientes de transferencia de masa satisfactorios pueden obtenerse a bajos caudales a través del diseño propuesto.

Finalmente, la configuración CPM-T3 exhibió un comportamiento deficiente respecto a la configuración CPM. Ya que esto concuerda con la hidrodinámica deficiente y una caída de presión moderada, esta configuración no se considera como apta y es necesario llevar a cabo modificaciones en la geometría para solucionar dichos problemas. Tales mejoras pueden ser llevadas a cabo en el futuro siguiendo la misma metodología de prototipado en computadora seguido de un análisis CFD, FV y RTD para validar la hidrodinámica.

7.4. Caracterización de electrodos tridimensionales

Los electrodos preparados fueron caracterizados por métodos fisicoquímicos y electroquímicos antes de exponerlos a las pruebas de electrólisis para conocer sus propiedades. Las imágenes de alta resolución obtenidas por SEM para el electrodo Pd/NF se muestran en las **Figuras 7.21** y **7.22**, siendo la primera un condensado de los resultados más relevantes de la caracterización fisicoquímica, y la última un compendio de magnificaciones de SEM más detalladas. Adicionalmente, la **Figura 7.23** muestra imágenes SEM y mapeos elementales por EDX de la espuma de níquel limpia como referencia. Como se puede observar, tanto la espuma original como el Pd/NF, existe una red de poros interconectados a lo largo de una estructura tridimensional, con diámetros menores a los 500 μm . Sin embargo, a diferencia de la espuma original que posee una superficie más suave y lisa, es evidente que el electrodo Pd/NF está cubierto con una capa densa de Pd y una serie de microestructuras adheridas a la red tridimensional.

Particularmente, se pueden distinguir estructuras similares a dendritas, las cuales se concentran especialmente cerca de los bordes de las ramificaciones (**Figura 7.21b**). El diámetro de las espigas que sobresalen de dichas dendritas ronda en el rango de 50 a 500 nm (**Figura 7.22**). Nótese que magnificaciones en otras regiones demuestran que los depósitos de Pd llegan a las regiones más intrincadas de la espuma, aunque en algunas secciones la espuma de níquel queda expuesta ya que se presentan algunos sitios intersticiales y ramificaciones huecas (**Figura 7.24b**). Aunado a esto, algunas secciones estrechas podrían afectar el crecimiento de las dendritas por inaccesibilidad, lo que ocasionaría una aglomeración irregular del Pd en dichas zonas (**Figura 7.24a**).

Por otra parte, el mapeo elemental por EDX revela que el Pd cubrió de manera uniforme la espuma de níquel tal y como se puede observar en la **Figura 7.21c**. Un análisis más detallado del corte transversal muestra una capa delgada de Pd (~ 300 nm). La presencia de oxígeno en la superficie también es notable en tales mapeos, lo cual sugiere que óxidos de Pd fueron producidos durante la preparación y/o almacenaje de los electrodos. Aun así, los patrones XRD sugieren que sólo níquel y paladio metálicos con una estructura cúbica centrada en la cara están presentes en los materiales, tal y como se muestra en la **Figura 7.21h**.

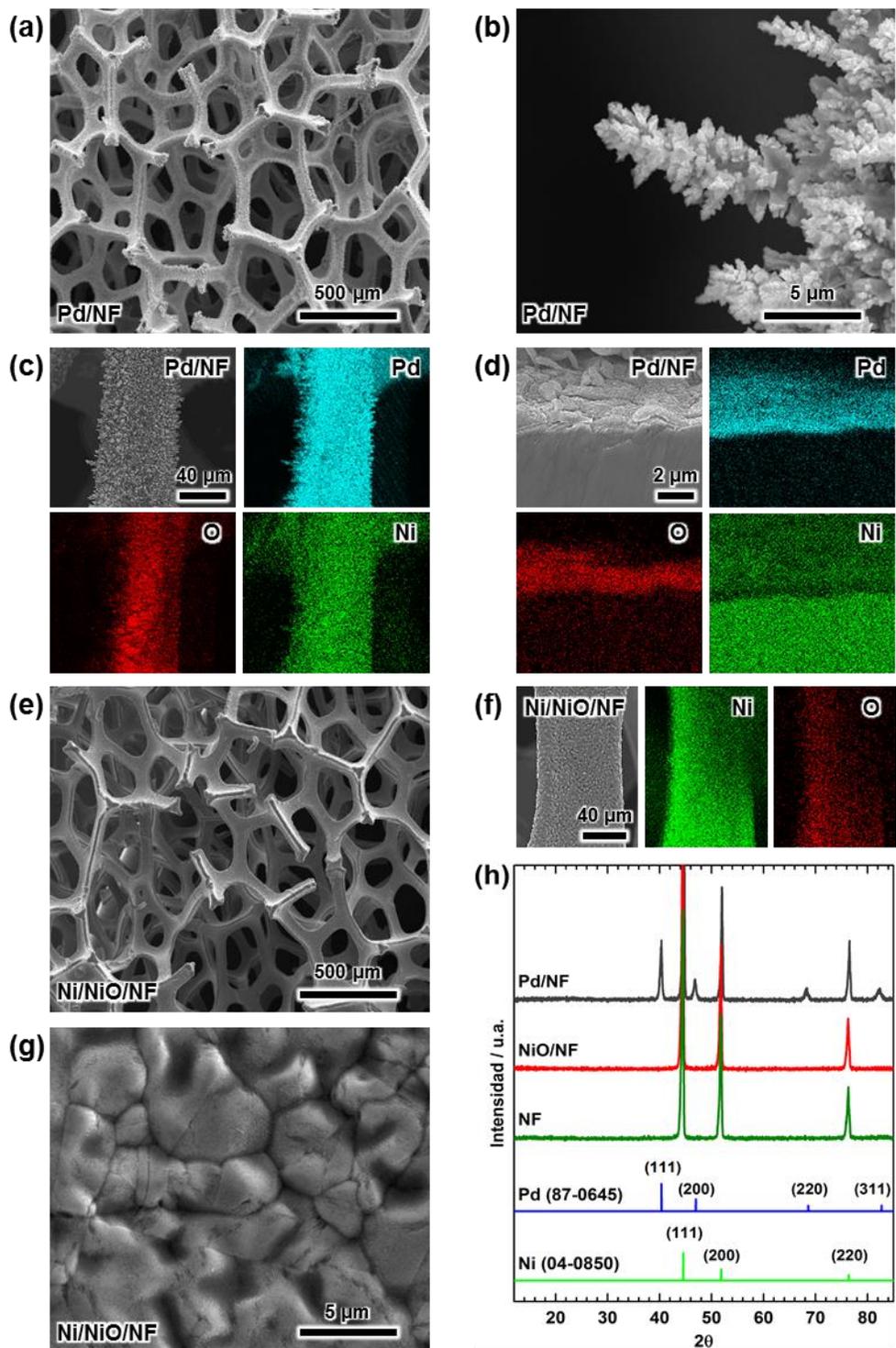


Figura 7.21. Resultados generales de la caracterización fisicoquímica de los electrodos: imágenes SEM para (a) matriz porosa del electrodo Pd/NF y (b) magnificación sobre una estructura dendrítica, (c) mapeo elemental de una ramificación del electrodo, (d) mapeo elemental de un corte transversal; imágenes SEM para (e) matriz porosa del electrodo Ni/NiO/NF, (f) mapeo elemental de una ramificación, (g) magnificación sobre la superficie rugosa; (h) resultados de XRD.

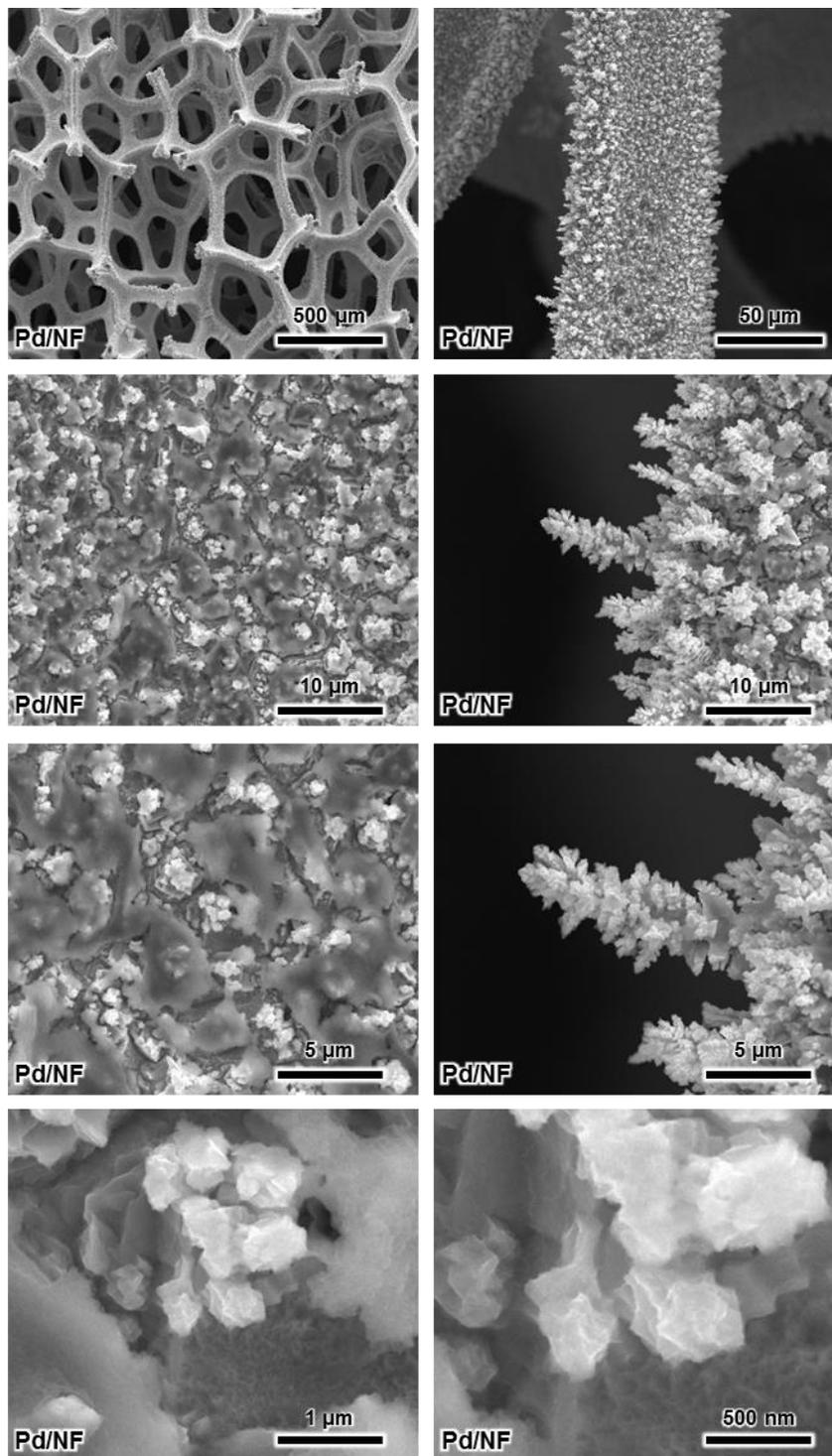


Figura 7.22. Compendio de imágenes SEM a diferentes magnificaciones para el electrodo Pd/NF antes de las pruebas de electrólisis.

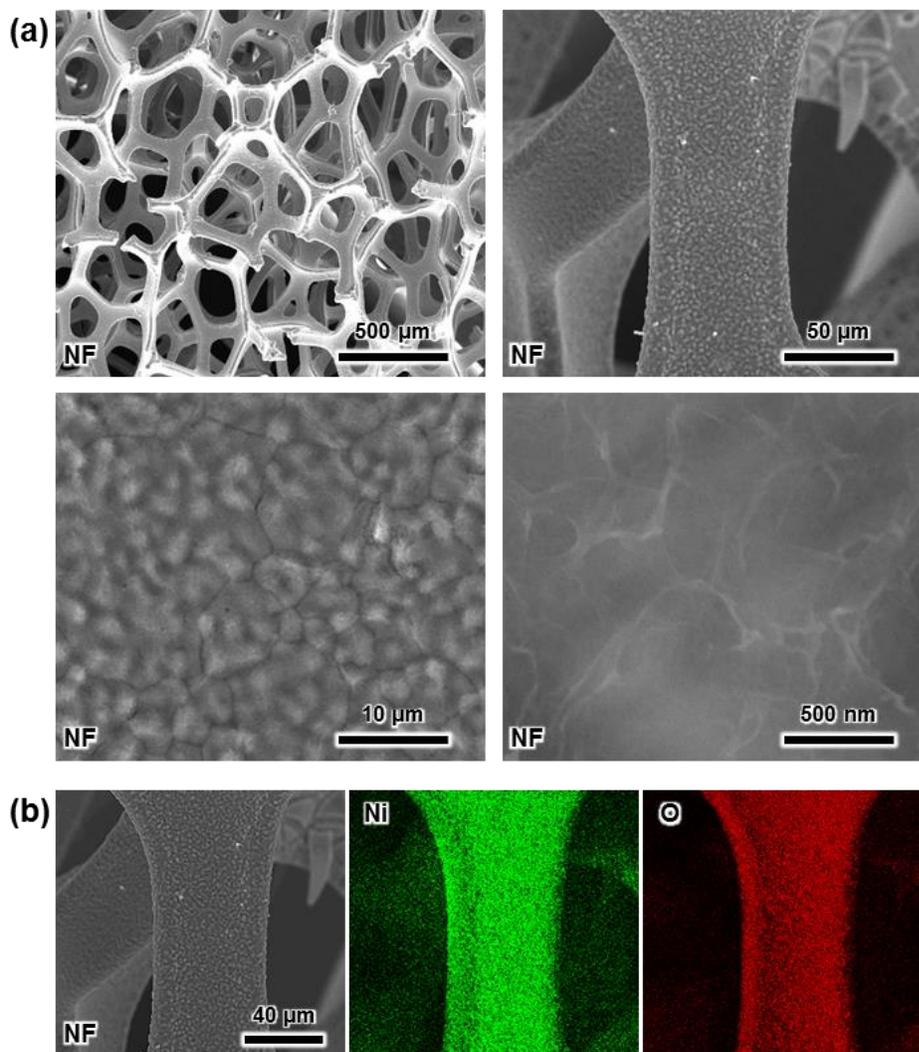


Figura 7.23. Caracterización fisicoquímica de la espuma de níquel (base): (a) imágenes SEM a diferentes magnificaciones y (b) mapeo elemental de una ramificación.

Como comparativa, los electrodos Pd/C/NF preparados por pulverización fueron caracterizados por SEM y EDX. Los resultados se muestran en la **Figura 7.25**. Contrario a lo observado en Pd/NF, la distribución de Pd no es homogénea, y algunas zonas quedaron expuestas. Además, es evidente que el catalizador se aglomeró en ciertas secciones, creando estructuras similares a hojuelas apiladas. Esto disminuye los sitios activos, ya que el catalizador es cubierto por sitios inactivos como el soporte carbonáceo, la tinta electrocatalítica, etc. Esto genera una disminución del ECSA y una mayor resistencia eléctrica, tal y como se ha reportado para Pt/C. Esto demuestra que el electrodo Pd/C/NF no resulta tan efectivo como el Pd/NF en función de su morfología.

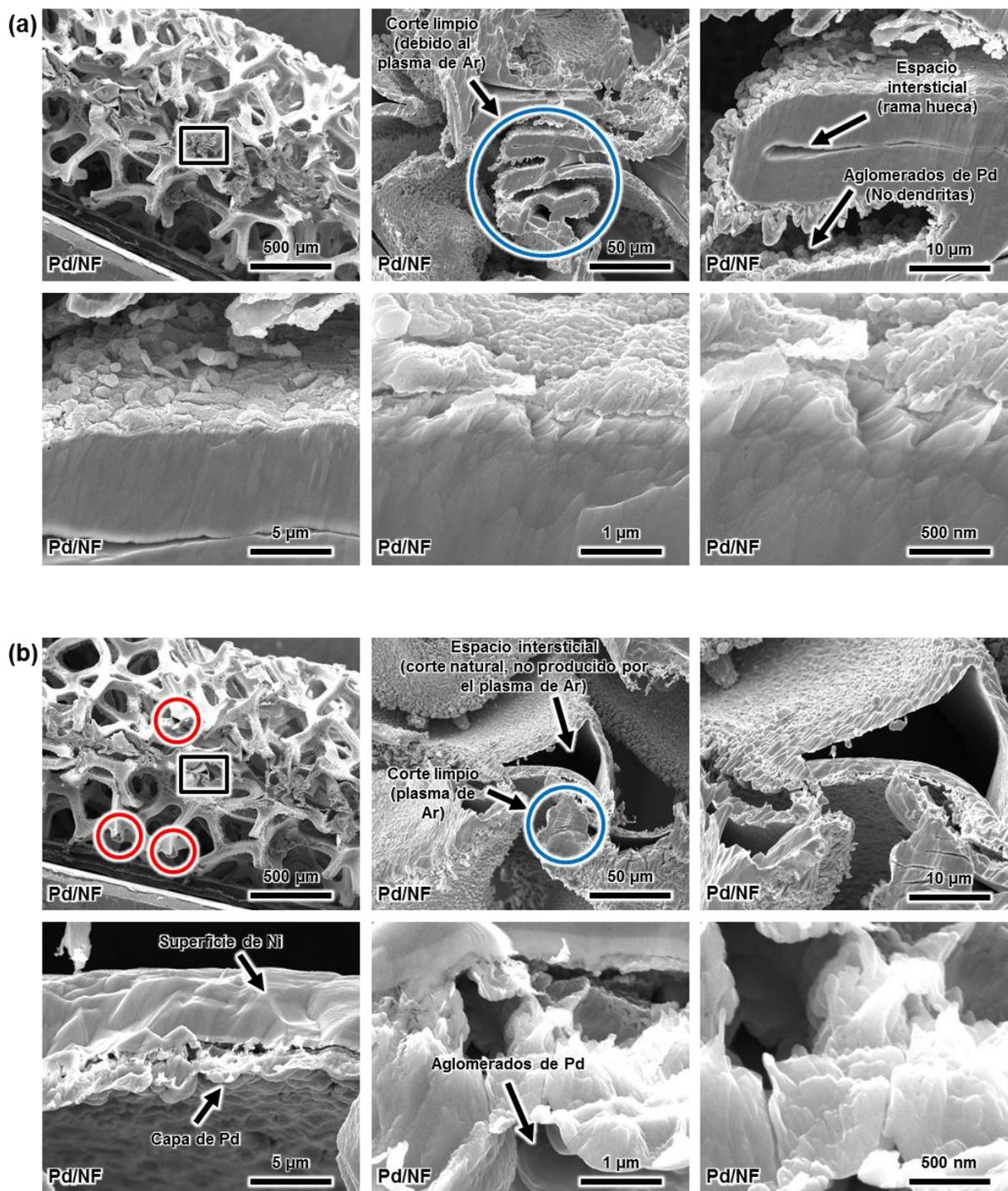


Figura 7.24. Imágenes SEM adicionales del electrodo Pd/NF en diferentes zonas: (a) corte transversal de un corte limpio y (b) corte transversal de una vista hacia una ramificación hueca. Los círculos rojos denotan una rama hueca expuesta. Los círculos azules denotan un corte limpio por el fresado de haz de iones.

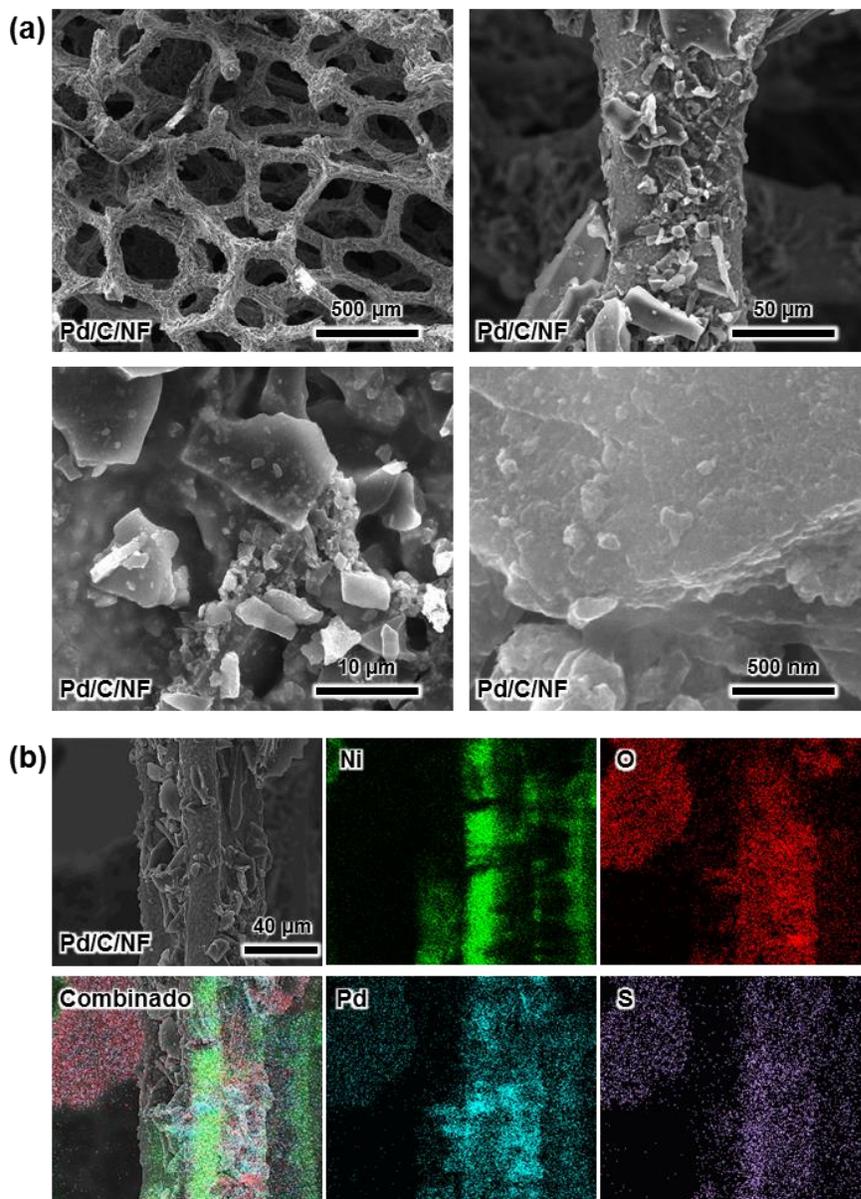


Figura 7.25. Caracterización del electrodo Pd/C/NF: (a) imágenes SEM y (b) mapeo elemental.

Otros electrodos de Pd sobre espuma de níquel preparados por electrodeposición han sido reportados en la literatura. Wang y colaboradores reportaron una capa densa de nanopartículas de Pd, con un tamaño de 40-80 nm; sin embargo la aglomeración de las partículas fue evidente aún en las ramificaciones más grandes y la distribución sólo mejoró cuando se añadieron nanoalambres de ZnO en la síntesis (N. Wang *et al.*, 2019). Por otro lado, Modibedi y colaboradores reportaron que el método de síntesis por electrodeposición de Pd no fue uniforme, y que una gran cantidad de Pd en exceso fue

depositado en ciertas secciones, exponiendo el sustrato de níquel tal y como se observó en las imágenes de SEM (Modibedi *et al.*, 2014). Se han reportado presumiblemente buenas dispersiones de Pd por otros métodos como la deposición química en solución; sin embargo, aglomerados de 30 a 10 μm aún son visibles por SEM (Cheng *et al.*, 2011; B. Yang *et al.*, 2007). De hecho, la mayoría de los trabajos sólo muestran imágenes a una sola magnificación y en una sola región, sin mapeos elementales o cortes transversales, lo cual dificulta la verificación de la calidad del proceso de deposición.

Por el contrario, los resultados de este estudio sugieren que la dispersión de Pd sobre la espuma de níquel es superior, tal y como fue previamente mostrado no sólo en imágenes de SEM en las ramificaciones, sino también en cortes transversales, mapeos elementales, etc. Adicionalmente, las dendritas obtenidas proveen una superficie más rugosa que puede mejorar el área superficial, microturbulencia, entre otras ventajas. En general, estas características son atribuidas a un proceso de electrodeposición controlado y reproducible, ya que es ampliamente conocido que es necesario controlar no sólo la concentración, tiempo y corriente aplicada, sino también el flujo del electrolito, pretratamiento de la superficie, la transferencia de masa, entre otros (Luis F. Arenas *et al.*, 2017). De esta forma, esto demuestra que las propiedades mejoradas de la celda de flujo influyeron en la calidad del proceso de electrodeposición, y que dicho proceso puede generar buenos resultados en función del nivel de control empleado.

Por otro lado, imágenes de SEM de los electrodos Ni/NiO/NF se muestran en las **Figuras 7.21** y **7.26**. Nótese que, al compararlo con la espuma de níquel limpia, el electrodo Ni/NiO/NF exhibió una superficie más rugosa. Esto es más evidente cuando las superficies son comparadas en la mayor magnificación (500 nm), ya que se observan algunas nanoestructuras. Sin embargo, aun cuando se ha atribuido dicha morfología al método de oxidación química por $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, la presencia de nano clústeres de NiO no es tan evidente como ha sido sugerido previamente (He *et al.*, 2017). Mientras que el mapeo elemental de la **Figura 7.21f** muestra tanto níquel como oxígeno sobre la ramificación, los picos de NiO no fueron detectados por XRD (**Figura 7.21h**), y sólo los planos característicos del níquel metálico son obvios. Entonces, se requieren más pruebas para reforzar tal idea, ya que la oxidación de la superficie no fue significativa.

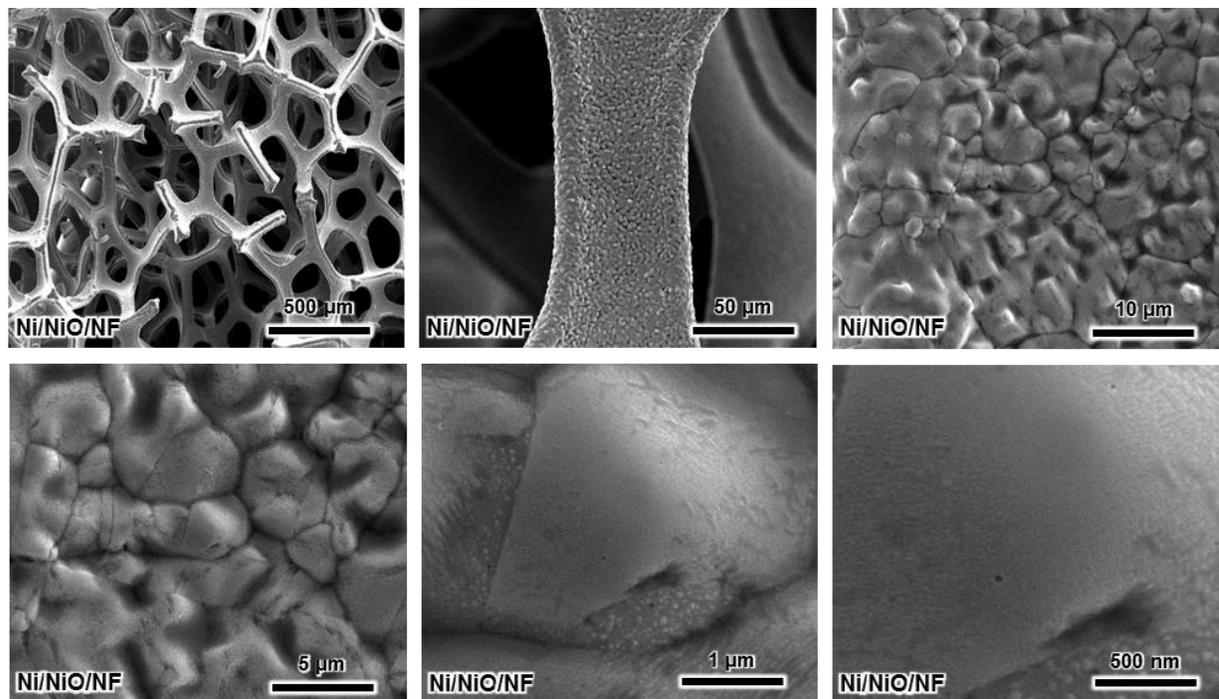


Figura 7.26. Compendio de imágenes SEM a diferentes magnificaciones para el electrodo Ni/NiO/NF antes de las pruebas de electrólisis.

Con el fin de elucidar la composición química superficial de los electrodos se efectuaron mediciones de XPS. **La Figura 7.27** muestra los resultados para ambos electrodos. Para el caso del electrodo Pd/NF, los dos dobletes de Pd 3d se asocian a Pd⁰ (335.95 y 341.30 eV), así como Pd²⁺ provenientes de PdCl₂ residual (338.45 y 343.80 eV) (Guo *et al.*, 2019). Aun cuando la oxidación parcial de Pd se confirmó por EDX, no se observó ningún doblete de Pd 3d correspondiente a Pd²⁺ en PdO. Esto se atribuye a que el PdO probablemente fue reducido a Pd metálico debido a la exposición a los rayos X. Los dos picos de Ni 2p_{3/2} pueden atribuirse al Ni²⁺ presente en Ni(OH)₂ (~855 eV, Ni1) y sus satélites (~861 eV, Ni2), lo cual sugiere que las superficies de níquel se oxidaron (He *et al.*, 2017; C. Li *et al.*, 2017). A su vez, el espectro de O 1s para el electrodo Ni/NiO/NF muestra tres componentes a ~531 (O1), ~532 (O2) y ~533 eV (O3) que se pueden asignar al anión O²⁻ en Ni(OH)₂, y los enlaces O=C y O-C, respectivamente (C. Li *et al.*, 2017; C.-H. Liu *et al.*, 2016). Con esto, los resultados sugieren que la superficie del electrodo Pd/NF consistió principalmente de Pd metálico, PdCl₂ y Ni(OH)₂, mientras que el electrodo Ni/NiO/NF presentó Ni(OH)₂ y algunas impurezas orgánicas.

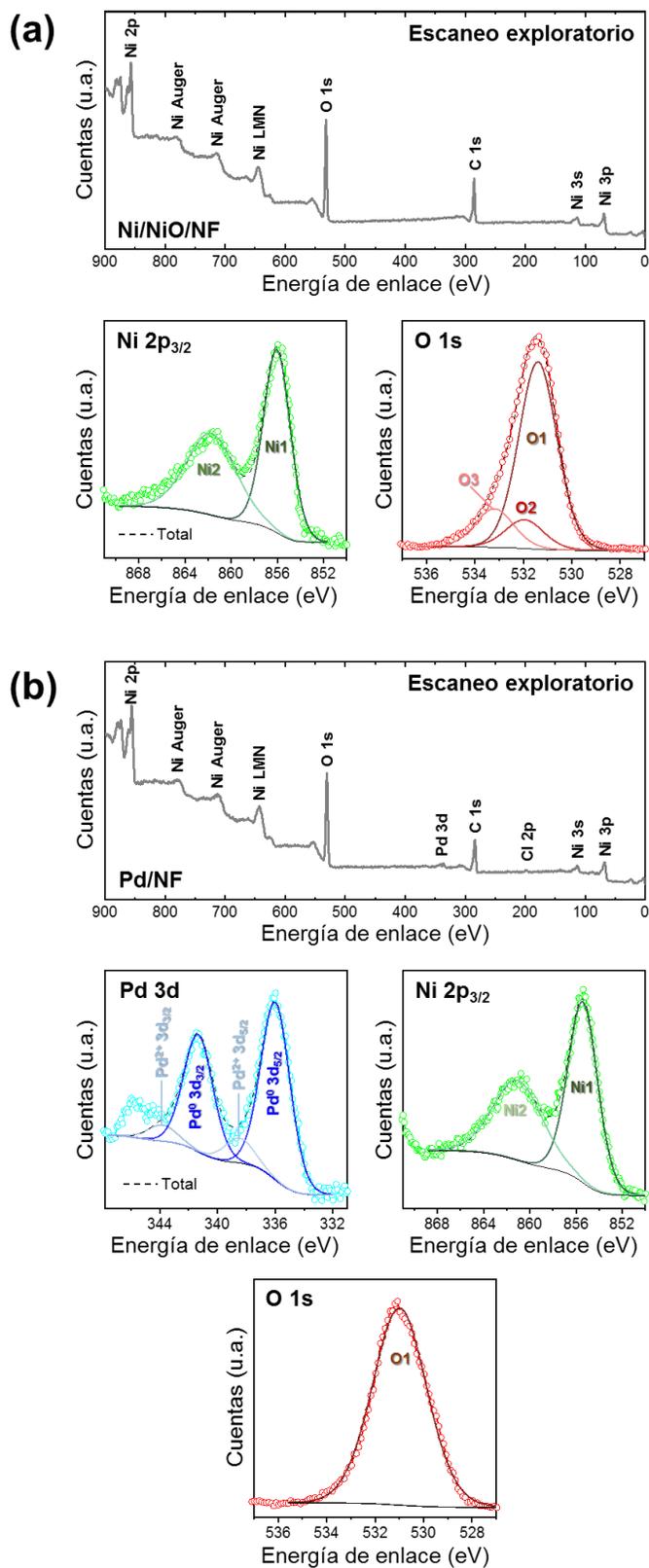


Figura 7.27. Análisis por XPS de los electrodos (a) Ni/NiO/NF y (b) Pd/NF.

Se realizó una caracterización electroquímica para conocer aspectos relacionados con los sitios activos y la actividad electrocatalítica. El ECSA fue estimada en los electrodos de 1 cm^2 por el método DLC. Los resultados se muestran en la **Figura 7.28**. El electrodo Pd/NF presentó la pendiente más grande de entre todos los electrodos ($1.050 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$), el cual es más de dos veces más grande que el Ni/NiO/NF ($0.493 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$) y veinte veces más grande que la espuma de níquel ($0.056 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$). El ECSA más grande para Pd/NF es atribuido a una reestructuración notable de la superficie y las dendritas generadas. A su vez, el electrodo Pd/C/NF presentó un ECSA muy similar a la de la espuma de níquel ($0.141 \text{ mF}\cdot\text{cm}^2$), lo cual demuestra que el método no distribuye de manera efectiva el Pd y sólo se aglomera en la superficie, reduciendo la cantidad de sitios activos. Para el caso del Ni/NiO/NF es evidente que, aunque no existe una reestructuración notable de la superficie, el método de oxidación química con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ causa un proceso de *etching* que hace más rugosa la superficie, lo cual aumenta el número de sitios activos de una forma simple y de bajo costo. Dicha propiedad además tiene un efecto benéfico hacia la microturbulencia y la remoción de burbujas durante la HER.

Por otro lado, los resultados de actividad electroquímica se muestran en la **Figura 7.29**. Nótese que sólo los electrodos Pd/NF y Pd/C/NF muestran actividad hacia la electrooxidación del ion sulfito como la señal 3A (R. A. Márquez-Montes *et al.*, 2019). Otras señales destacables están relacionadas a la reducción de los óxidos superficiales de Pd (2C) (S. Liu *et al.*, 2016; Xiao *et al.*, 2017), así como la adsorción (3C) y desorción (1A) de hidrógeno en los espacios intersticiales de Pd (Liang *et al.*, 2009; N. Wang *et al.*, 2019). Resulta evidente que las señales previamente mencionadas tienen una mayor área bajo la curva en comparación a las de Pd/C/NF, lo cual denota que hay un aumento sustancial en el número de sitios activos, lo cual concuerda con los resultados de la caracterización fisicoquímica y el ECSA. Por otro lado, las señales de la OER y HER aparecen como las señales 4A y 4C, respectivamente. En el caso de la espuma de níquel y el electrodo Ni/NiO/NF, la transformación del hidróxido de níquel $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en $\beta\text{-NiOOH}$ (2A) y el proceso de reducción correspondiente (1C) son evidentes (Shalom *et al.*, 2015). Adicionalmente, nótese que la actividad hacia HER y OER destaca para el caso de Ni/NiO/NF en comparación con la espuma, lo cual refuerza la idea de usar el Ni/NiO/NF como un cátodo de bajo costo y fácil preparación. Cabe mencionar que el Ni no presenta

actividad hacia la oxidación del ion sulfito, y el electrodo Pd/NF es aquél que presentó las mejores características como ánodo debido al aumento del ECSA y su actividad superior.

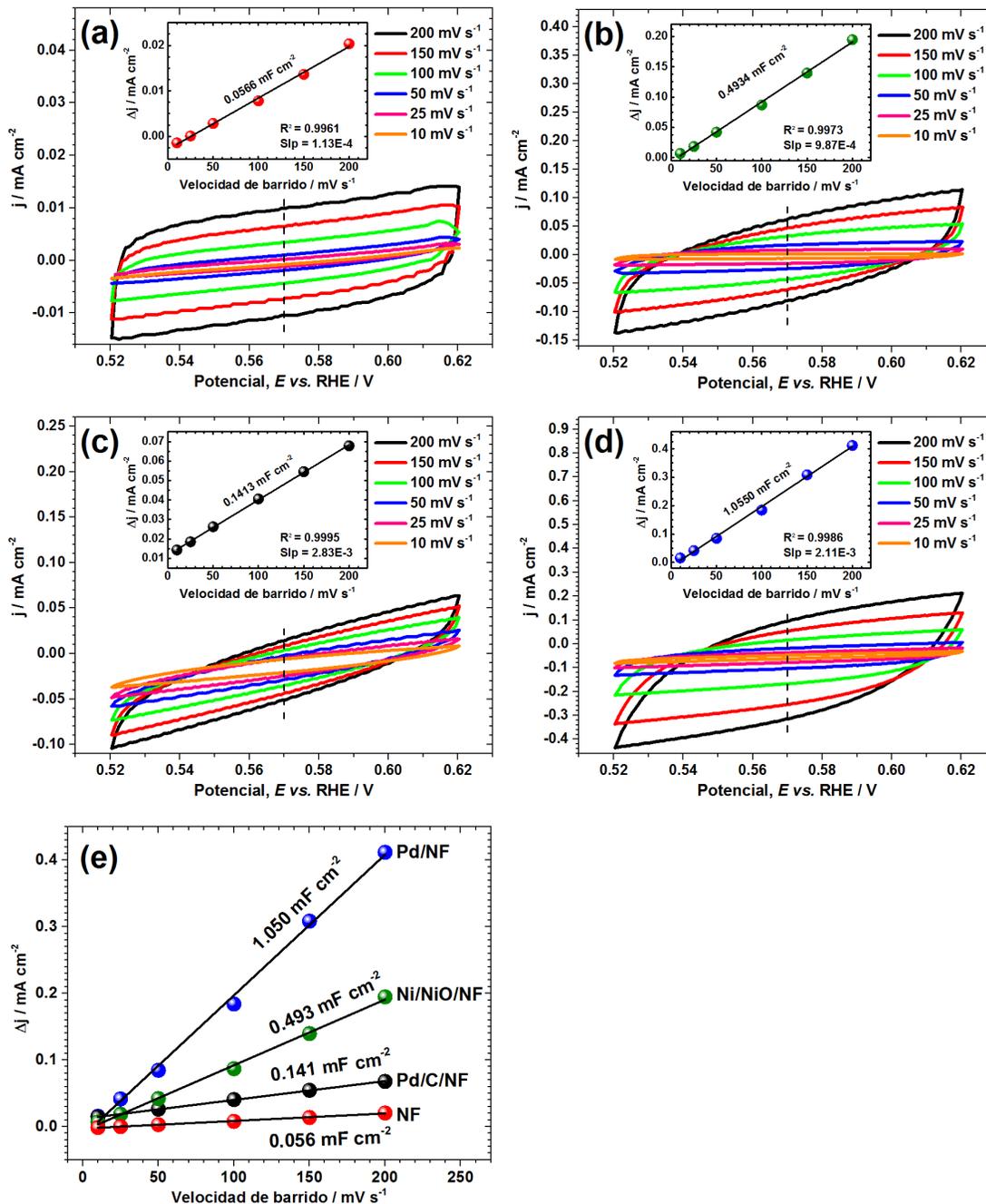


Figura 7.28. Estimación del ECSA para diferentes electrodos: (a) espuma de níquel, (b) Ni/NiO/NF, (c) Pd/C/NF, (d) Pd/NF y (e) comparación de los valores de capacitancia para cada electrodo.

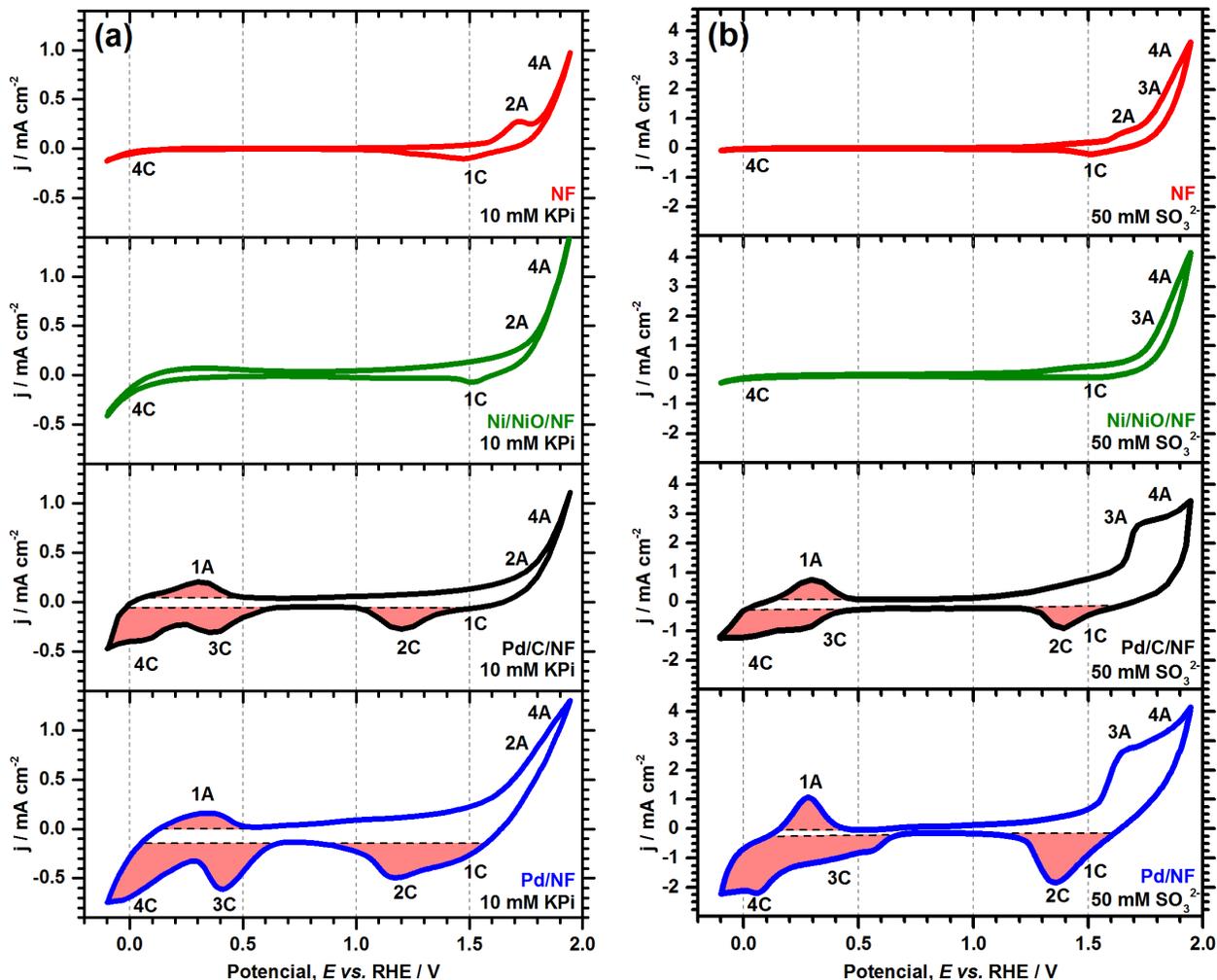


Figura 7.29. Barridos de voltamperometría cíclica para la medición de la actividad electrocatalítica en los electrodos preparados: (a) usando electrolito de soporte únicamente y (b) con sulfito de amonio 50 mM.

7.5. Pruebas de estabilidad y desempeño del reactor

Se llevaron a cabo pruebas de electrólisis usando Pd/NF como ánodo y Ni/NiO/NF como cátodo. Los resultados generales se muestran en la **Figura 7.30**. Al observar la curvas de corriente contra potencial (i - V) en la **Figura 7.30a**, es evidente que el ion sulfito es consumido luego de 24 horas. La curva inicial exhibe un aumento de la densidad de corriente hasta alcanzar la corriente limitada por transferencia de masa cercana a los 50 mA cm⁻². La curva final tiene una forma distinta, que no es limitada por la transferencia

de masa, lo cual denota que el proceso predominante es la OER. Nótese que el potencial a los 10 mA cm^{-2} se desplaza cerca de 80 mV hacia potenciales más oxidantes. **La Figura 7.30b** muestra las velocidades de oxidación del ion sulfito calculados usando las concentraciones de sulfito (**Figura 7.30e**), así como las FEs correspondientes. Las velocidades de electrooxidación disminuyeron con el tiempo, lo cual se atribuye a que la disponibilidad del ion sulfito fue cada vez menor al ser una oxidación por lotes (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019). En consecuencia, puede verse que las FEs calculadas no son constantes y disminuye también. Esto significa que una vez que el sulfito comenzó a ser escaso, otras reacciones secundarias ocurrieron de manera simultánea debido a que la operación fue por el modo galvanostático (*i.e.*, un flujo constante de electrones).

Por lo tanto, puede concluirse que la principal reacción secundaria en el ánodo es la OER en vista de los siguientes puntos: (1) la generación de burbujas fue evidente especialmente luego de 6 horas, (2) la curva i - V luego de 24 horas no presentó una limitación por transferencia de masa, (3) las muestras de gas tomadas del espacio de cabeza y analizadas por GC-TCD demostraron que la cantidad de oxígeno se incrementó con el tiempo, tal y como se observa en la **Figura 7.31**. Sin embargo, aunque esto pudiese parecer desfavorable, es importante mencionar que la generación de oxígeno puede ser benéfica para el proceso, ya que el O_2 burbujeado puede aumentar la velocidad de oxidación del ion sulfito en la solución, de manera análoga a cómo varios métodos burbujan gases oxidantes con el mismo propósito (Nie *et al.*, 2012). Además, el oxígeno podría ser usado como otro subproducto en el proceso global, ya que la AEM posibilita la separación de productos gaseosos.

Finalmente, resulta importante mencionar que las velocidades de oxidación disminuyeron considerablemente luego de 8 horas para el Pd/C/NF como ánodo (**Figura 7.32**), y peor aún, la espuma de níquel limpia presentó una actividad electroquímica muy deficiente, que indica que sólo hay cierta actividad hacia la OER (**Figura 7.33**). Esto demuestra que el electrodo Pd/NF es una mejor opción para la propuesta, debido a sus mayores velocidades de oxidación de sulfito, aun cuando la OER se da como reacción secundaria.

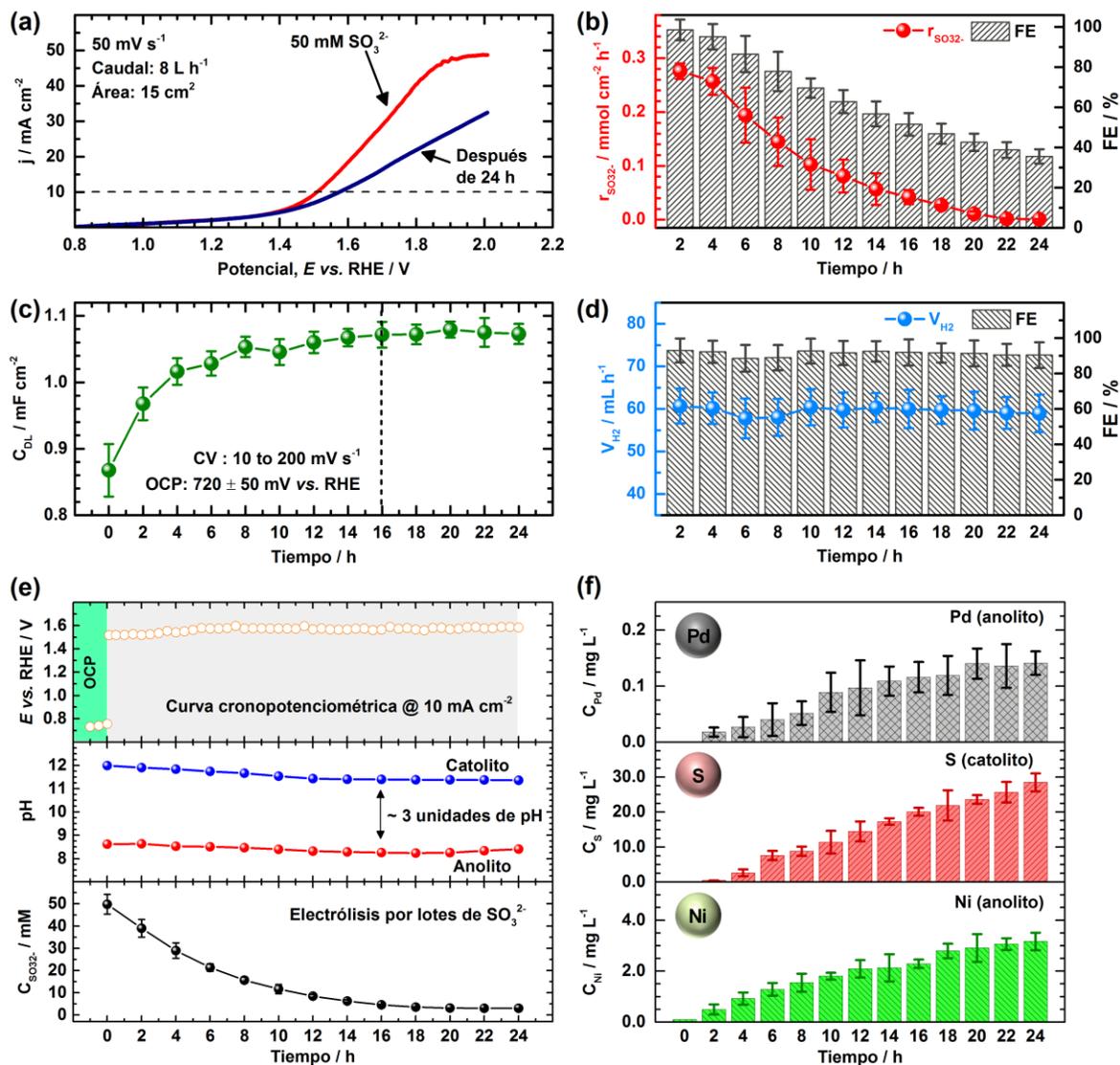


Figura 7.30. Resultados de los pruebas de electrólisis usando Pd/NF: (a) curvas i - V antes y después, (b) velocidades de oxidación de SO₃²⁻ y respectivas FEs, (c) la capacitancia del ánodo contra el tiempo, (d) velocidades de producción de H₂ y respectivas FEs, (e) potencial del electrodo, pH y concentración de SO₃²⁻ con el tiempo y (f) concentración de Pd, Ni y S con el tiempo en los electrolitos.

Un comportamiento interesante se distingue en la **Figura 7.30c**, en donde la capacitancia del ánodo se estabiliza luego de un incremento inicial que sigue una tendencia asintótica. Este comportamiento puede ser atribuido a un cambio en el ECSA conforme la reacción progresa, lo cual significa que la condición inicial de la superficie no es constante. Tendencias similares se han reportado para catalizadores de la OER, en donde la oxidación de la superficie indujo cambios fisicoquímicos (Wygant *et al.*, 2018).

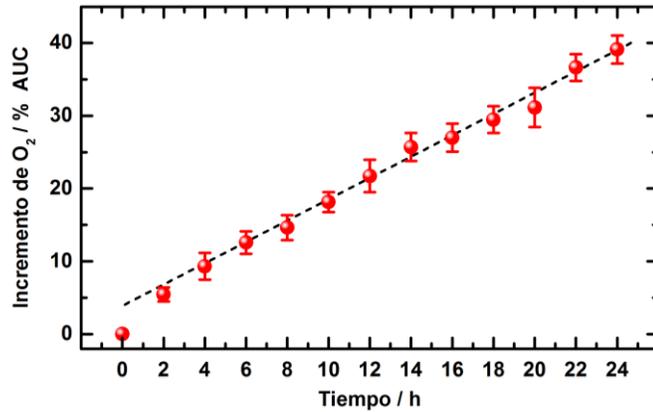


Figura 7.31. Incremento porcentual de las señales de oxígeno en las cromatogramas, a partir de las muestras del espacio de cabeza en la sección anódica.

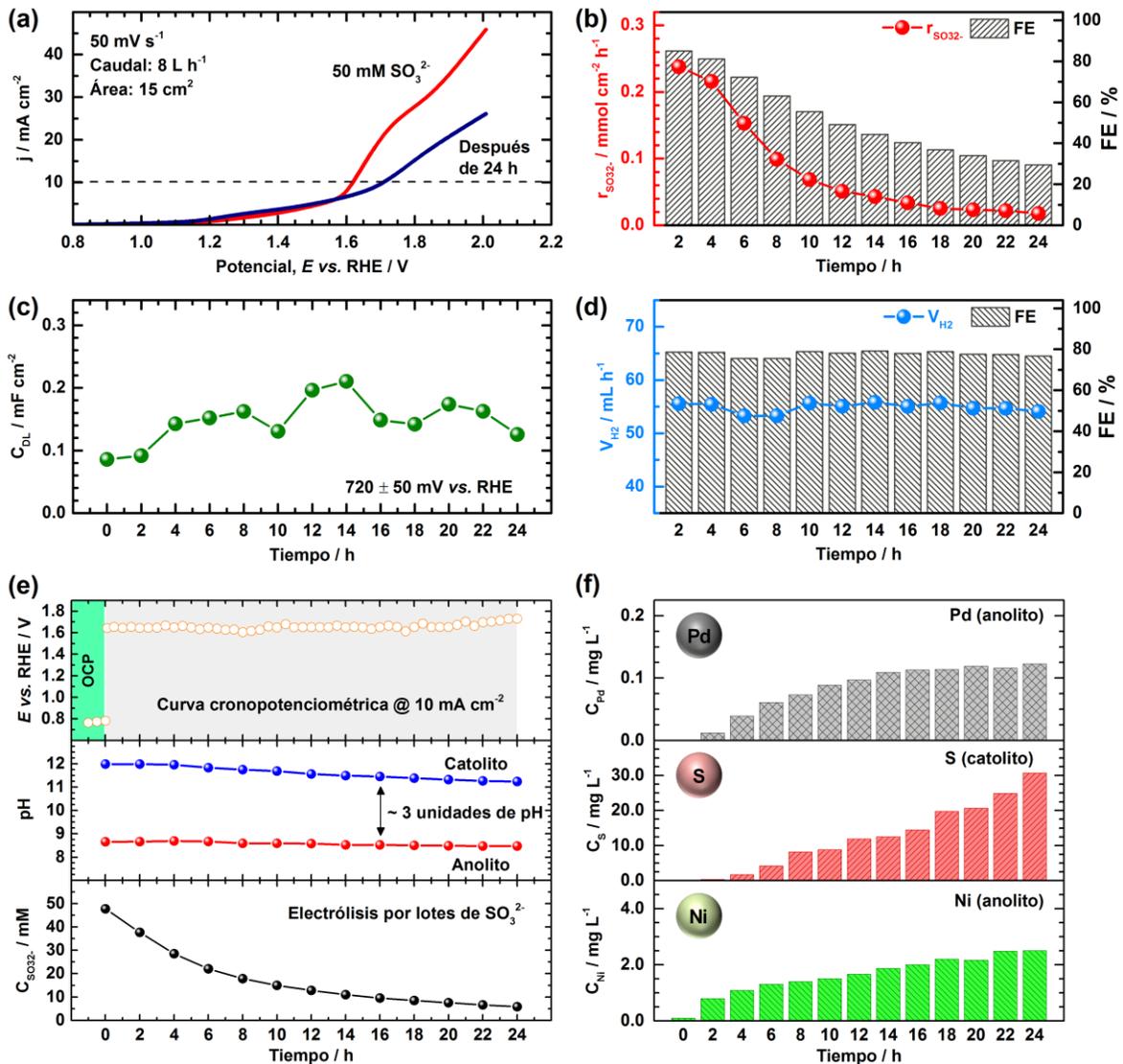


Figura 7.32. Pruebas de electrólisis a 10 mA cm^{-2} usando electrodos Pd/C/NF.

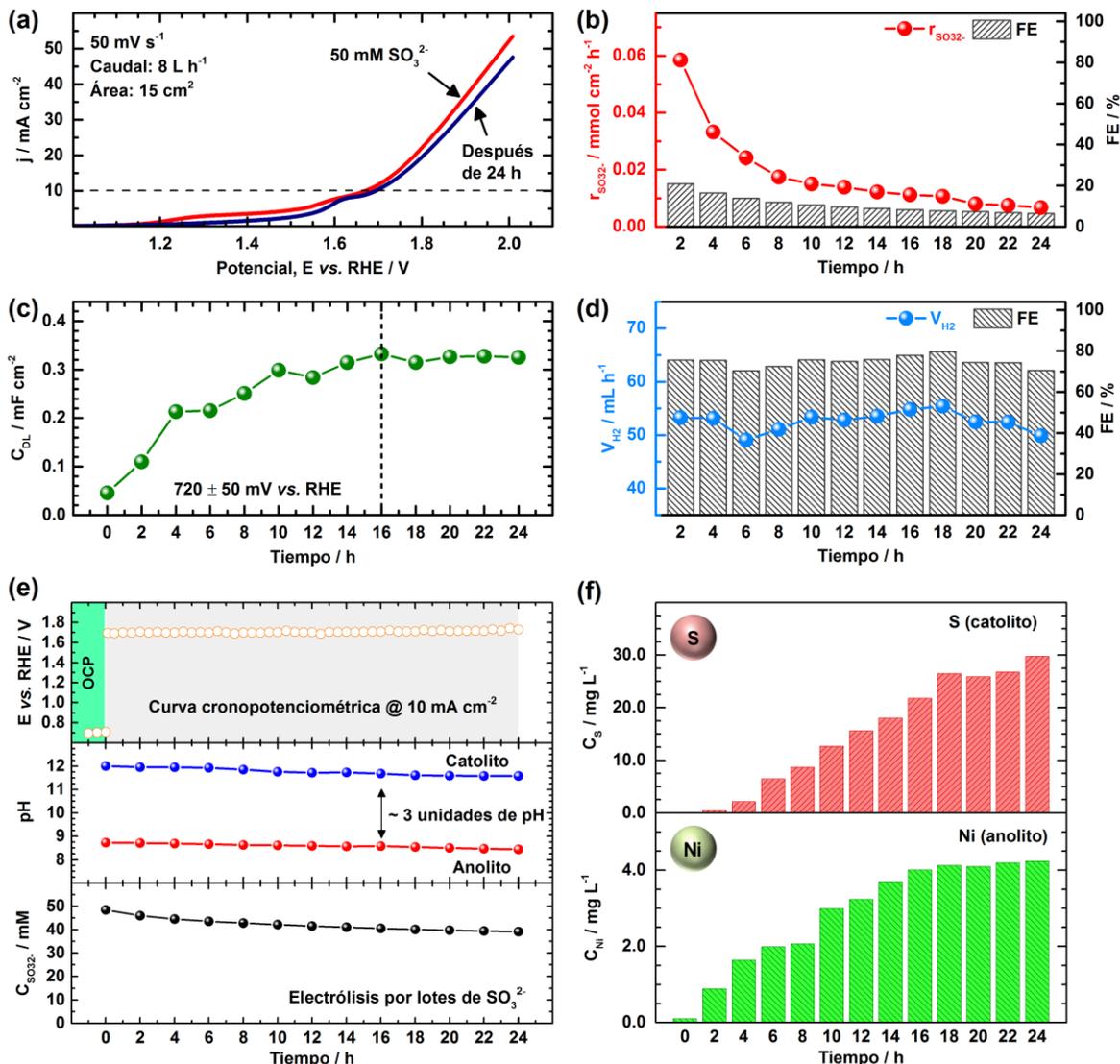


Figura 7.33. Pruebas de electrólisis a 10 mA cm^{-2} usando espuma de níquel.

De hecho, el aumento observado en el ECSA ha sido previamente reportado para la OER en electrocatalizadores de carburos de cobalto, en donde el método DLC demostró una fluctuación del ECSA con el tiempo que se estabilizó a un valor mayor (J.-H. Kim *et al.*, 2018). Este efecto se contrasta con otras observaciones a detalle durante los resultados de la prueba de estabilidad más adelante. Finalmente, nótese que se observó un efecto similar para el caso de la espuma de níquel (**Figura 7.33c**) lo cual se atribuye a la oxidación de la superficie durante la OER (Doyle *et al.*, 2013). Por otro lado, el electrodo Pd/C/NF no presentó el mismo comportamiento.

Las velocidades de producción de hidrógeno se muestran en la **Figura 7.30d**. Nótese que, contrario al ánodo, las FEs son constantes ya que el proceso llevado a cabo es la HER. En promedio, 60 mL de hidrógeno fueron producidos cada dos horas, usando sólo una celda. FEs por debajo del 100% son atribuidas a pérdidas debido a la saturación del electrolito, fugas en las conexiones y algunas burbujas que se adhirieron a las paredes del contenedor. Aun así, las altas FEs y velocidades de producción obtenidas se atribuyen a una generación y remoción más eficiente de hidrógeno debido a un conjunto de factores como microturbulencia, recirculado del electrolito, mayor ECSA, entre otros. Esto especialmente contrasta con los resultados obtenidos en un trabajo previo en donde la transferencia de masa no fue eficiente y un electrodo plano fue utilizado (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

La **Figura 7.30e** muestra como el potencial del electrodo se incrementó con el tiempo, lo cual concuerda con el desplazamiento observado en las curvas i - V . Por otro lado, un gradiente de pH constante puede ser observado claramente entre ambas secciones, lo cual se atribuye a un flujo constante de iones OH^- del cátodo al ánodo. El pH del cátodo fluctuó entre 12 y 11.5, mientras que en el ánodo fue estable alrededor de 8.5. Estos valores de pH son ventajosos para el sistema propuesto, ya que la electrooxidación del ion sulfito se ve promovida arriba de pH 8, mientras que la migración del amoníaco hacia la fase gas se ve reducida debajo de pH 9, tal y como se discutió previamente en la sección del análisis cinético. Aunado a esto, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix del níquel (*i.e.* potencial-pH), la composición del Ni en el rango de pH de 8.5 a 12.6 consiste principalmente de óxidos e hidróxidos de níquel, lo cual debería disminuir las velocidades de disolución en comparación a un pH alcalino por arriba de 13 (L. F. Huang *et al.*, 2017). Finalmente, la curva de concentración del ion sulfito contra el tiempo demuestra una clara disminución como se esperaba, alcanzando una estabilización luego de 18 horas por debajo de una concentración 5 mM.

Un parámetro de suma relevancia para estimar la estabilidad de los materiales electródicos es la disolución. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado en trabajo previos, y es principalmente causado por factores como el potencial aplicado, el pH, la composición del electrolito, fenómenos de oxidación/reducción en la superficie, entre

otros (Cherevko *et al.*, 2014; Grdeń *et al.*, 2008; Jovanovič *et al.*, 2017). Este proceso desfavorable generalmente lleva a una disminución en la carga de los catalizadores, así como a cambios en los mecanismos de reacción, lo cual se vuelve crucial cuando se busca estudiar la estabilidad y actividad electrocatalítica (Jovanovič *et al.*, 2017). La **Figura 7.30f** muestra la concentración de distintos elementos de interés en los electrolitos conforme se llevó a cabo la electrólisis. Para ello, se empleó la técnica de TXRF como un método robusto para monitorear la disolución metálica y la migración del azufre entre las cámaras. Para los metales, es evidente que ocurre cierta disolución en el ánodo. Aun así, nótese que la concentración se estabiliza luego de aproximadamente 18 horas, lo cual sugiere que las velocidades de disolución se redujeron con el tiempo. Aunque no se muestra, la concentración de níquel en el cátodo fue menor a 1 mg L^{-1} y no cambió con el tiempo, lo cual indica que los potenciales y el pH mantuvieron al Ni como metálico (Ni^0).

La detección de azufre en el cátodo se empleó como una forma de estimar la difusión de las especies azufradas a través de la membrana, lo cual se conoce como *crossover* en la literatura, y ocasiona serios problemas en electrolizadores de SO_2 ya que reduce la eficiencia del proceso (Gasik *et al.*, 2017; Santasalo-Aarnio *et al.*, 2016). A partir de la **Figura 7.30f**, la concentración de azufre en el cátodo aumenta con el tiempo, lo que se atribuye a una alta concentración de especies azufradas, tanto iones sulfito como sulfatos provenientes del electrolito de soporte y la oxidación de sulfito. También se puede teorizar que las altas caídas de presión por la esponja de níquel pudiesen aumentar este efecto. Ya que el efecto de la migración del azufre está más allá de los objetivos de este trabajo, la optimización y/o reducción de este efecto no fue estudiado, y se recomienda estudiarlo con mayor detalle en futuros trabajos.

Aun así, se llevaron a cabo experimentos adicionales para conocer si se generó algún efecto adverso sobre el cátodo (Ni/NiO/NF). La **Figura 7.34** muestra una serie de mediciones electroquímicas con este propósito. Las curvas *i-V* en la **Figura 7.34a** exhiben un comportamiento similar, y el sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} ($\sim 90 \text{ mV}$) sólo se desplazó cerca de 20 mV hacia potenciales más reductores luego de 24 horas. El desplazamiento además coincide con lo observado en la curva de potencial contra tiempo (**Figura 7.34b**). Por otro lado, la fluctuación del ECSA con el tiempo no fue pronunciada (**Figura 7.34c**),

a diferencia de lo observado en el electrodo Pd/NF. Esto sugiere que el cátodo fue estable, y los ligeros cambios observados pueden explicarse con la fluctuación de pH, al tener un efecto directo sobre el potencial vs. RHE.

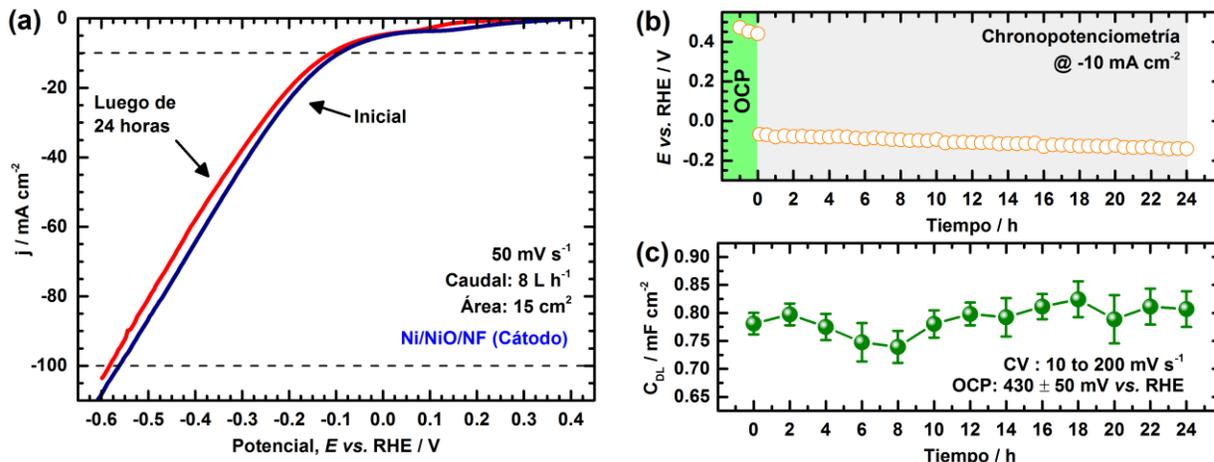


Figura 7.34. Resultados de las mediciones electroquímicas sobre el cátodo Ni/NiO/NF: (a) curvas i - V antes y después de la electrólisis, (b) curva cronopotenciométrica y (c) capacitancia del cátodo contra el tiempo.

Algunas métricas de desempeño y parámetros operacionales relevantes se muestran en la **Tabla 7.7**. Con éstos, es posible comparar el sistema de electrólisis propuesto con otros en la literatura. Sin embargo, nótese que una comparación justa es difícil ya que las condiciones y configuraciones operacionales son distintas en la mayoría de los casos. De manera general, los estudios centrados sólo en la remoción y tratamiento de SO₂ exhiben mayores eficiencias. Por ejemplo, un método optimizado con ozono asistido con Mn²⁺ exhibió una conversión del 99% (Nie *et al.*, 2012), mientras que una oxidación gas/sólido usando MnO₂ mantuvo una conversión de prácticamente el 100% (Wu *et al.*, 2016). Sin embargo, resulta importante mencionar que estos métodos carecen de la generación de múltiples productos de valor agregado, tal y como se plantea en este trabajo.

Otros sistemas electroquímicos para la oxidación de sulfito y la producción simultánea de H₂ han sido reportados. Un sistema fotoelectroquímico basado en Pt como cátodo y Bi(Mo)VO₄ como fotoánodo reportó conversiones (~97%) y FEs (~94%) similares. Sin embargo, la principal limitante fue la baja producción de hidrógeno (<60 μmol cm⁻² h⁻¹) a una baja densidad de corriente de 3.42 mA cm⁻² (Han *et al.*, 2018). Por otro lado, un

sistema con electrodos de Pt/C (0.5 mg cm^{-2}) y un método de electrólisis pulsada fue capaz de proveer una producción de H_2 superior ($3.63 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) pero sólo a través de altas densidades de corriente ($\sim 180 \text{ mA cm}^{-2}$) y una muy alta concentración de sulfito de amonio (2 M) sólo por 4 horas (C. Huang, 2013). Un método que permite recuperar H_2SO_4 , NaOH y H_2 en una configuración tipo prensa exhibió similares FE ($\sim 90\%$) y consumo energético ($\sim 0.1 \text{ kWh}\cdot\text{mol}^{-1}$ NaOH). Sin embargo, se requirió un mayor voltaje (3.6 V) para alcanzar una densidad de corriente menor ($5.92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y mantener la operación continua (C. Yang *et al.*, 2012). Finalmente, al comparar este trabajo con el enfoque previo, es evidente que el desempeño fue superior, especialmente al observar la producción de hidrógeno de $15 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (Raúl A. Márquez-Montes *et al.*, 2019).

Tabla 7.7. Métricas de desempeño para el enfoque de electrólisis propuesto en este trabajo.

Producción de H_2 ($\text{mmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0.168
Producción de H_2 ($\text{mmol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	0.010
Pureza del H_2 (%)	$\sim 32^*$
FE promedio H_2 (%)	91.3
Velocidad de oxidación de SO_3^{2-} inicial ($\text{mmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0.30 ~ 0.26
Velocidad de oxidación de SO_3^{2-} inicial ($\text{mmol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	0.012
Concentración final de SO_3^{2-} (mM)	1.96
Conversión del SO_3^{2-} (%)	96.8
Voltaje total de la celda (V)	1.91 ~ 2.15
Rendimiento energético ($\text{mol}\cdot\text{kWh}^{-1}$)	~ 9.0
Consumo energético ($\text{kWh}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0.111

*Nota: los gases restantes fueron Ar y vapor de H_2O . Ningún otro gas fue producido en el cátodo.

En resumen, el sistema de electrólisis presentó un desempeño decente que en ciertos aspectos es superior a los reportados en la literatura. Aun así, es necesario implementar ciertas mejoras y estudios más detallados, especialmente para mejorar la operación, reducir el consumo energético y optimizar las características de los electrocatalizadores. Es importante notar que, aunque se requirió un voltaje de celda relativamente alto presumiblemente debido a la AEM, el uso de secciones separadas permitió recuperar de forma satisfactoria los productos de cada electrodo. La convección forzada también es otro factor que debería mejorarse, ya que se requiere un gasto energético extra. Sin embargo, es evidente que el uso de convección forzada es imperativo para lograr el desempeño superior (transferencia de masa mejorada, remoción de burbujas, alta dispersión del electrolito, gradientes de pH constantes, etc.).

Por último, resulta conveniente el pensar en el acoplamiento de este sistema a celdas solares de alta eficiencia, tal y como se ha hecho previamente en celdas electroquímicas para la partición del agua con el fin de aumentar la eficiencia energética (J. Jia *et al.*, 2016). Esto significa que otras fuentes de energía, como la solar fotovoltaica, podrían usarse para operar el sistema de forma autónoma, y con ello acoplar dicho sistema a plantas termoeléctricas y micro redes eléctricas que puedan brindar electricidad remanente para el bombeo y la electrólisis continua de los desechos generados durante la FGD.

7.6. Caracterización y análisis posterior de los electrodos

Con el propósito de elucidar la estabilidad de los electrodos, los materiales fueron analizados después de las pruebas de electrólisis. La **Figura 7.35** muestra una comparativa de la morfología, espectros de EDX y patrones de XRD antes y después de la electrólisis para el ánodo de Pd/NF. Comparado con el electrodo antes de las pruebas, la morfología posterior mostró cambios notables. El corte transversal reveló una película superficial gruesa (**Figura 7.35a**), y una comparación de los mapeos elementales muestra una distribución de Pd (**Figura 7.37**). Las dendritas exhibieron una apariencia más compacta con una forma similar a coliflor, como si los bordes filosos iniciales hubiesen sido pulidos (**Figura 7.35b**). Esto se puede ver con más detalle en imágenes

de SEM a diferentes magnificaciones en la **Figura 7.36**. En general, los depósitos de Pd se volvieron más redondeados (**Figura 7.35c**) y las magnificaciones a 500 nm revelan depósitos sólidos (**Figura 7.36**). Una comparación de los mapeos elementales en las ramificaciones (**Figura 7.38** y **Figura 7.35d**) confirman que el Pd se mantuvo distribuido de forma uniforme en el material, aunque el contenido de oxígeno parece haber sido reducido. Este punto se puede confirmar con el espectro de EDX (**Figura 7.35e**), y es evidente que también las señales de níquel se reducen. Finalmente, los patrones de XRD (**Figura 7.35f**) se ensancharon ligeramente, lo que sugiere que posiblemente el tamaño promedio de los cristalitas de Pd se redujo (Uvarov & Popov, 2015).

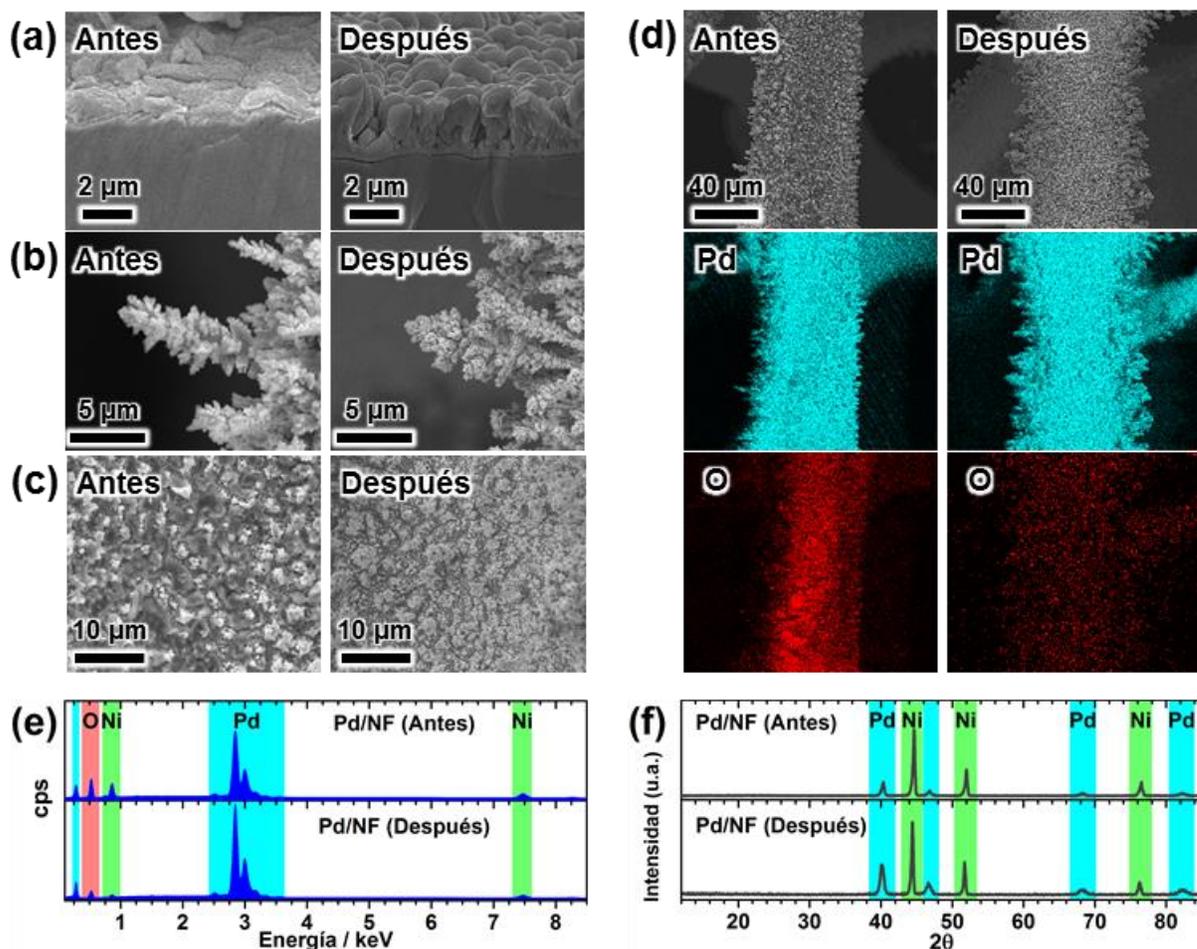


Figura 7.35. Comparativa de la caracterización del electrodo Pd/NF antes y después de la electrólisis: imágenes de SEM para (a) corte transversal, (b) dendrita, (c) ramificación, (d) mapeo elemental, (e) espectros de EDX y (f) patrones de XRD.

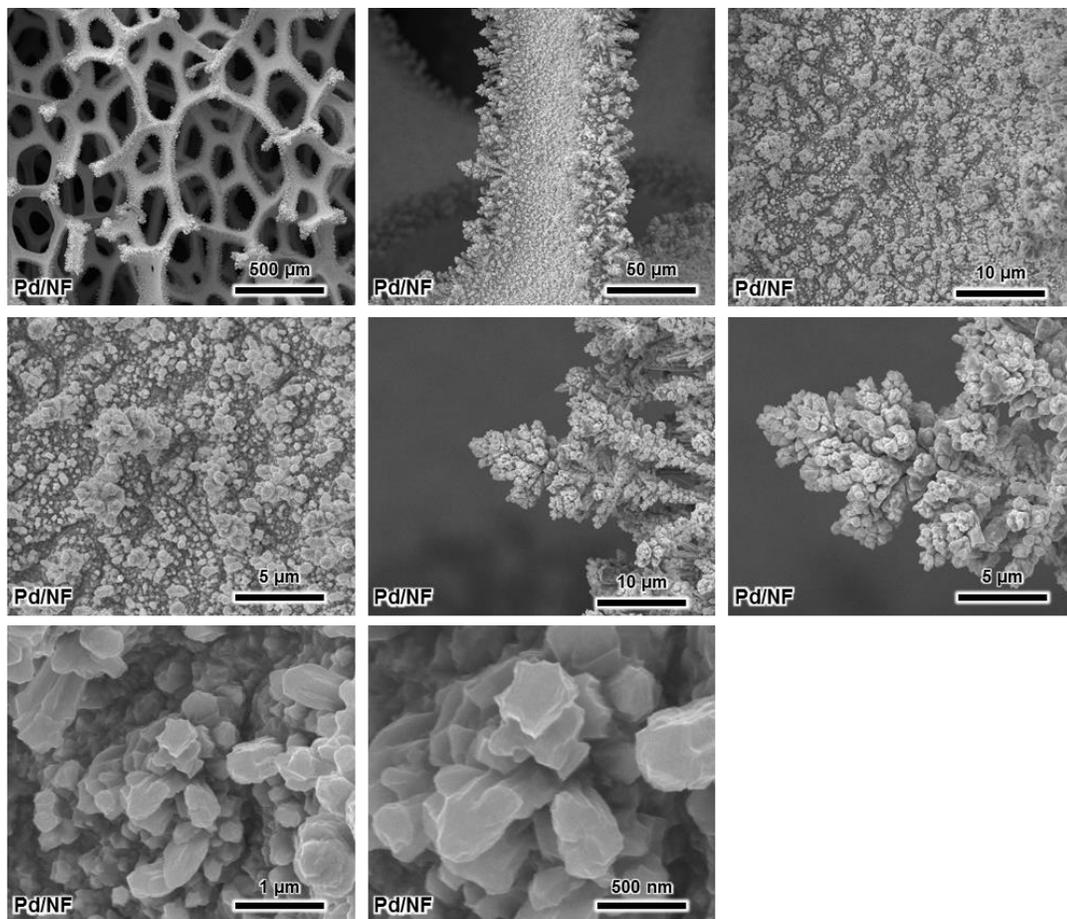


Figura 7.36. Imágenes de SEM a distintas magnificaciones para el ánodo de Pd/NF luego de las pruebas de electrólisis.

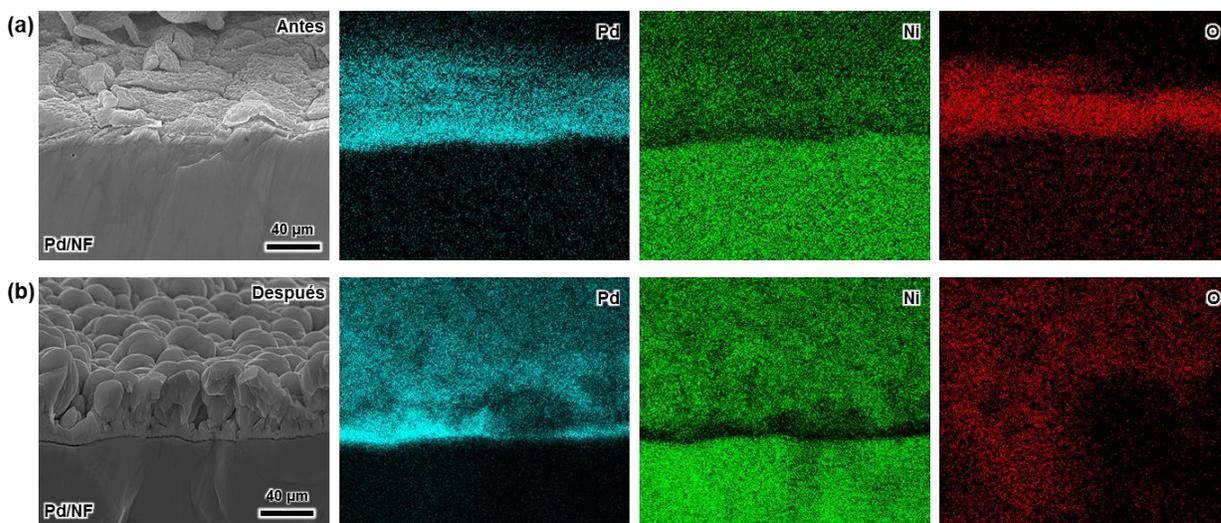


Figura 7.37. Mapeos elementales de los cortes transversales del ánodo Pd/NF (a) antes y (b) después de las pruebas de electrólisis.

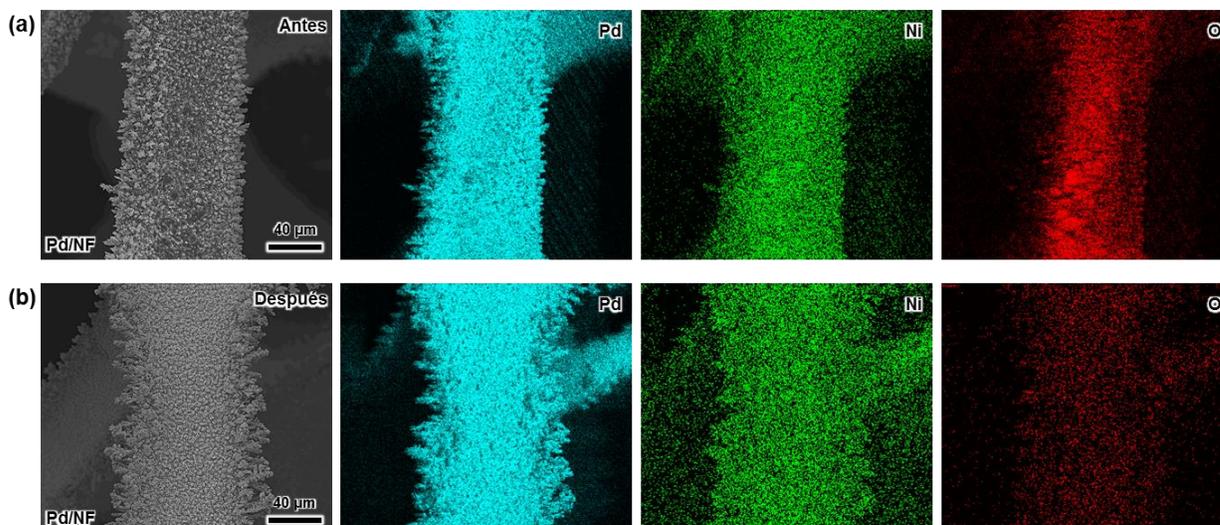


Figura 7.38. Mapeos elementales de las ramificaciones del ánodo Pd/NF (a) antes y (b) después de las pruebas de electrólisis.

Se ha discutido anteriormente cómo la disolución anódica de Pd causa cambios morfológicos notables, y cómo la oxidación/reducción continua de la superficie lleva a un aumento de los defectos superficiales como clústeres de átomos contiguos y arreglos en los bordes de los cristalitas (Grdeñ *et al.*, 2008). En este sentido, la transición entre óxidos de Pd (por ejemplo, de PdO a PdO₂) ha sido sugerida como principal iniciador de la disolución de Pd en medio alcalino (Schalenbach *et al.*, 2018). Por lo tanto, los resultados sugieren que la disolución electroquímica de Pd procedió en el ánodo Pd/NF y que los óxidos superficiales fueron alterador durante la electrólisis hasta que una condición estable fue alcanzada. En resumen, los siguientes puntos sustentan dicha teoría: (1) el aumento del ECSA aumentó con el tiempo hasta un valor constante, (2) las mediciones por TXRF siguieron una tendencia similar, en donde la concentración de Pd se estabilizó, (3) la presencia de oxígeno en la superficie según EDX disminuyó, y (4) los cambios morfológicos sugieren que las espigas y bordes filosos de las microestructuras fueron pulidas y reemplazadas por aglomerados con forma de coliflor más compactas.

Sin embargo, es importante recalcar que el electrodo adquirió una mejor ECSA y que el Pd se mantuvo disperso de forma uniforme en el sustrato luego de la electrólisis, por lo que la disolución no fue tan severa. De hecho, se ha reportado en la literatura que el Pd exhibe menores velocidades de disolución en comparación a otros metales como Ag,

Au, Rh, Ir y Ru en medio alcalino (Schalenbach *et al.*, 2018). Esto ha sido atribuido a una estabilización por parte de los iones hidróxido que se adsorben sobre el Pd (Grdeñ *et al.*, 2008). A su vez, esto sugiere que la disolución electroquímica de Pd ocurre sólo en el inicio hasta que la superficie se estabiliza, similar a un proceso de electropulido en donde los bordes o secciones de las estructuras con poca adhesión son removidas. Entonces, se puede concluir que el Pd/NF fue robusto bajo las condiciones estudiadas. Por otro lado, la disolución de Ni se atribuye principalmente al pH, ya que el catión Ni^{2+} aparece a un pH menor a 8.3 según el diagrama de potencial-pH, lo cual demuestra que el control del pH es crucial cuando se emplea espuma de níquel como sustrato (L. F. Huang *et al.*, 2017). Aun así, es evidente que sólo ciertas secciones de la espuma de níquel estuvieron expuestas y la disolución no fue severa, tal y como se observa en los resultados de TXRF donde la concentración se estabilizó luego de 20 horas (**Figura 7.30f**).

De manera análoga, se evaluó el electrodo Ni/NiO/NF luego de la electrólisis, y los resultados se muestran en la **Figura 7.39**. De forma general, la morfología se mantuvo sin cambios, lo cual se puede ver con más detalle en más imágenes de SEM (**Figura 7.40**): la superficie mantuvo cierta aspereza, y las nanoestructuras aun aparecen en las magnificaciones a 500 nm. Esto concuerda con la tendencia del ECSA observada previamente (**Figura 7.34**), la cual aumentó muy poco. Sin embargo, según los espectros de EDX, los contenidos de oxígeno y azufre aumentaron; esto se puede corroborar además con la composición atómica estimada según los espectros (**Tabla 7.8**). A partir de los patrones de XRD, es evidente que los picos característicos para el níquel metálico se mantuvieron idénticos, y no aparecieron otras señales. Esto indicaría que no hay razón aparente para creer que la superficie de níquel fue oxidada, teniendo en cuenta además que el material operó en potenciales reductores, no oxidantes.

Sin embargo, existe la posibilidad de que los iones sulfito/sulfato provenientes de la sección anódica fueron adsorbidos en la superficie, y fueron posiblemente reducidos. Ya que se ha probado previamente que la técnica de XRD puede no ser lo suficientemente efectiva para elucidar pequeñas cantidades de óxidos, hidróxidos y sulfuros (Ma *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2016), se llevó a cabo un análisis por XPS para elucidar los estados de oxidación del Ni, S y O. Los resultados se muestran en la **Figura 7.41**.

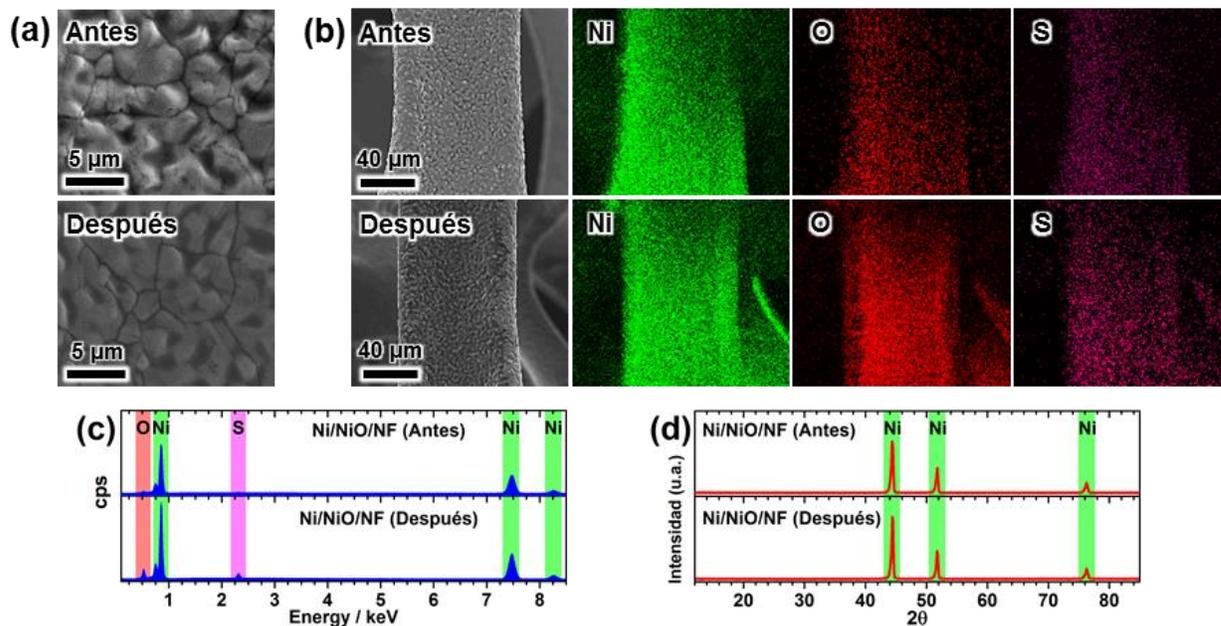


Figura 7.39. Comparativa de la caracterización del electrodo Ni/NiO/NF antes y después de la electrólisis: (a) imágenes de SEM de la superficie, (b) mapeo elemental, (c) espectros de EDX en la ramificación y (d) patrones de XRD.

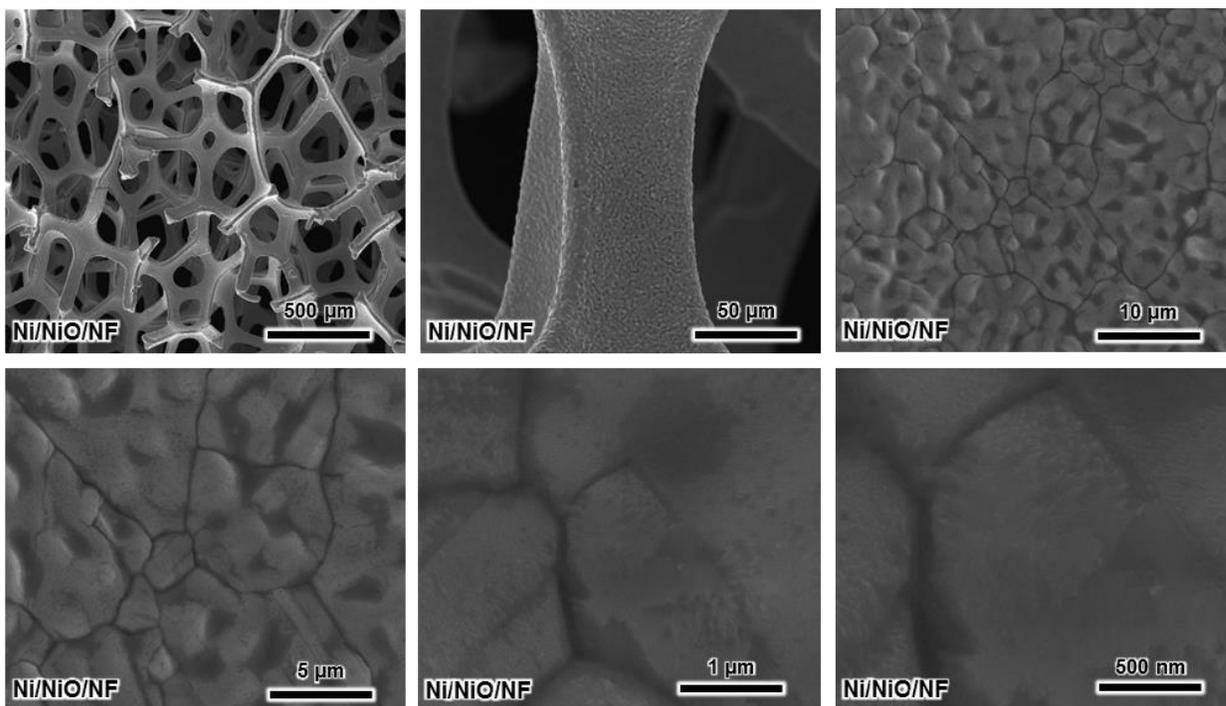


Figura 7.40. Imágenes de SEM a distintas magnificaciones para el ánodo de Pd/NF luego de las pruebas de electrólisis.

Tabla 7.8. Composición atómica (en %) obtenidos de los espectros de EDX en las ramificaciones de distintos electrodos antes y después de la electrólisis.

Elemento	Antes	Después
Pd/NF (ánodo)		
Pd	32.13	79.58
Ni	10.07	10.40
O	43.53	6.07
Ni/NiO/NF (cátodo)		
Ni	83.20	73.22
O	3.06	10.87
S	0.08	0.37
Espuma de níquel limpia		
Ni	99.21	-
O	1.98	-

A partir de los resultados de XPS, la deconvolución del espectro de Ni 2p_{3/2} requiere cuatro componentes que corresponden a Ni metálico (852.52 eV, Ni3), NiO (853.89 eV, Ni4), Ni(OH)₂ (855.80 eV, Ni1) y picos satélites (860.94 eV, Ni2) (C. Li *et al.*, 2017; Teng *et al.*, 2018). La deconvolución del espectro O 1s requiere cinco componentes que corresponden a NiO (529.56 eV, O4), Ni(OH)₂ (~531 eV, O1), O=C (~532 eV, O2), iones SO₄²⁻ adsorbidos (532.16 eV, O5), y el enlace O–C (~533 eV, O3) (C.-H. Liu *et al.*, 2016; Teng *et al.*, 2018). Los dos picos del espectro de S 2p_{3/2-1/2} localizados a 168.61 y 169.79 eV indican la presencia de iones SO₄²⁻ adsorbidos, lo cual comprueba fenómeno de *crossover* en el sistema (Ganesan *et al.*, 2016; Ou & Luo, 2016). Aun así, señales típicas del enlace metal-azufre (M-S) en el rango 160.5-163.8 eV no fueron observadas, lo cual sugiere que los iones SO₄²⁻ no se convirtieron en sulfuros durante la electrólisis (Ganesan *et al.*, 2016; Sivanantham *et al.*, 2016). De esta forma, es probable que el *crossover* no disminuyera fuertemente la eficiencia del proceso de electrólisis.

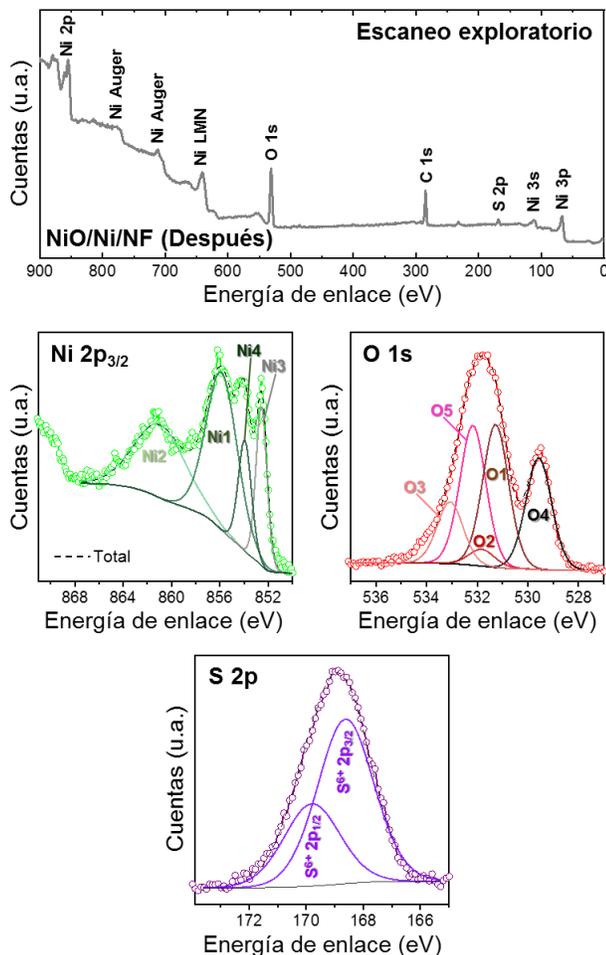


Figura 7.41. Análisis XPS del electrodo Ni/NiO/NF luego de la electrólisis.

Sorpresivamente, aun cuando sólo se observaron óxidos en el electrodo Ni/NiO/NF antes de la electrólisis (**Figura 7.27**), los resultados de XPS en la **Figura 7.41** sugieren que parte del Ni(OH)₂ se transformó en Ni metálico, ya que antes no se detectó la señal de Ni⁰ (Ni3). Dicho proceso de reducción electroquímica ha sido reportado previamente en otros electrocatalizadores. Por ejemplo, este proceso fue monitoreado por técnicas *operando* en un electrocatalizador de CoSe₂ que se convirtió en Co metálico durante la HER (Y. Zhu *et al.*, 2019). En el caso del electrodo Ni/NiO/NF, ya que los sitios activos para la HER corresponden a Ni metálico (He *et al.*, 2017), es evidente que se lleva a cabo una transformación del catalizador, y que realmente el Ni(OH)₂ es un pre-catalizador que se convierte paulatinamente en el verdadero catalizador durante la HER.

8. CONCLUSIONES

Se evaluó a profundidad el proceso de oxidación electroquímica de sulfito de amonio. Luego de un análisis cinético que validó el uso de paladio como electrocatalizador, y la fabricación y caracterización de un reactor electroquímico por impresión 3D, las pruebas de electrólisis prolongada en dicho dispositivo demostraron que el enfoque propuesto en este trabajo es viable y presenta interesantes ventajas.

Particularmente, fue evidente que el paladio puede emplearse como catalizador para la electrooxidación del ion sulfito a pH ligeramente alcalino, y su mecanismo de reacción fue elucidado en base a evidencia electroquímica. Por otro lado, el uso de impresión 3D en conjunto con las técnicas de caracterización presentó una estrategia formidable para optimizar el prototipado de celdas electroquímicas. Cabe destacar el desempeño y la transferencia de masa mejorada de la espuma de níquel, convirtiéndose en un sustrato ventajoso para aplicaciones electroquímicas similares. Finalmente, las pruebas de electrólisis permitieron conocer el desempeño general y los procesos de estabilización de los electrodos y el sistema en general; las métricas presentadas demostraron que el sistema propuesto es robusto y puede mantener una conversión notable de sulfito a la vez que hidrógeno es generado de forma constante, al menos por 24 horas.

Aun así, se recomienda continuar con el estudio de ciertos aspectos para reforzar la propuesta. Primeramente, es necesario validar el mecanismo de reacción por técnicas espectroelectroquímicas, y de esa forma verificar la presencia de los intermediarios. Respecto al uso de impresión 3D, se recomienda el estudio de otros materiales de impresión, así como el uso de la manufactura aditiva basada metales (e.g., cobre, acero inoxidable) para generar electrodos integrados a colectores de corriente. Esto posibilitaría la obtención de celdas electroquímicas fabricadas por impresión 3D en un 100%, lo cual potencialmente mejoraría la distribución de estas tecnologías a una mayor velocidad.

Particularmente, la propuesta final de electrólisis presenta diversas áreas de oportunidad, destacando principalmente: (1) el uso y evaluación de nuevas membranas de intercambio aniónico, especialmente para controlar el problema de la migración del azufre y disminuir la resistencia eléctrica del sistema; (2) la validación operacional por



periodos más prolongados, así como el uso de otros modos de operación continuo o con recirculado; (3) el escalamiento del dispositivo a un nivel planta piloto, empleando los números adimensionales previamente calculados; (4) llevar a cabo la electrólisis de soluciones provenientes de procesos FGD reales o simulados a nivel laboratorio, para conocer el efecto de otras sales como carbonatos en el desempeño; y (5) la integración del proceso a energías renovables, como celdas fotovoltaicas de alta eficiencia, y medir el desempeño bajo condiciones similares a las reales en un sistema autónomo.

Esto, indudablemente, mejorará la robustez de la propuesta en el futuro. Se recomienda encarecidamente continuar el proceso de mejora continua a partir de los resultados brindados, y con ello resolver los problemas y retos descubiertos en este trabajo. Finalmente, seguir estas recomendaciones permitirá obtener estimaciones de costos y operabilidad más fiables y realistas en el futuro, ya que se considera que el objetivo primordial de este trabajo, demostrar la viabilidad de una propuesta optimizada a nivel laboratorio, no es capaz de garantizar en un 100% su aplicación a nivel industrial. Aun así, la validación a nivel laboratorio de los procesos fundamentales es evidente, y ahora es necesario llevar la propuesta a un nivel superior de maduración tecnológica.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Allen, J. A., Rowe, G., Hinkley, J. T., & Donne, S. W. (2014). Electrochemical aspects of the Hybrid Sulfur Cycle for large scale hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11376-11389. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.112>
- Ambrosi, A., & Pumera, M. (2016). 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews*, 45(10), 2740-2755. doi: <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>
- Ambrosi, A., & Pumera, M. (2018). Multimaterial 3D-Printed Water Electrolyzer with Earth-Abundant Electrodeposited Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(12), 16968-16975. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04327>
- Appleby, A. J., & Pichon, B. (1979). The mechanism of the electrochemical oxidation of sulfur dioxide in sulfuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 95(1), 59-71. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80219-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80219-3)
- Arce, R., Aguirre, M. J., & Romero, J. (2014). Electrooxidation of Free Sulfite by an Integrated System of Glassy Carbon Modified Electrodes with Nickel Phthalocyanines and Membrane Absorber in Red Wine. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 7916-7924.
- Arenas, L. F., de León, C. P., Boardman, R. P., & Walsh, F. C. (2017). Editors' Choice—Electrodeposition of Platinum on Titanium Felt in a Rectangular Channel Flow Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(2), D57-D66.
- Arenas, L. F., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2017a). 3D-printed porous electrodes for advanced electrochemical flow reactors: A Ni/stainless steel electrode and its mass transport characteristics. *Electrochemistry Communications*, 77, 133-137. doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.009>
- Arenas, L. F., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2017b). Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage*, 11, 119-153. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.02.007>
- Arenas, L. F., Walsh, F. C., & de León, C. P. (2015). 3D-Printing of Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Rapid Prototype Laboratory Cell. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(4), 3080-3085. doi: <https://doi.org/10.1149/2.0141504jss>
- Asif, M., & Kim, W.-S. (2014). Modeling and simulation of the combined removal of SO₂ and CO₂ by aqueous ammonia. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(4), 509-527. doi: 10.1002/ghg.1420
- Bard, A., & Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Second ed.). New York: Wiley
- Bell, J. G., Dao, M., & Wang, J. (2018). Qualitative dependence of the electro-oxidation behavior of sulfite on solution pH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 816, 1-6. doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.025



- Bengoa, C., Montillet, A., Legentilhomme, P., & Legrand, J. (1997). Flow visualization and modelling of a filter-press type electrochemical reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(12), 1313-1322. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1018456609059>
- Bengoa, C., Montillet, A., Legentilhomme, P., & Legrand, J. (2000). Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2199-2206. doi: <https://doi.org/10.1021/ie9907730>
- Bouroushian, M. (2010). *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Brown, C. J., Pletcher, D., Walsh, F. C., Hammond, J. K., & Robinson, D. (1993). Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(1), 38-43. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00241573>
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Fernández de Marcos, I., Rodrigo, M. A., & Lobato, J. (2006). Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique. *Journal of Chemical Education*, 83(8), 1204-1207. doi: <https://doi.org/10.1021/ed083p1204>
- Carlsson, L., Sandegren, B., Simonsson, D., & Rihovsky, M. (1983). Design And Performance Of A Modular, Multi-Purpose Electrochemical Reactor. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(2), 342-346. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2119708>
- Castañeda, L. F., & Nava, J. L. (2019). Simulations of single-phase flow in an up-flow electrochemical reactor with parallel plate electrodes in a serpentine array. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832, 31-39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.030>
- Colón-Mercado, H. R., & Hobbs, D. T. (2007). Catalyst evaluation for a sulfur dioxide-depolarized electrolyzer. *Electrochemistry Communications*, 9(11), 2649-2653. doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.08.015>
- Chakrabarti, M. H., Brandon, N. P., Hajimolana, S. A., Tariq, F., Yufit, V., Hashim, M. A., . . . Aravind, P. V. (2014). Application of carbon materials in redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 253, 150-166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.038>
- Chaudhari, N. K., Jin, H., Kim, B., & Lee, K. (2017). Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale*, 9(34), 12231-12247. doi: <https://doi.org/10.1039/C7NR04187J>
- Cheng, Y., Liu, Y., Cao, D., Wang, G., & Gao, Y. (2011). Effects of acetone on electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium on the Pd/Ni-foam electrode. *Journal of Power Sources*, 196(6), 3124-3128. doi: [10.1016/j.jpowsour.2010.12.008](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.008)
- Cherevko, S., Zeradjanin, A. R., Topalov, A. A., Kulyk, N., Katsounaros, I., & Mayrhofer, K. J. J. (2014). Dissolution of Noble Metals during Oxygen Evolution in Acidic Media. *ChemCatChem*, 6(8), 2219-2223. doi: [10.1002/cctc.201402194](https://doi.org/10.1002/cctc.201402194)
- Chisholm, G., Kitson, P. J., Kirkaldy, N. D., Bloor, L. G., & Cronin, L. (2014). 3D printed flow plates for the electrolysis of water: an economic and adaptable approach to



- device manufacture. *Energy & Environmental Science*, 7(9), 3026-3032. doi: <https://doi.org/10.1039/C4EE01426J>
- Chowdhury, S., & Dey, S. (2018). Air Quality in Changing Climate: Implications for Health Impacts. In R. Akhtar & C. Palagiano (Eds.), *Climate Change and Air Pollution: The Impact on Human Health in Developed and Developing Countries* (pp. 9-24). Cham: Springer International Publishing.
- De La Calle, I., Cabaleiro, N., Romero, V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2013). Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 90, 23-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.10.001>
- del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Aparicio, J. A., & Chimenos, J. M. (2014). Reutilization of low-grade magnesium oxides for flue gas desulfurization during calcination of natural magnesite: A closed-loop process. *Chemical Engineering Journal*, 254, 63-72. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.089>
- Díaz-Abad, S., Millán, M., Rodrigo, M. A., & Lobato, J. (2019). Review of anodic catalysts for SO₂ depolarized electrolysis for "green hydrogen" production. *Catalysts*, 9(1), 63. doi: 10.3390/catal9010063
- Díaz, L. A., & Botte, G. G. (2015). Mathematical modeling of ammonia electrooxidation kinetics in a Polycrystalline Pt rotating disk electrode. *Electrochimica Acta*, 179, 519-528. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.162>
- Doyle, R. L., Godwin, I. J., Brandon, M. P., & Lyons, M. E. G. (2013). Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(33), 13737-13783. doi: 10.1039/C3CP51213D
- Elenikova, Z., Goossens, E., & Adams, A. (2008). Air pollution from electricity-generating large combustion plants: An assessment of the theoretical emission reduction of SO₂ and NO_x through implementation of BAT as set in the BREFs. Copenhagen: European Environment Agency.
- Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Krotkov, N., Li, C., Joiner, J., Theys, N., . . . Moran, M. D. (2016). A global catalogue of large SO₂ sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(18), 11497-11519. doi: 10.5194/acp-16-11497-2016
- Flagiello, D., Erto, A., Lancia, A., & Di Natale, F. (2018). Experimental and modelling analysis of seawater scrubbers for sulphur dioxide removal from flue-gas. *Fuel*, 214, 254-263. doi: 10.1016/j.fuel.2017.10.098
- Frías-Ferrer, Á., González-García, J., Sáez, V., de León, C. P., & Walsh, F. C. (2008). The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors. *AIChE Journal*, 54(3), 811-823. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.11426>
- Frías-Ferrer, A., González-García, J., Sáez, V., Expósito, E., Sánchez-Sánchez, C. M. S., Montiel, V., . . . Walsh, F. C. (2005). The Entrance and Exit Effects in Small Electrochemical Filter-Press Reactors Used in the Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 82(9), 1395-1398. doi: <https://doi.org/10.1021/ed082p1395>

- Friedrich, J. M., Ponce-de-León, C., Reade, G. W., & Walsh, F. C. (2004). Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561, 203-217. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.019>
- Gandía, L. M., Arzamedi, G., & Dieguez, P. (2013). *Renewable Hydrogen Technologies-Production, Purification, Storage, Applications and Safety*: Elsevier Science.
- Ganesan, P., Sivanantham, A., & Shanmugam, S. (2016). Inexpensive electrochemical synthesis of nickel iron sulphides on nickel foam: super active and ultra-durable electrocatalysts for alkaline electrolyte membrane water electrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16394-16402. doi: 10.1039/C6TA04499A
- Gannoun, H., Gaida, L. B., Saidi, R., Miladi, B., Hamdi, M., Bouallagui, H., . . . Auria, R. (2018). A simple gas pressure manometer for measuring hydrogen production by hydrogenogenic cultures in serum bottles. *Process Biochemistry*, 65, 157-163. doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.10.011>
- Gao, X., Ding, H., Du, Z., Wu, Z., Fang, M., Luo, Z., & Cen, K. (2010). Gas-liquid absorption reaction between (NH₄)₂SO₃ solution and SO₂ for ammonia-based wet flue gas desulfurization. *Applied Energy*, 87(8), 2647-2651. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.03.023>
- García-Moreno, F. (2016). Commercial Applications of Metal Foams: Their Properties and Production. *Materials*, 9(2). doi: 10.3390/ma9020085
- Garsany, Y., Baturina, O. A., Swider-Lyons, K. E., & Kocha, S. S. (2010). Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Analytical Chemistry*, 82(15), 6321-6328. doi: 10.1021/ac100306c
- Garsany, Y., Singer, I. L., & Swider-Lyons, K. E. (2011). Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662(2), 396-406. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.09.016>
- Gasik, M. M., Virtanen, J., & Santasalo-Aarnio, A. (2017). Improved operation of SO₂ depolarized electrolyser stack for H₂ production at ambient conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13407-13414. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.003>
- Glasstone, S., & Hickling, A. (1933). Studies in electrolytic oxidation. Part III. The formation of dithionate by the electrolytic oxidation of potassium sulphite. *Journal of the Chemical Society*(0), 829-836. doi: 10.1039/JR9330000829
- Grdeń, M., Łukaszewski, M., Jerkiewicz, G., & Czerwiński, A. (2008). Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochimica Acta*, 53(26), 7583-7598. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.046>
- Gründler, P., Kirbs, A., & Dunsch, L. (2009). Modern Thermochemistry. *ChemPhysChem*, 10(11), 1722-1746. doi: 10.1002/cphc.200900254
- Guima, K.-E., Alencar, L. M., da Silva, G. C., Trindade, M. A. G., & Martins, C. A. (2018). 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 1202-1207. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03490>



- Guo, J., Sun, J., Sun, Y., Liu, Q., & Zhang, X. (2019). Electrodepositing Pd on NiFe layered double hydroxide for improved water electrolysis. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(5), 842-850. doi: 10.1039/C9QM00052F
- Han, J., Cheng, H., Zhang, L., Fu, H., & Chen, J. (2018). Trash to treasure: Use flue gas SO₂ to produce H₂ via a photoelectrochemical process. *Chemical Engineering Journal*, 335, 231-235. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.116
- Haynes, W. M. (2017). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group.
- He, B., Kuang, Y., Hou, Z., Zhou, M., & Chen, X. (2017). Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution activity of nickel foam by low-temperature-oxidation. *Journal of Materials Research*, 33(2), 213-224. doi: 10.1557/jmr.2017.446
- Hu, L., & Jiang, G. (2017). 3D Printing Techniques in Environmental Science and Engineering Will Bring New Innovation. *Environmental Science & Technology*, 51(7), 3597-3599. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00302>
- Huang, C. (2013). Solar hydrogen production via pulse electrolysis of aqueous ammonium sulfite solution. *Solar Energy*, 91, 394-401. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.09.009>
- Huang, L. F., Hutchison, M. J., Santucci, R. J., Scully, J. R., & Rondinelli, J. M. (2017). Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni-Water System and Its Complex Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 9782-9789. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02771
- Hunger, T., & Lopicque, F. (1991). Electrochemistry of the oxidation of sulfite and bisulfite ions at a graphite surface: an overall approach. *Electrochimica Acta*, 36(5), 1073-1082. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85317-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(91)85317-Z)
- Hunt, A. J., Matharu, A. S., King, A. H., & Clark, J. H. (2015). The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chemistry*, 17(4), 1949-1950. doi: 10.1039/C5GC90019K
- IEA. (2015). International Energy Agency Technical Report - 2015 Key World Energy Statistics. Retrieved July, 20, 2016, from http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf
- International, A. (2014). ASTM D543-14: Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- J.O'M. Bockris, & Reddy, A. K. N. (1970). *Modern Electrochemistry* (Vol. 2). New York: Plenum Press.
- Jacobson, M. Z. (2009). Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy & Environmental Science*, 2(2), 148-173. doi: 10.1039/B809990C
- Jia, J., Seitz, L. C., Benck, J. D., Huo, Y., Chen, Y., Ng, J. W. D., . . . Jaramillo, T. F. (2016). Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nature Communications*, 7(1), 13237. doi: 10.1038/ncomms13237

- Jia, Y., Zhong, Q., Fan, X., & Wang, X. (2010). Kinetics of oxidation of total sulfite in the ammonia-based wet flue gas desulfurization process. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 132-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.041>
- Jovanovič, P., Hodnik, N., Ruiz-Zepeda, F., Arčon, I., Jozinović, B., Zorko, M., . . . Gaberšček, M. (2017). Electrochemical Dissolution of Iridium and Iridium Oxide Particles in Acidic Media: Transmission Electron Microscopy, Electrochemical Flow Cell Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Journal of the American Chemical Society*, 139(36), 12837-12846. doi: 10.1021/jacs.7b08071
- Kalyva, A. E., Vagia, E. C., Konstandopoulos, A. G., Srinivasa, A. R., T-Raissi, A., Muradov, N., & Kakosimos, K. E. (2017). Hybrid photo-thermal sulfur-ammonia water splitting cycle: Thermodynamic analysis of the thermochemical steps. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9533-9544. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.104>
- Kim, J.-H., Kawashima, K., Wygant, B. R., Mabayoje, O., Liu, Y., Wang, J. H., & Mullins, C. B. (2018). Transformation of a Cobalt Carbide (Co₃C) Oxygen Evolution Precatalyst. *ACS Applied Energy Materials*, 1(10), 5145-5150. doi: 10.1021/acsaem.8b01336
- Kim, S., & Lee, C.-W. (2014). A Review on Manufacturing and Application of Open-cell Metal Foam. *Procedia Materials Science*, 4, 305-309. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.562>
- Korzeniewski, C., McKenna, W., & Pons, S. (1987). An in situ infrared study of the oxidation of sulfur dioxide on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 235(1), 361-368. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85220-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85220-8)
- Lee, S.-K., Kim, C.-H., Cho, W.-C., Kang, K.-S., Park, C.-S., & Bae, K.-K. (2009). The effect of Pt loading amount on SO₂ oxidation reaction in an SO₂-depolarized electrolyzer used in the hybrid sulfur (HyS) process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4701-4707. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.002>
- Lente, G., & Fábrián, I. (2004). Effect of Dissolved Oxygen on the Oxidation of Dithionate Ion. Extremely Unusual Kinetic Traces. *Inorganic Chemistry*, 43(13), 4019-4025. doi: 10.1021/ic0499087
- Li, C.-K., & Chen, R.-Y. (1980). Ammonium bicarbonate used as a nitrogen fertilizer in China. *Fertilizer research*, 1(3), 125-136. doi: 10.1007/BF01053127
- Li, C., Hou, J., Wu, Z., Guo, K., Wang, D., Zhai, T., & Li, H. (2017). Acid promoted Ni/NiO monolithic electrode for overall water splitting in alkaline medium. *Science China Materials*, 60(10), 918-928. doi: 10.1007/s40843-017-9089-y
- Li, R., Wei, Z., Huang, T., & Yu, A. (2011). Ultrasonic-assisted synthesis of Pd–Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 56(19), 6860-6865. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.097>



- Li, Y., Shang, K., Lu, N., Li, J., & Wu, Y. (2013). Oxidation of ammonium sulfite in aqueous solutions using ozone technology. *Journal of Physics: Conference Series*, 418(1), 012130.
- Liang, Z. X., Zhao, T. S., Xu, J. B., & Zhu, L. D. (2009). Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 54(8), 2203-2208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.034>
- Liu, C.-H., Tang, Y.-J., Wang, X.-L., Huang, W., Li, S.-L., Dong, L.-Z., & Lan, Y.-Q. (2016). Highly active Co–Mo–C/NRGO composite as an efficient oxygen electrode for water–oxygen redox cycle. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(46), 18100-18106. doi: 10.1039/C6TA07952K
- Liu, S., Xiao, W., Wang, J., Zhu, J., Wu, Z., Xin, H., & Wang, D. (2016). Ultralow content of Pt on Pd–Co–Cu/C ternary nanoparticles with excellent electrocatalytic activity and durability for the oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 27, 475-481. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.07.038
- Lölsberg, J., Starck, O., Stiefel, S., Hereijgers, J., Breugelmans, T., & Wessling, M. (2017). 3D-Printed Electrodes with Improved Mass Transport Properties. *ChemElectroChem*, 4(12), 3309-3313. doi: <https://doi.org/10.1002/celec.201700662>
- López-García, U. M., Hidalgo, P. E., Olvera, J. C., Castañeda, F., Ruiz, H., & Orozco, G. (2013). The hydrodynamic behavior of a parallel-plate electrochemical reactor. *Fuel*, 110, 162-170. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.016>
- Lu, J., Dreisinger, D. B., & Cooper, W. C. (1999). Anodic oxidation of sulphite ions on graphite anodes in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(10), 1161-1170. doi: 10.1023/A:1003629208316
- Ma, X., Li, K., Zhang, X., Wei, B., Yang, H., Liu, L., . . . Chen, Y. (2019). The surface engineering of cobalt carbide spheres through N, B co-doping achieved by room-temperature in situ anchoring effects for active and durable multifunctional electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), 14904-14915. doi: 10.1039/C9TA03762D
- Márquez-Montes, R. A., Orozco-Mena, R. E., Camacho-Dávila, A. A., Pérez-Vega, S., Collins-Martínez, V. H., & Ramos-Sánchez, V. H. (2019). Optimization of the electrooxidation of aqueous ammonium sulfite for hydrogen production at near-neutral pH using response surface methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.213>
- Márquez-Montes, R. A., Orozco-Mena, R. E., Lardizábal-Gutiérrez, D., Chávez-Flores, D., López-Ortíz, A., & Ramos-Sánchez, V. H. (2019). Sulfur dioxide exploitation by electrochemical oxidation of sulfite in near-neutral pH electrolytes: A kinetics and mechanistic study. *Electrochemistry Communications*, 104, 106481. doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106481>
- Menezes, J. A., Margonari, C., Santos, R. B., & Confalonieri, U. (2018). Air Pollution, Climate Change, and Human Health in Brazil. In R. Akhtar & C. Palagiano (Eds.), *Climate Change and Air Pollution: The Impact on Human Health in Developed and Developing Countries* (pp. 375-403). Cham: Springer International Publishing.
- Modibedi, R. M., Mathe, M. K., Motsoeneng, R. G., Khotseng, L. E., Ozoemena, K. I., & Louw, E. K. (2014). Electro-deposition of Pd on Carbon paper and Ni foam via

- surface limited redox-replacement reaction for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 128, 406-411. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.062>
- Modibedi, R. M., Mehlo, T., Ozoemena, K. I., & Mathe, M. K. (2015). Preparation, characterisation and application of Pd/C nanocatalyst in passive alkaline direct ethanol fuel cells (ADEFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(45), 15605-15612. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.113>
- Montillet, A., Comiti, J., & Legrand, J. (1993). Application of metallic foams in electrochemical reactors of filter-press type Part I: Flow characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(10), 1045-1050. doi: <https://doi.org/10.1007/BF00266127>
- Nie, M.-Y., Gu, C., Zhong, K.-L., & Fang, Y.-J. (2012). Catalytic Oxidation Removal of Sulfur Dioxide by Ozone in the Presence of Metallic Ions. *Energy & Fuels*, 26(9), 5590-5595. doi: [10.1021/ef3007646](https://doi.org/10.1021/ef3007646)
- O'Brien, J. A., Hinkley, J. T., Donne, S. W., & Lindquist, S. E. (2010). The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle. *Electrochimica Acta*, 55(3), 573-591. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.067>
- Oruc, M. E., Desai, A. V., Nuzzo, R. G., & Kenis, P. J. A. (2016). Design, fabrication, and characterization of a proposed microchannel water electrolyzer. *Journal of Power Sources*, 307(Supplement C), 122-128. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.062>
- Ou, X., & Luo, Z. (2016). One-step synthesis of Ni₃S₂ nanoplatelets on graphene for high performance supercapacitors. *RSC Advances*, 6(13), 10280-10284. doi: [10.1039/C5RA22426H](https://doi.org/10.1039/C5RA22426H)
- Patel, P., Bhingole, P. P., & Makwana, D. (2018). Manufacturing, characterization and applications of lightweight metallic foams for structural applications: Review. *Materials Today: Proceedings*, 5(9, Part 3), 20391-20402. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.414>
- Ponce De Leon, C., Hussey, W., Frazao, F., Jones, D., Ruggeri, E., Tzortzatos, S., . . . Walsh, F. C. (2014). The 3D printing of a polymeric electrochemical cell body and its characterisation. *Chemical Engineering Transactions*, 41, 1-6. doi: <https://doi.org/10.3303/CET1441001>
- Protsenko, V. S., & Danilov, F. I. (2011). Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2), 105-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.12.014>
- Recio, F. J., Herrasti, P., Vazquez, L., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2013). Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel. *Electrochimica Acta*, 90, 507-513. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.135>
- Richter, E. M., Rocha, D. P., Cardoso, R. M., Keefe, E. M., Foster, C. W., Munoz, R. A. A., & Banks, C. E. (2019). Complete Additively Manufactured (3D-Printed) Electrochemical Sensing Platform. *Analytical Chemistry*, 91(20), 12844-12851. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02573>

- Rivera, F. F., Castañeda, L., Hidalgo, P. E., & Orozco, G. (2017). Study of Hydrodynamics at AsahiTM prototype electrochemical flow reactor, using computational fluid dynamics and experimental characterization techniques. *Electrochimica Acta*, *245*, 107-117. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.134>
- Rivera, F. F., Cruz-Díaz, M. R., Rivero, E. P., & González, I. (2010). Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions. *Electrochimica Acta*, *56*(1), 361-371. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.069>
- Rivera, F. F., de León, C. P., Nava, J. L., & Walsh, F. C. (2015). The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications. *Electrochimica Acta*, *163*, 338-354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.179>
- Rivera, F. F., León, C. P. d., Walsh, F. C., & Nava, J. L. (2015). The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: the FM01-LC flow cell. *Electrochimica Acta*, *161*, 436-452. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.161>
- Rivero, E. P., Cruz-Díaz, M. R., Almazán-Ruiz, F. J., & González, I. (2015). Modeling the effect of non-ideal flow pattern on tertiary current distribution in a filter-press-type electrochemical reactor for copper recovery. *Chemical Engineering Research and Design*, *100*, 422-433. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.036>
- Rohaizad, N., Mayorga-Martinez, C. C., Novotný, F., Webster, R. D., & Pumera, M. (2019). 3D-printed Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. *Electrochemistry Communications*, *103*, 104-108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.010>
- Sandoval, M. A., Fuentes, R., Walsh, F. C., Nava, J. L., & de León, C. P. (2016). Computational fluid dynamics simulations of single-phase flow in a filter-press flow reactor having a stack of three cells. *Electrochimica Acta*, *216*, 490-498. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.045>
- Santasalo-Aarnio, A., Virtanen, J., & Gasik, M. (2016). SO₂ carry-over and sulphur formation in a SO₂-depolarized electrolyser. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *20*(6), 1655-1663. doi: [10.1007/s10008-016-3169-8](https://doi.org/10.1007/s10008-016-3169-8)
- Scott, K., & Goodridge, F. (1995). *Electrochemical Process Engineering A Guide to the Design of Electrolytic Plant*. New York: Springer Science+ Business Media.
- Scott, K., & Lobato, J. (2002). Determination of a Mass-Transfer Coefficient Using the Limiting-Current Technique. *The Chemical Educator*, *7*(4), 214-219. doi: [10.1007/s00897020579a](https://doi.org/10.1007/s00897020579a)
- Scott, K., Taama, W., & Cheng, H. (1999). Towards an electrochemical process for recovering sulphur dioxide. *Chemical Engineering Journal*, *73*(2), 101-111. doi: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00023-6)
- Schalenbach, M., Kasian, O., Ledendecker, M., Speck, F. D., Mingers, A. M., Mayrhofer, K. J. J., & Cherevko, S. (2018). The Electrochemical Dissolution of Noble Metals in Alkaline Media. *Electrocatalysis*, *9*(2), 153-161. doi: [10.1007/s12678-017-0438-y](https://doi.org/10.1007/s12678-017-0438-y)
- Shalom, M., Ressnig, D., Yang, X., Clavel, G., Fellingner, T. P., & Antonietti, M. (2015). Nickel nitride as an efficient electrocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(15), 8171-8177. doi: [10.1039/C5TA00078E](https://doi.org/10.1039/C5TA00078E)



- Shao, M. (2011). Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2433-2444. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.093>
- Sivanantham, A., Ganesan, P., & Shanmugam, S. (2016). Hierarchical NiCo₂S₄ Nanowire Arrays Supported on Ni Foam: An Efficient and Durable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Functional Materials*, 26(26), 4661-4672. doi: 10.1002/adfm.201600566
- Skavas, E., Adriaens, M., & Hemmingsen, T. (2006). A comparative study of sulphite oxidation under alkaline conditions by use of wall-jet flow cell and rotating disc electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 1(8), 414-424.
- Skavås, E., & Hemmingsen, T. (2007). Kinetics and mechanism of sulphite oxidation on a rotating platinum disc electrode in an alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3510-3517. doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.038>
- Song, F., Li, W., Yang, J., Han, G., Liao, P., & Sun, Y. (2018). Interfacing nickel nitride and nickel boosts both electrocatalytic hydrogen evolution and oxidation reactions. *Nature Communications*, 9(1), 4531. doi: 10.1038/s41467-018-06728-7
- Steimke, J. L., Steeper, T. J., Cólón-Mercado, H. R., & Gorenssek, M. B. (2015). Development and testing of a PEM SO₂-depolarized electrolyzer and an operating method that prevents sulfur accumulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(39), 13281-13294. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.041>
- Sun, F., Dai, Y., & Yu, X. (2017). Air pollution, food production and food security: A review from the perspective of food system. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(12), 2945-2962. doi: [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61814-8](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61814-8)
- Sun, Z., Zhao, Y., Gao, H., & Hu, G. (2010). Removal of SO₂ from Flue Gas by Sodium Humate Solution. *Energy & Fuels*, 24(2), 1013-1019. doi: 10.1021/ef901052r
- Szánto, D. A., Cleghorn, S., Ponce-de-León, C., & Walsh, F. C. (2008). The limiting current for reduction of ferricyanide ion at nickel: The importance of experimental conditions. *AIChE Journal*, 54(3), 802-810. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.11420>
- Taylor, R., Davenport, R., Talbot, J., Herz, R., Luc, W., Genders, D., . . . Brown, L. (2014). Status of the Solar Sulfur Ammonia Thermochemical Hydrogen Production System for Splitting Water - Proceedings of the SolarPACES 2013 International Conference. *Energy Procedia*, 49, 2047-2058. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.217>
- . Technical Datasheet - fumapem® FAA-3. (2016). Germany: FUMATECH BWT GmbH.
- Teng, X., Wang, J., Ji, L., Tang, W., & Chen, Z. (2018). Hierarchically Structured Ni Nanotube Array-Based Integrated Electrodes for Water Splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 2069-2077. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03499
- Tolmachev, Y. V., & Scherson, D. A. (2004). The electrochemical oxidation of sulfite on gold: UV-Vis reflectance spectroscopy at a rotating disk electrode. *Electrochimica Acta*, 49(8), 1315-1319. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.07.018>
- Trinidad, P., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2006). The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor. *Electrochimica Acta*, 52(2), 604-613. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.040>

- Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K., & Boettcher, S. W. (2014). Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(18), 6744-6753. doi: 10.1021/ja502379c
- Uvarov, V., & Popov, I. (2015). An estimation of the correctness of XRD results obtained from the analysis of materials with bimodal crystallite size distribution. *CrystEngComm*, *17*(43), 8300-8306. doi: 10.1039/C5CE01799H
- Vagia, E. C., Muradov, N., Kalyva, A., T-Raissi, A., Qin, N., Srinivasa, A. R., & Kakosimos, K. E. (2017). Solar hybrid photo-thermochemical sulfur-ammonia water-splitting cycle: Photocatalytic hydrogen production stage. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.210>
- van Drunen, J., Pilapil, B. K., Makonnen, Y., Beauchemin, D., Gates, B. D., & Jerkiewicz, G. (2014). Electrochemically Active Nickel Foams as Support Materials for Nanoscopic Platinum Electrocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*(15), 12046-12061. doi: <https://doi.org/10.1021/am501097t>
- Varga, K., Baradlai, P., & Vértes, A. (1997). In-situ radiotracer studies of sorption processes in solutions containing (bi)sulfite ions—I. Polycrystalline gold. *Electrochimica Acta*, *42*(7), 1143-1155. doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00267-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00267-8)
- Vázquez, L., Alvarez-Gallegos, A., Sierra, F. Z., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2010). Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics. *Electrochimica Acta*, *55*(10), 3437-3445. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.066>
- Walsh, F. C. (1993). *A First Course in Electrochemical Engineering*. Alresford, UK: The Electrochemical Engineering Consultancy.
- Wang, D., Lu, Y., Li, Z., Wang, X., & Xu, H. (2018). Integrated electrochemical-aerating oxidation in recovery system of seawater flue gas desulfurization. *Chemical Engineering Journal*, *338*, 184-190. doi: 10.1016/j.cej.2017.12.151
- Wang, J., & Yang, P. (2018). Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *82*, 1969-1978. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.029>
- Wang, N., Tao, B., Miao, F., & Zang, Y. (2019). Electrodeposited Pd/graphene/ZnO/nickel foam electrode for the hydrogen evolution reaction. *RSC Advances*, *9*(58), 33814-33822. doi: 10.1039/C9RA05335B
- Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S. Z., & Xu, Z. J. (2019). Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. *Chemical Society Reviews*, *48*(9), 2518-2534. doi: 10.1039/C8CS00848E
- Wei, C., & Xu, Z. J. (2018). The Comprehensive Understanding of as an Evaluation Parameter for Electrochemical Water Splitting. *Small Methods*, *2*(11), 1800168. doi: 10.1002/smtd.201800168
- Wu, H., Cai, W., Long, M., Wang, H., Wang, Z., Chen, C., . . . Yu, X. (2016). Sulfur Dioxide Capture by Heterogeneous Oxidation on Hydroxylated Manganese Dioxide.



- Environmental Science & Technology*, 50(11), 5809-5816. doi: 10.1021/acs.est.5b05592
- Wygant, B. R., Kawashima, K., & Mullins, C. B. (2018). Catalyst or Precatalyst? The Effect of Oxidation on Transition Metal Carbide, Pnictide, and Chalcogenide Oxygen Evolution Catalysts. *ACS Energy Letters*, 3(12), 2956-2966. doi: 10.1021/acsenergylett.8b01774
- Xiao, W., Cordeiro, M. A. L., Gong, M., Han, L., Wang, J., Bian, C., . . . Wang, D. (2017). Optimizing the ORR activity of Pd based nanocatalysts by tuning their strain and particle size. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9867-9872. doi: 10.1039/C7TA02479G
- Xue, L., Zhang, P., Chen, S., Wang, L., & Wang, J. (2013). Sensitivity study of process parameters in membrane electrode assembly preparation and SO₂ depolarized electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 11017-11022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.120>
- Yan, S., & Wu, G. (2017). SO₂ Emissions in China – Their Network and Hierarchical Structures. *Scientific Reports*, 7, 46216. doi: 10.1038/srep46216
- Yang, B., Yu, G., & Shuai, D. (2007). Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution using palladized nickel foam cathode. *Chemosphere*, 67(7), 1361-1367. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.046
- Yang, C., Hu, Y., Cao, L., & Yang, J. (2012). Circulating Regeneration and Resource Recovery of Flue Gas Desulfurization Residuals using a Membrane Electroreactor: From Lab Concept to Commercial Scale. *Environmental Science & Technology*, 46(20), 11273-11279. doi: 10.1021/es302146m
- Yilmaz, F., Balta, M. T., & Selbaş, R. (2016). A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 171-178. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.060>
- Yu, F., Zhou, H., Huang, Y., Sun, J., Qin, F., Bao, J., . . . Ren, Z. (2018). High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting. *Nature Communications*, 9(1), 2551. doi: 10.1038/s41467-018-04746-z
- Yu, H., Xiang, Q., Fang, M., Yang, Q., & Feron, P. (2012). Promoted CO₂ absorption in aqueous ammonia. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2(3), 200-208. doi: 10.1002/ghg.1280
- Zelinsky, A. G. (2015). Anode current on gold in mixed thiosulfate-sulfite electrolytes. *Electrochimica Acta*, 154, 315-320. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.097>
- Zelinsky, A. G. (2016). Features of Sulfite Oxidation on Gold Anode. *Electrochimica Acta*, 188, 727-733. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.064>
- Zelinsky, A. G., & Pirogov, B. Y. (2017). Electrochemical oxidation of sulfite and sulfur dioxide at a renewable graphite electrode. *Electrochimica Acta*, 231, 371-378. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.070>
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>



- Zhang, X., Xu, H., Li, X., Li, Y., Yang, T., & Liang, Y. (2016). Facile Synthesis of Nickel–Iron/Nanocarbon Hybrids as Advanced Electrocatalysts for Efficient Water Splitting. *ACS Catalysis*, *6*(2), 580-588. doi: 10.1021/acscatal.5b02291
- Zhu, W., Zhang, R., Qu, F., Asiri, A. M., & Sun, X. (2017). Design and Application of Foams for Electrocatalysis. *ChemCatChem*, *9*(10), 1721-1743. doi: 10.1002/cctc.201601607
- Zhu, Y., Chen, H.-C., Hsu, C.-S., Lin, T.-S., Chang, C.-J., Chang, S.-C., . . . Chen, H. M. (2019). Operando Unraveling of the Structural and Chemical Stability of P-Substituted CoSe₂ Electrocatalysts toward Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions in Alkaline Electrolyte. *ACS Energy Letters*, *4*(4), 987-994. doi: 10.1021/acsenergylett.9b00382
- Zou, X., & Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*, *44*(15), 5148-5180. doi: 10.1039/C4CS00448E

10. APÉNDICES

I. Notación de variables

A continuación, se resumen las variables descritas en este trabajo. Variables adimensionales se indican con un guion (-). Se muestran unidades del SI.

Abr.	Significado	Unidades
A_{cross}	Área transversal del canal de flujo	m^2
A_e	Área del electrodo por unidad de volumen	$m^2 m^{-3}$
A	Área del electrodo (geométrica proyectada)	m^2
a	Coefficiente geométrico para correlaciones adimensionales	-
B	Ancho del canal de flujo	m
b	Exponente hidráulico para correlaciones adimensionales	-
C_μ	Coefficiente adimensional del modelo k- ϵ	-
$C_{\epsilon 1}$	Coefficiente adimensional del modelo k- ϵ	-
$C_{\epsilon 2}$	Coefficiente adimensional del modelo k- ϵ	-
c	Concentración	$mol m^{-3}$
c_i	Concentración de la especie i	$mol m^{-3}$
c_b	Concentración en el seno de la solución	$mol m^{-3}$
c_s	Concentración superficial	$mol m^{-3}$
c_t	Concentración del trazador en el tiempo t (M)	$mol m^{-3}$
D	Coefficiente de difusividad	$m^2 s^{-1}$
D_{ax}	Coefficiente de dispersión axial	$m^2 s^{-1}$
d_e	Diámetro equivalente	m
E	Potencial del electrodo	V
E_{RHE}	Potencial del electrodo contra RHE	V
$E_{Ag/AgCl}$	Potencial del electrodo contra Ag/AgCl	V
E^0	Potencial estándar del electrodo	V
$E_{Ag/AgCl}^0$	Potencial estándar del electrodo Ag/AgCl	V
$E(\theta)$	Concentración adimensional normalizada	-
F	Constante de Faraday (96,487)	$A s^{-1} mol^{-1}$
g	Constante de aceleración de la gravedad (9.81)	$m s^{-2}$
h_{in}	Altura de la columna de líquido a la entrada del reactor	m

Continuación

h_{out}	Altura de la columna de líquido a la salida del reactor	m
I	Corriente eléctrica	A
I_L	Corriente eléctrica límite	A
i	Densidad de corriente por unidad de masa de catalizador	$A\ m^{-2}\ g^{-1}$
J_D	Factor pre-exponencial del coeficiente de transferencia de masa	$m\ s^{-1}$
j	Densidad de corriente	$A\ m^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$A\ m^{-2}$
j_k	Densidad de corriente cinética	$A\ m^{-2}$
j_L	Densidad de corriente límite	$A\ m^{-2}$
j_P	Densidad de corriente consumida por el proceso P	$A\ m^{-2}$
K	Constante de equilibrio	-
k_i	Constante de velocidad general	$m\ s^{-1}$
k	Energía cinética turbulenta	$m^2\ s^{-2}$
k_m	Coefficiente de transferencia de masa	$m\ s^{-1}$
k_s	Constante de velocidad heterogénea general	$m\ s^{-1}$
k_s^0	Constante de velocidad heterogénea	$m\ s^{-1}$
L	Longitud del canal de flujo	m
L_e	Longitud adimensional	-
n_i	Orden de reacción de la especie i	-
n_0	Moles iniciales de ion sulfito	mol
n_t	Moles de ion sulfito en el tiempo t	mol
P_0	Presión a la salida del reactor	Pa
P_k	Término de generación de turbulencia	-
Pe	Número de Péclet	-
p	Presión	Pa
Q	Flujo volumétrico o caudal	$m^3\ s^{-1}$
R	Constante universal de los gases (8.314)	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R_i	Velocidad global para la especie i	$mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
r_j	Expresión de velocidad del paso de reacción j	$mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
Re	Número de Reynolds	-
S	Separación membrana-electrodo	m
Sc	Número de Schmidt	-

**Continuación**

Sh	Número de Sherwood	-
T	Temperatura absoluta	K
t	Tiempo	s
t_p	Tiempo de concentración máxima en la curva RTD	s
U_0	Velocidad promedio a la entrada del reactor	$m\ s^{-1}$
\mathbf{u}	Vector de velocidad	$m\ s^{-1}$
u	Velocidad promedio lineal del fluido	$m\ s^{-1}$
u^+	velocidad normalizada dentro de la capa logarítmica	-
V_C	Voltaje total de la celda	V
V_e	Volumen del electrodo en el canal de flujo	m^3
V_R	Volumen del reactor	m^3
V_S	Volumen del sensor de cobre	m^3
Y_C	Consumo energético	$kWh\ mol^{-1}$
Y_E	Rendimiento energético	$mol\ kWh^{-1}$
Z_D	Energía de activación para la difusión	$J\ mol^{-1}$
z	Número de electrones transferidos	

Letras griegas

α	Coeficiente de transferencia de carga catódico	-
β	Coeficiente de transferencia de carga anódico	-
γ	Factor de realce o mejora	-
Δp	Caída de presión	Pa
δ	Espesor de la capa de difusividad	m
ε	Velocidad de disipación de la energía turbulenta	$m^2\ s^{-3}$
ϵ	Porosidad	-
η	Sobrepotencial	V
θ	Tiempo adimensional normalizado	-
θ_i	Cobertura de la superficie de la especie i	-
μ	Viscosidad dinámica	Pa s
μ_T	Viscosidad turbulenta	Pa s
ν	Viscosidad cinemática de la solución	$m^2\ s^{-1}$
π_i, π_f	Parámetro de interés (masa/longitud) en piezas 3D	mg; cm



Continuación

ρ	Densidad del fluido	kg m^{-3}
ρ_L	Densidad del fluido dentro del manómetro	kg m^{-3}
σ_k	Coefficiente adimensional del modelo k- ϵ	-
σ_ϵ	Coefficiente adimensional del modelo k- ϵ	-
τ	Tiempo de residencia	s
φ	Cociente adimensional de retención	-
Ω	Energía de activación formal	J mol^{-1}
ω	Velocidad de rotación angular	s^{-1}

II. Matriz experimental de las condiciones evaluadas en el análisis cinético.

Variable estudiada	Catión	[SO ₃ ²⁻] (mM)	Temperatura (°C)	rpm	Velocidad de barrido (mV s ⁻¹)	pH promedio	Temperatura promedio (°C)
Velocidad de barrido	NH ₄ ⁺	50	22	0	10	7.50	21.8
	NH ₄ ⁺	50	22	0	50	7.47	22.2
	NH ₄ ⁺	50	22	0	100	7.50	23.1
Velocidad angular	NH ₄ ⁺	50	22	600	50	7.40	23.3
	NH ₄ ⁺	50	22	800	50	7.40	23.8
	NH ₄ ⁺	50	22	1000	50	7.39	23.5
	NH ₄ ⁺	50	22	1200	50	7.39	23.5
	NH ₄ ⁺	50	22	1600	50	7.40	24.1
	NH ₄ ⁺	50	22	2000	50	7.50	22.5
	NH ₄ ⁺	-	22	400	50	6.88	22.5
Concentración de ion sulfito	NH ₄ ⁺	25	22	400	50	7.27	24.3
	NH ₄ ⁺	30	22	400	50	7.24	24.2
	NH ₄ ⁺	40	22	400	50	7.24	24.0
	NH ₄ ⁺	50	22	400	50	7.40	24.0
	NH ₄ ⁺	60	22	400	50	7.45	24.5
Temperatura	NH ₄ ⁺	50	35	400	50	7.30	35.9
	NH ₄ ⁺	50	35	800	50	7.30	35.9
	NH ₄ ⁺	50	35	1200	50	7.30	35.7
	NH ₄ ⁺	50	35	1600	50	7.32	35.6
	NH ₄ ⁺	50	35	2000	50	7.28	35.7
	NH ₄ ⁺	50	40	400	50	7.22	41.4
	NH ₄ ⁺	50	40	800	50	7.19	41.0
	NH ₄ ⁺	50	40	1200	50	7.21	40.6
	NH ₄ ⁺	50	40	1600	50	7.20	40.5
	NH ₄ ⁺	50	40	2000	50	7.20	40.7
	NH ₄ ⁺	50	45	400	50	7.08	46.1
	NH ₄ ⁺	50	45	800	50	7.07	45.7
	NH ₄ ⁺	50	45	1200	50	7.06	45.6
	NH ₄ ⁺	50	45	1600	50	7.07	45.6
	NH ₄ ⁺	50	45	2000	50	7.07	45.5
	NH ₄ ⁺	50	50	400	50	7.00	49.3
	NH ₄ ⁺	50	50	800	50	6.99	49.8
	NH ₄ ⁺	50	50	1200	50	6.99	50.0
	NH ₄ ⁺	50	50	1600	50	6.98	49.9
NH ₄ ⁺	50	50	2000	50	6.97	49.8	
Sustrato (GCE)	NH ₄ ⁺	50	22	400	50	7.66	22.4

Variable estudiada	Catión	[SO ₃ ²⁻] (mM)	Temperatura (°C)	rpm	Velocidad de barrido (mV s ⁻¹)	pH promedio	Temperatura promedio (°C)
Velocidad de barrido	Na ⁺	50	22	0	50	8.32	24.2
	Na ⁺	50	22	0	100	8.42	24.0
	Na ⁺	50	22	800	50	8.45	22.4
Velocidad angular	Na ⁺	50	22	1200	50	8.53	22.2
	Na ⁺	50	22	1600	50	8.42	21.5
	Na ⁺	50	22	2000	50	8.48	21.9
	Na ⁺	-	22	400	50	7.49	23.8
	Na ⁺	25	22	400	50	8.12	25.2
	Na ⁺	30	22	400	50	8.09	24.9
	Na ⁺	40	22	400	50	8.20	25.3
Concentración de ion sulfito	Na ⁺	50	22	400	50	8.47	22.3
	Na ⁺	60	22	400	50	8.47	25.7
	Na ⁺	50	35	400	50	8.44	35.0
	Na ⁺	50	40	400	50	8.40	40.4
	Na ⁺	50	45	400	50	8.39	44.8
Temperatura	Na ⁺	50	50	400	50	8.35	49.9
	Na ⁺	50	35	800	50	8.44	34.8
	Na ⁺	50	35	1200	50	8.45	35.0
	Na ⁺	50	35	1600	50	8.44	35.0
	Na ⁺	50	35	2000	50	8.46	35.2
	Na ⁺	50	40	800	50	8.40	40.2
	Na ⁺	50	40	1200	50	8.40	40.0
	Na ⁺	50	40	1600	50	8.38	39.9
	Na ⁺	50	40	2000	50	8.38	40.2
	Na ⁺	50	45	800	50	8.38	45.5
	Na ⁺	50	45	1200	50	8.37	45.2
	Na ⁺	50	45	1600	50	8.37	45.3
	Na ⁺	50	45	2000	50	8.38	44.8
	Na ⁺	50	50	800	50	8.31	50.1
	Na ⁺	50	50	1200	50	8.30	50.0
	Na ⁺	50	50	1600	50	8.31	50.3
	Na ⁺	50	50	2000	50	8.30	50.0
	Na ⁺	50	22	400	50	8.36	25.2
	Na ⁺	50	22	0	50	8.32	24.2
	Na ⁺	50	22	0	100	8.42	24.0
Sustrato (GCE)	Na ⁺	50	22	800	50	8.45	22.4

III. Validación del mecanismo de reacción por el método SSA

Se muestra a continuación una hoja de cálculo del software Maple que detalla la definición de las expresiones de velocidad y la validación del mecanismo de reacción.

Sulfite Electrooxidation Mechanism Sheet

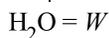
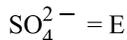
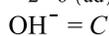
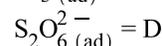
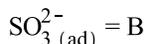
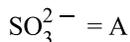
For each rate equation,

For each rate equation,

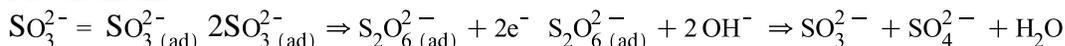
r_i means consumption rate ($-r_A$), while r_{-i} means production rate (r_A). R represents the

global concentration derivative of species i ($\frac{dC}{dt}$ or $\frac{\Gamma d\theta}{dt}$ for adsorption). Also,

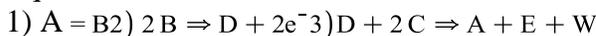
nomenclature is :



Mechanism C



Equivalent form



Rate expressions

$$> 1 = \theta_S + \theta_B + \theta_D$$

$$1 = \theta_S + \theta_B + \theta_D$$

Reaction 1: A=B

$$> r_1 := k_1 \cdot C_A \cdot \theta_S$$

$$r_1 := k_1 C_A \theta_S$$

$$> r_{-1} := k_{-1} \cdot \theta_B$$

$$r_{-1} := k_{-1} \theta_B$$

Reaction 2: $2B \Rightarrow D + 2e^-$

$$> r_2 := k_2 \cdot \theta_B^2 \cdot \exp(\alpha \cdot f \cdot E)$$

$$r_2 := k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E}$$

$$> r_{-2} := k_{-2} \cdot \theta_D \cdot \exp(-(1 - \alpha) \cdot f \cdot E)$$

$$r_{-2} := k_{-2} \theta_D e^{-(1 - \alpha) f E}$$

Here it should be noted that : $\frac{r_2}{2} = \frac{r_{-2}}{1}$

Reaction 3: $D + 2C \Rightarrow A + E + W$

$$> r_3 := k_3 \cdot \theta_D \cdot C_C^2$$

$$r_3 := k_3 \theta_D C_C^2$$

Mass balances for each specie

$$> R_A := r_4 + r_{-1} - r_1$$

$$R_A := -C_A k_1 \theta_S + k_{-1} \theta_B + r_4$$

$$> R_B := r_1 - r_{-1} - r_2 + 2 \cdot r_{-2}$$

$$R_B := k_1 C_A \theta_S - k_{-1} \theta_B - k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E} + 2 k_{-2} \theta_D e^{-(1-\alpha) f E}$$

$$> R_D := r_2 - 2 \cdot r_{-2} - r_3$$

$$R_D := k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E} - 2 k_{-2} \theta_D e^{-(1-\alpha) f E} - k_3 \theta_D C_C^2$$

$$> R_E := r_3$$

$$R_E := k_3 \theta_D C_C^2$$

If Step 2 is the RDS

If step 2 is the RDS, we have the following limits

$$> k_{-2} := 0;$$

$$k_{-2} := 0$$

$$> Eq1 := r_1 = r_{-1}$$

$$Eq1 := k_1 C_A \theta_S = k_{-1} \theta_B$$

$$> solve(Eq1, \theta_B);$$

$$\frac{k_1 C_A \theta_S}{k_{-1}}$$

$$> \theta_B := \frac{k_1 C_A \theta_S}{k_{-1}}$$

$$\theta_B := \frac{k_1 C_A \theta_S}{k_{-1}}$$

$$> Eq2 := 0 = R_D$$

$$Eq2 := 0 = k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E} - k_3 \theta_D C_C^2$$

$$> solve(Eq2, \theta_D);$$

$$\frac{k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E}}{C_C^2 k_3}$$

$$> \theta_D := \frac{k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E}}{C_C^2 k_3}$$

$$\theta_D := \frac{k_2 \theta_B^2 e^{\alpha f E}}{C_C^2 k_3}$$



RDS expression

$$> R_E$$

$$\frac{k_2 k_1^2 C_A^2 \theta_S^2 e^{\alpha f E}}{k_{-1}^2}$$

$$> R_{E1} := \text{simplify}(R_E)$$

$$R_{E1} := \frac{k_2 k_1^2 C_A^2 \theta_S^2 e^{\alpha f E}}{k_{-1}^2}$$

$$> i_2 := nF \cdot R_{E1}$$

$$i_2 := \frac{nF k_2 k_1^2 C_A^2 \theta_S^2 e^{\alpha f E}}{k_{-1}^2}$$

Current density for the RDS

> restart;

$$\#K_1 := \frac{k_1^2}{k_{-1}^2} \text{ ads coef, } \theta_S = 1 - \theta_B + \theta_D : \theta_S = 1 - \theta_B$$

$$> i_2 := nF k_2 K_1 C_A^2 (1 - \theta_B)^2 e^{\alpha f E}$$

$$i_2 := nF k_2 K_1 C_A^2 (1 - \theta_B)^2 e^{\alpha f E}$$

This expression explains the experimental values, because the Tafel slope is α .

IV. Planos del reactor de platos paralelos

Los siguientes planos fueron generados para cada modelo 3D en SolidWorks®. Todas las dimensiones están expresadas en milímetros. Cabe mencionar que, aunque cada modelo se encuentra a una escala 1:1 en el documento original, los planos presentados en esta sección se encuentran ajustados para llenar las páginas.

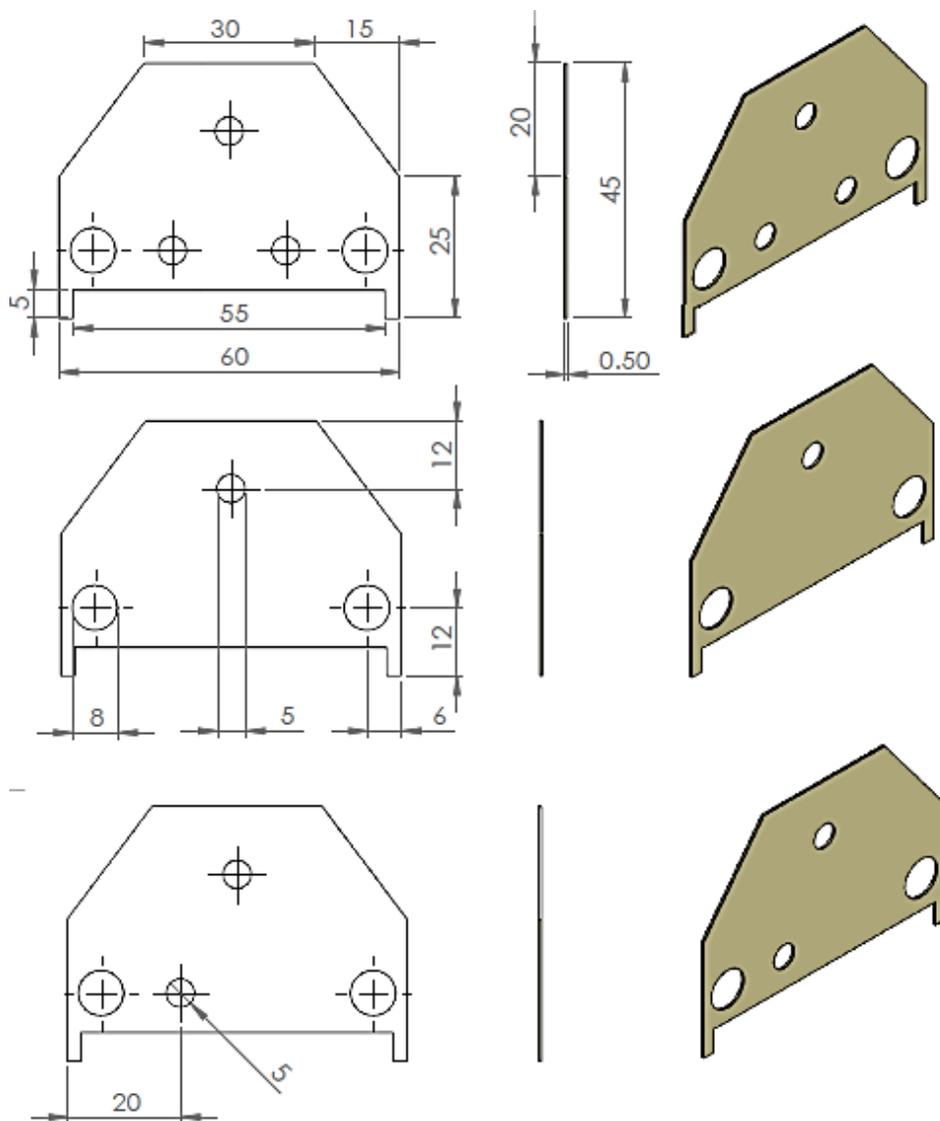


Figura 10.1. Plano del fijador del colector de corriente.

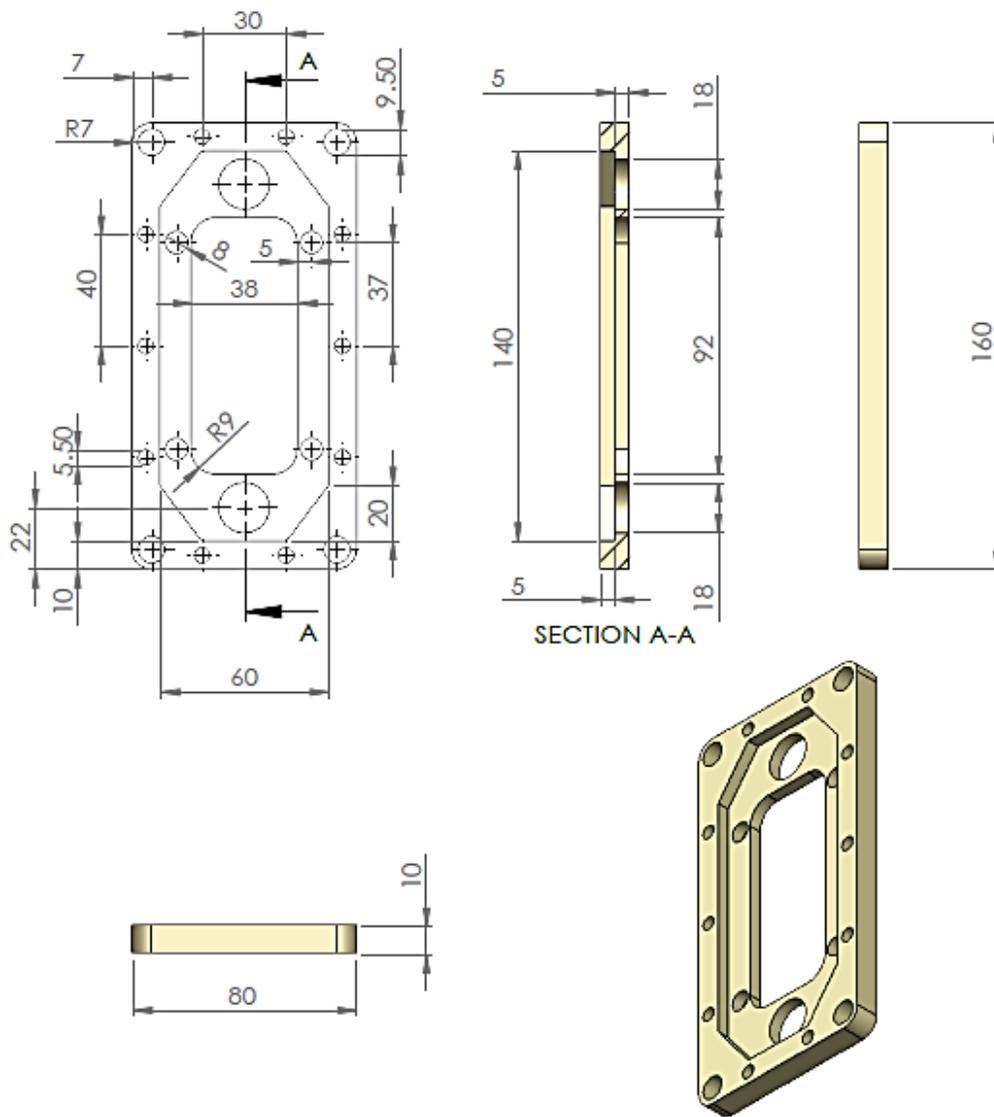


Figura 10.2. Plano del plato de compresión (con visualizador de flujo).

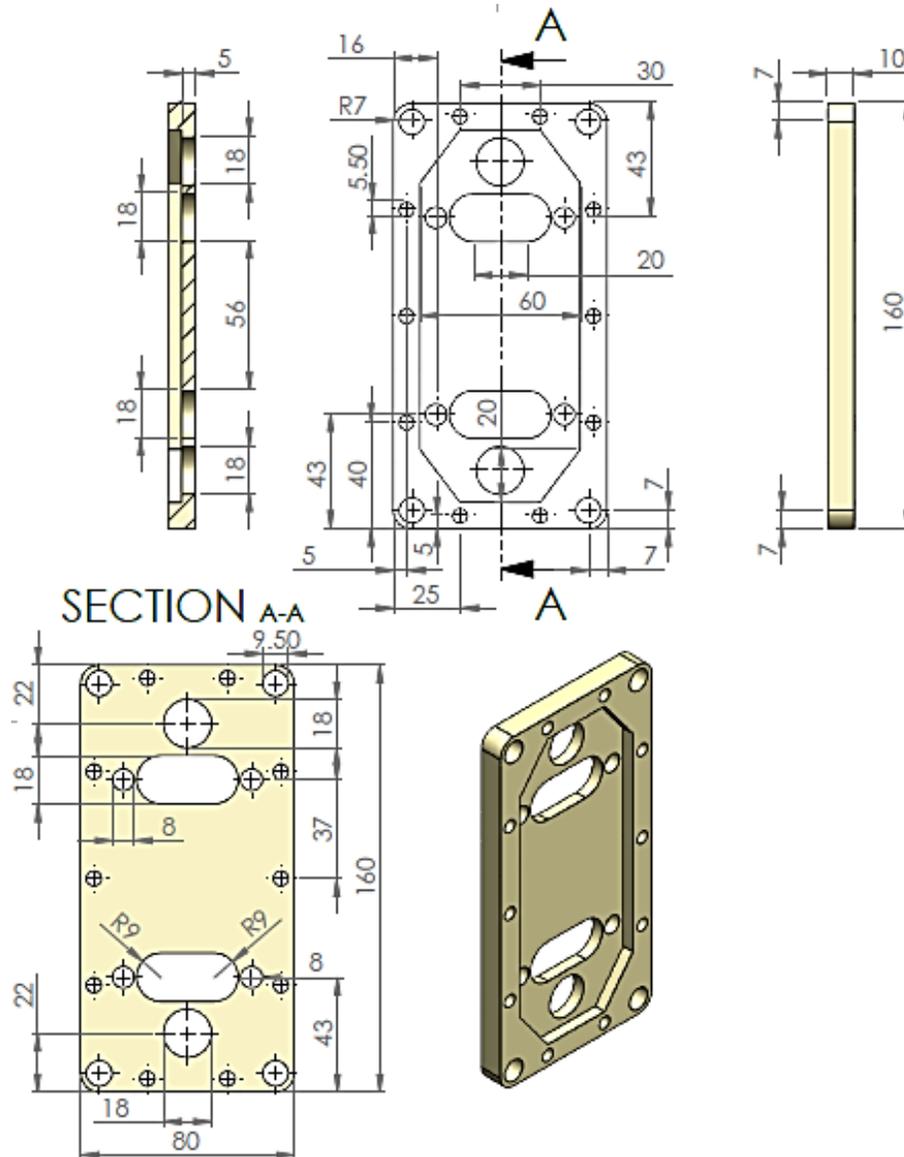


Figura 10.3. Plano del plato de compresión.

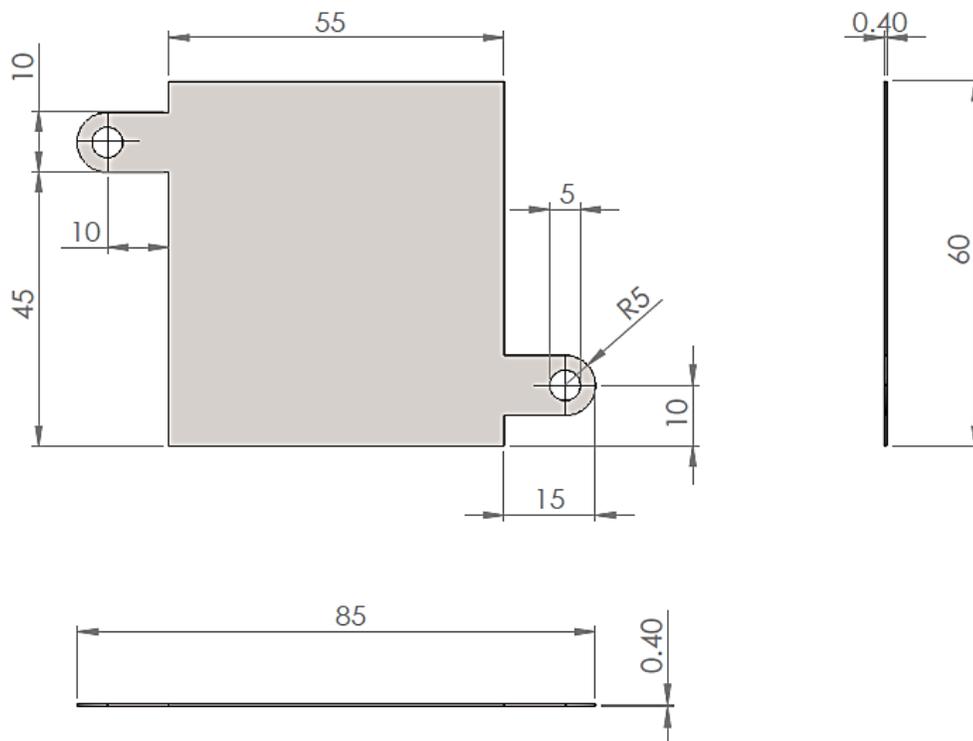


Figura 10.4. Plano del colector de corriente de acero inoxidable.

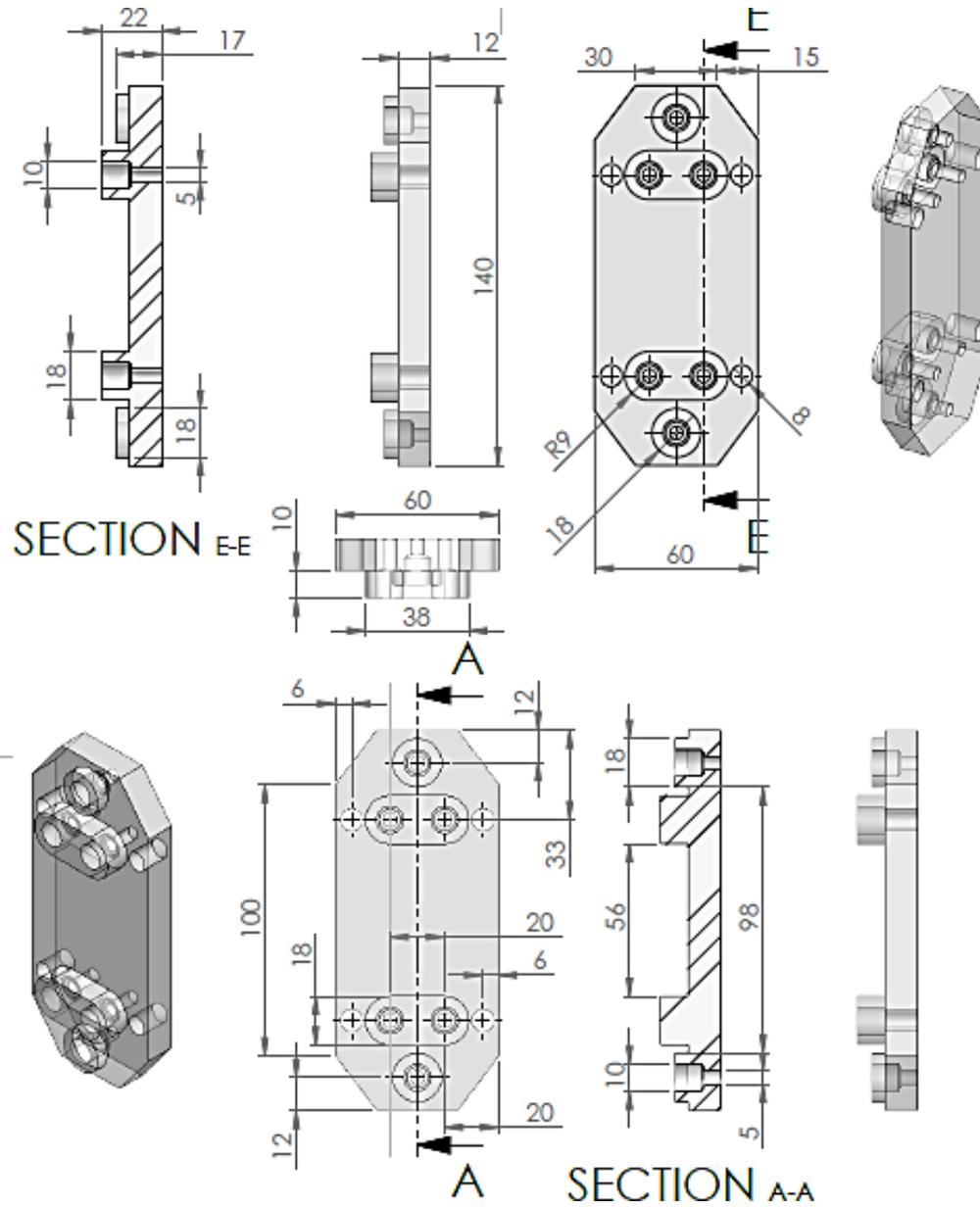


Figura 10.5. Plano del plato de conexión final translúcido.

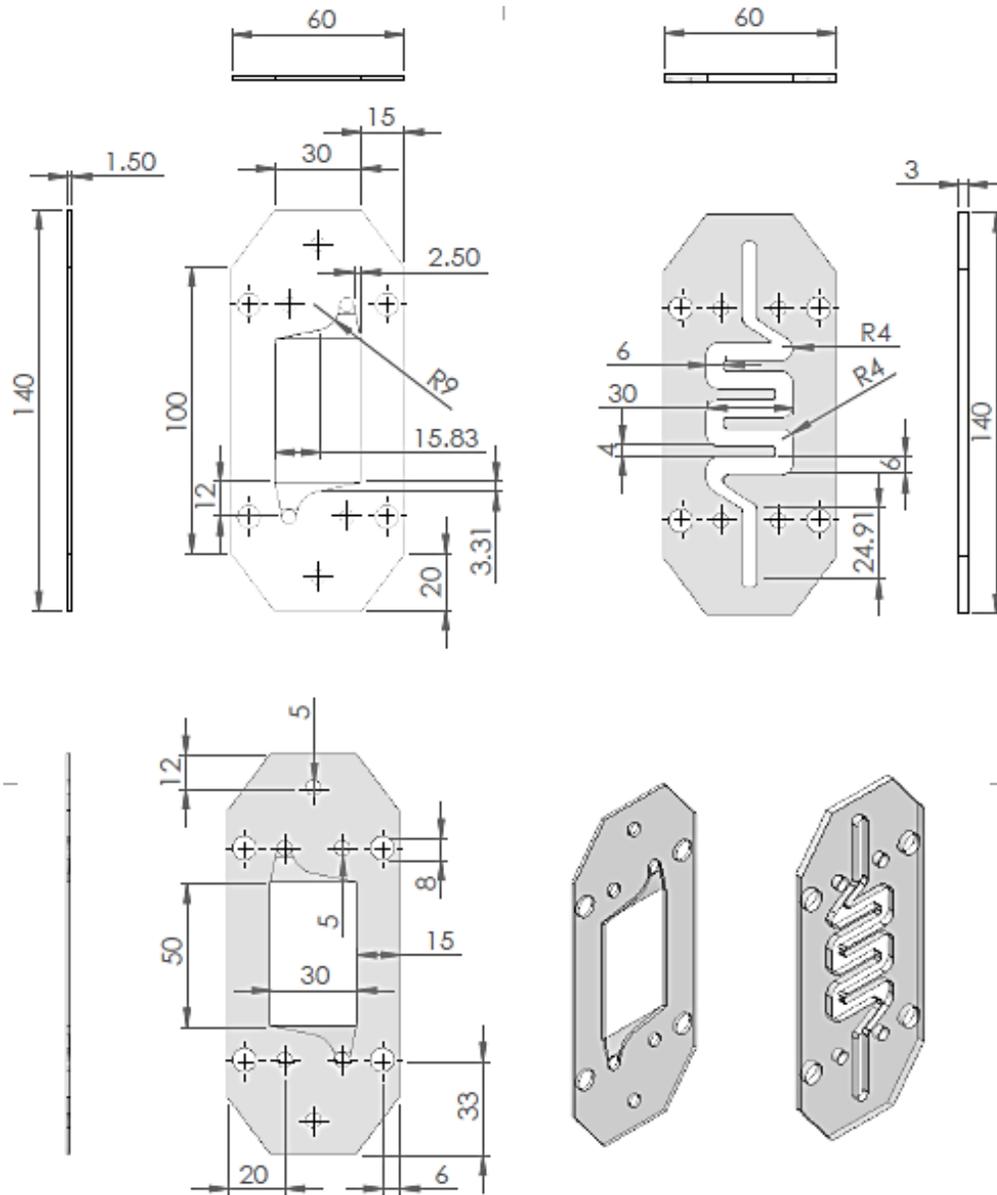


Figura 10.6. Plano del plato de flujo y el plato de intercambio de calor.



V. Pretratamiento de membranas

Membrana de intercambio de protones: Nafion® 117

Una hoja de Nafion® 117 fue tratada en seis diferentes soluciones. Para ello, la hoja fue sumergida en la solución correspondiente por una hora a una temperatura controlada de 80°C. Las etapas se describen como sigue:

Etapas 1: Agua desionizada (CTR Scientific®) fue usada para hidratarla membrana y remover sólidos.

Etapas 2: 100 mL de una solución al 30% (v/v) de peróxido de hidrógeno (J.T. Baker®) fueron usados para remover contaminantes orgánicos de la membrana.

Etapas 3: 100 mL de una solución 0.1 M de ácido sulfúrico (J.T. Baker®, 97.3%) fue usada para añadir grupos sulfónicos a la estructura de la membrana.

Etapas 4: Agua desionizada fue usada para remover las sustancias y limpiar la membrana.

Una vez que la cuarta etapa fue completada, la hoja de la membrana fue enjuagada y almacenada en agua desionizada por 24 horas a temperatura ambiente. Adicionalmente, el contenedor con agua fue degasificado por 15 minutos con argón de ultra alta pureza (UHP) por 10 minutos.

Membrana de intercambio aniónico: Fumapem® FAA-3

Originalmente, la membrana *fumapem*® FAA-3 se encuentra en su forma deshidratada como una hoja de color pardo entre dos láminas plásticas. Para evitar un daño físico de la membrana, ésta debe retirarse de las láminas solo antes de ser usada. Además, es importante recortar las hojas de la membrana con sumo cuidado para evitar fugas una vez instalada. Se recomienda el uso de guantes y evitar superficies ásperas.

El pretratamiento de la membrana *Fumapem*® FAA-3 se llevó a cabo según los pasos sugeridos en el documento técnico del fabricante ("Technical Datasheet - *fumapem*® FAA-3," 2016). Ya que al inicio la membrana se encuentra en su forma de bromuro, deben introducirse los grupos hidróxido a través de los siguientes pasos:

Etapas 1: La membrana fue enjuagada con agua desionizada para remover sólidos.



Etap 2: Un contenedor plástico fue llenado con 500 mL de una solución 1 M de hidróxido de potasio (J.T. Baker[®], 1.02 N). Luego, la hoja de la membrana fue completamente sumergida en la solución.

Etap 3: La solución alcalina de almacenaje fue degasificada con Ar UHP por al menos 15 minutos. Luego, el contenedor fue sellado con Parafilm[®], tratando de evacuar la mayor cantidad de aire posible. La membrana se dejó sumergida por al menos 24 horas.

Etap 4: La membrana fue extraída de la solución alcalina y enjuagada cuidadosamente con agua desionizada. Luego, fue sumergida nuevamente en un contenedor similar con agua desionizada, el cual fue sellado de la misma manera. La membrana se mantuvo dentro por 8 horas antes de usarse.

Una vez que la membrana se extrajo del contenedor, se usó inmediatamente en las pruebas experimentales. Adicionalmente, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Por ningún motivo se debe dejar que la membrana se seque, ya que esto provocará serios daños estructurales que imposibilitan su uso nuevamente.
- A la hora de burbujear, se debe usar un flujo moderado para no dañar la membrana. Se recomienda burbujear por las paredes, y no directamente sobre la membrana.
- Evitar en lo posible que la membrana se enrolle o doble una vez almacenada. Se pueden usar láminas de acrílico para extender la membrana. Tratar de que no existan burbujas adheridas a la membrana antes de sellar el contenedor.
- A la hora de colocar la membrana en el reactor, enjuagar la membrana y las superficies de contacto con agua desionizada para facilitar su manipulación. Esto además mejora su adhesión a los empaques en comparación a la membrana seca.
- Luego de cada prueba, colocar inmediatamente la membrana en un contenedor con agua desionizada y repetir el proceso de sellado. Si se busca volver a utilizarla, se recomienda repetir el tratamiento alcalino.
- De manera general, tratar de exponer el menor tiempo posible la membrana al aire seco. De ser posible, trabajar en una campana o cámara de guantes con nitrógeno.

VI. Estabilidad química de materiales para impresión 3D

Sustancia Química	ABS (filamento)			ABS (impreso)		
	% Δ L	% Δ W	% Δ m	% Δ L	% Δ W	% Δ m
Acético ácido (glacial)	0.4	31.3	64.0	10.3	6.5	52.4
Acético ácido (5%)	0.4	0.0	0.4	2.0	4.9	1.0
Acetona	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NH ₄ OH (30%)	0.0	0.0	0.0	0.6	4.3	0.0
Alcalino detergente	0.4	0.0	0.0	0.7	2.2	0.5
Agua desionizada	0.4	0.0	0.2	4.2	0.0	0.5
Acetato de etilo	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Etanol	0.0	0.0	3.9	0.0	2.2	1.7
Etanol (50%)	0.0	0.0	0.2	0.7	0.0	0.5
HCl (37.5%)	0.4	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0
HCl (10%)	0.0	0.0	0.2	1.4	0.0	1.0
H ₂ O ₂ (30%)	0.0	0.0	0.7	0.7	2.2	0.5
H ₂ O ₂ (3%)	0.4	0.0	0.3	1.3	2.3	1.0
Metanol	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HNO ₃ (67%)	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HNO ₃ (10%)	0.4	0.0	0.3	0.0	2.4	0.9
HNO ₃ (40%)	0.4	0.0	0.5	1.2	2.4	3.6
NaCl (10%)	0.4	0.0	0.5	0.7	4.9	0.0
NaOH (1 M)	0.0	0.0	0.3	0.7	2.3	3.2
NaOH (10%)	0.0	0.0	0.3	2.0	2.5	0.0
NaOH (1%)	0.4	0.0	0.0	0.7	2.1	0.5
KOH (1 M)	0.8	0.0	0.5	1.9	3.8	1.3
PBS (1 M)	0.1	0.0	0.2	0.2	0.1	0.3
KCl (10%)	0.4	0.0	0.0	1.2	0.0	0.8
H ₂ SO ₄ (98%)	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0
H ₂ SO ₄ (30%)	0.4	0.0	0.2	0.6	4.5	0.9
H ₂ SO ₄ (3%)	0.4	0.0	0.0	0.7	0.0	0.9
(NH ₄) ₂ SO ₄ (1 M)	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	0.5
Na ₂ SO ₄ (1 M)	0.4	0.0	0.2	0.6	4.0	0.5
CuSO ₄ (1 M)	0.4	0.0	0.0	0.0	2.3	0.8
KNO ₃ (1 M)	0.0	0.0	0.0	0.6	4.3	0.0
Na ₂ CO ₃ (1 M)	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	0.6

Sustancia Química	INOVA-1800 (filamento)			INOVA-1800 (impreso)		
	% Δ L	% Δ W	% Δ m	% Δ L	% Δ W	% Δ m
Acético ácido (glacial)	2.1	3.6	100.0	5.4	13.8	7.2
Acético ácido (5%)	0.0	0.0	0.3	0.0	1.7	2.7
Acetona	0.4	3.6	100.0	18.8	17.2	2.0
NH ₄ OH (30%)	0.4	0.0	0.5	0.9	1.9	0.7
Alcalino detergente	0.4	0.0	0.3	0.6	0.0	0.0
Agua desionizada	0.4	0.0	0.3	0.6	0.0	0.9
Acetato de etilo	0.4	3.6	100.0	10.2	7.4	0.0
Etanol	0.4	0.0	0.1	0.7	0.0	0.8
Etanol (50%)	0.4	0.0	0.3	0.7	0.0	0.8
HCl (37.5%)	0.4	0.0	0.2	0.4	0.0	0.6
HCl (10%)	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.6
H ₂ O ₂ (30%)	0.4	0.0	0.4	0.9	0.0	1.0
H ₂ O ₂ (3%)	0.0	0.0	0.4	0.3	0.0	0.9
Metanol	0.4	0.0	0.1	1.5	2.0	0.4
HNO ₃ (67%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HNO ₃ (10%)	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	1.0
HNO ₃ (40%)	0.4	0.0	0.6	1.5	3.3	0.6
NaCl (10%)	0.0	0.0	0.3	0.7	0.0	0.3
NaOH (1 M)	0.0	0.0	0.1	0.4	0.0	0.8
NaOH (10%)	0.4	0.0	0.3	1.0	0.0	0.4
NaOH (1%)	0.9	0.0	0.3	0.0	0.0	0.8
KOH (1 M)	0.4	0.0	0.1	0.0	0.0	0.9
PBS (1 M)	0.0	0.1	0.3	0.2	0.2	0.5
KCl (10%)	0.0	0.0	0.5	0.6	0.0	0.9
H ₂ SO ₄ (98%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
H ₂ SO ₄ (30%)	0.0	0.0	0.3	1.1	2.0	2.1
H ₂ SO ₄ (3%)	0.4	0.0	0.3	0.9	0.0	0.9
(NH ₄) ₂ SO ₄ (1 M)	0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.8
Na ₂ SO ₄ (1 M)	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	1.0
CuSO ₄ (1 M)	0.4	0.0	0.3	0.5	0.0	0.8
KNO ₃ (1 M)	0.0	0.0	0.4	0.7	0.0	0.0
Na ₂ CO ₃ (1 M)	0.4	0.0	0.2	0.8	0.0	0.3