



136
24.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

RECUPERACION ELECTROQUIMICA DE
SOLUCIONES LAVADORAS DE HIDROXIDO
DE SODIO.

T E S I S
Q U E P R E S E N T A
O S C A R E N R I Q U E R I O S Q U I R O Z
P A R A O B T E N E R E L T I T U L O D E :
I N G E N I E R O Q U I M I C O



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MIRADO ASIGNADO :

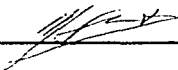
presidente : *prof. Miguel Saloma Terrazas.*
Vocal : *prof. Yolanda Frias Ruiz.*
Secretario : *prof. Maria Magdalena Alvarez Ruiz.*
Primer Suplente : *prof. Luis F. Ferrera Gamboa.*
Segundo Suplente : *prof. Rodolfo Torres Barrera.*

Sitio donde se desarrollo el tema :

Facultad de quimica. UNAM. Lab. 110. DEPG.

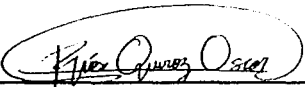
Asesor del tema :

Dr. Miguel Saloma Terrazas :



Sustentante :

Oscar Enrique Rios Quiroz :



Gracias quiero dar al divino
laberinto de los efectos y de las causas
por la diversidad de las criaturas
que forman este singular Universo,
por la razón, que no cesará de soñar
con un plano del laberinto.
por el amor que nos deja ver a los otros
como los ve la divinidad,
por el arte de la amistad,
por el olvido, que anula o modifica el pasado
por la mañana, que nos depara la ilusión de un principio
por la noche, su tiniebla y su astronomía
por el sueño y la muerte,
esos dos tesoros ocultos
por la música, misteriosa forma del tiempo.

George Luis Borges

Todos los seres, todos los acontecimientos de tu vida, están ahí
porque tú los has convocado. De ti depende lo que resuelvas
hacer con ellos.

Richard Bach.

La grandeza del hombre está en ser un puente y no una meta,
lo que en el hombre se puede amar
es que es un tránsito y un oasis.

Friedrich Nietzsche.

INDICE.

Capítulo 1 .- INTRODUCCION.

i

1

Capítulo 2 .- ANTECEDENTES.

3

2.1.- Fundamentos de electroquímica.

3

2.1.1.- Conductividad eléctrica.

4

2.1.2.- Soluciones electrolíticas.

5

2.1.3.- Electrólisis

7

2.2.- Electrodos.

7

2.2.1.- Procesos de electrodo.

8

2.2.2.- Velocidad de reacción.

9

2.2.3.- Interfase electrificada.

11

2.2.4.- Diferencia de potencial en la interfase.

11

2.2.5.- Doble capa eléctrica.

12

2.2.6.- Polarización.

18

2.2.7.- Pasividad.

19

2.2.8.- Voltaje de descomposición.

20

2.2.9.- Sobrepotencial.

21

2.3.- Semiconductores.

34

2.3.1.- Aislantes, semiconductores y conductores.

34

2.3.2.- Conductores metálicos.

34

2.3.3.- Semiconductores.

34

2.3.4.- Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

39

2.4.- Electrodo de dióxido de estaño.

42

| | |
|--|----|
| 2.4.1.- Propiedades físicas y eléctricas. | 42 |
| 2.4.2.- Cultivo de cristales de SnO ₂ | 43 |
| 2.4.3.- Preparación de materiales sintéticos de SnO ₂ . | 44 |
| 2.4.4.- Defectos estructurales. | 45 |
| 2.5.- La Electroquímica para un medio ambiente más limpio. | 46 |
| 2.5.1.- La utilidad de la electroquímica como un medio para la minimización de residuos. | 46 |
| 2.5.2.- Electroodos tridimensionales. | 49 |
| 2.5.3.- Requerimientos para los electrodos | 49 |
| Capítulo 3 .- EL PROCESO DE LAVADO DE BOTELLAS. | 50 |
| 3.1.- Descripción del proceso. | 50 |
| 3.2.- Factores que influyen para el lavado de botellas. | 52 |
| 3.3.- Compuestos y aditivos para el lavado de botellas. | 53 |
| 3.4.- Sosa Caústica. | 54 |
| 3.5.- Objetivo. | 54 |
| Capítulo 4 .- METODOLOGIA EXPERIMENTAL. | 56 |
| 4.1.- Celda electrolítica y aparatos. | 57 |
| 4.2.- Solución residual. | 59 |
| 4.3.- Preparación de electrodos | 60 |
| 4.4.- Análisis. | 60 |
| 4.4.1.- Demanda química de oxígeno. | 61 |
| 4.4.2.- Alcalinidad. | 61 |

Capítulo 5 .- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

5.1.- Oxidación de la materia orgánica presente en la solución de sosa residual.

5.2.- Variación de la alcalinidad.

5.3.- Influencia de la densidad de corriente en la oxidación electroquímica.

5.4.- Estabilidad de los electrodos.

5.5.- Conclusiones.

5.6.- Recomendaciones.

Capítulo 6 .- BIBLIOGRAFIA.

63

63

66

69

74

74

76

78

CAPITULO 1.- INTRODUCCION.

1.-INTRODUCCIÓN

La gran corriente de desechos provenientes de las industrias y de las ciudades esta contaminando en mayor o menor grado el agua que bebemos, el aire que respiramos y el suelo que produce nuestros alimentos; esto ha ocasionado graves trastornos a nuestra salud y la muerte de muchas especies animales y vegetales.

Sin embargo, en las últimas décadas, las naciones industrializadas han comenzado a darse cuenta de la magnitud de la devastación del medio ambiente, la sociedad ha decidido que este debe ser protegido y se han incrementado las restricciones legales y las presiones sociales para reducir las emisiones hacia la atmósfera, las descargas en el sistema de drenaje, así como la colocación de sólidos en rellenos sanitarios. El concepto de "responsabilidad continua" ha llegado y el objetivo para el futuro debe ser seguramente la tecnología de "cero efluentes" ^[1].

La principal afectada por los cambios en la legislación ambiental es la industria, que es una de las principales fuentes generadoras de desechos, en especial las industrias de proceso que tratan con un amplio rango de efluentes que contienen materiales tóxicos los cuales deben ser reciclados o tratados o adecuadamente dispuestos.

La industria ha instituido una serie de tecnologías para tratar sus desechos, cumplir con la ley y continuar así con sus operaciones, sin embargo, el problema con la mayoría de estos sistemas de tratamiento es que ellos no resuelven el problema de los residuos y se limitan solo a moverlos de un lugar a otro ^[2].

Una vez que hemos creado los residuos no podemos destruirlos, podemos concentrarlos o diluirlos, cambiar su forma física o química, por esto, hay una gran necesidad de procesos nuevos y más limpios, así como de tecnología para proteger al ambiente de las descargas que de otro modo ocurrirían, reciclando los diferentes químicos valiosos o los subproductos ^[3].

Hay algunos procesos que han llegado bajo el título de tecnologías limpias o de minimización de residuos, uno de estas recibe el nombre general de electroquímica industrial. Las tecnologías electroquímicas son usadas exitosamente en la resolución de los problemas de contaminación para tener una mejor relación con el medio ambiente.

INTRODUCCION

El propósito de este trabajo de tesis fue el de aplicar uno de estos métodos electroquímicos - electrooxidación- para la recuperación electroquímica de la solución de sosa cáustica (NaOH) utilizada para el proceso de lavado en la industria embotelladora de bebidas carbonatadas, ya que se ha visto que la electrooxidación es apropiada para el tratamiento de aguas residuales y líquidos de proceso que contienen compuestos orgánicos y/o tóxicos, así como para el tratamiento de efluentes gaseosos tales como el SO_2 . Mediante el uso de este proceso es posible eliminar la concentración de la materia orgánica - residuos de jarabe, así como de los aditivos usados en la formulación de la solución lavadora, tales como detergentes, surfactantes, etc- presente en esta solución residual.

Generalmente para la oxidación anódica de compuestos orgánicos es deseable que se usen electrodos con un alto sobrepotencial de oxígeno; en el caso del presente trabajo se han utilizado electrodos de Dioxido de Estaño (SnO_2) como un material alternativo con un alto sobrepotencial de Oxígeno⁽¹⁾

Durante el desarrollo de este trabajo se encontró que este electrodo es un material eficaz en el tratamiento ambiental de este tipo de soluciones, lográndose una eliminación considerable de los compuestos orgánicos presentes en ellas

Para control del experimento se establecieron como parámetros: la Demanda Química de Oxígeno (DQO), la alcalinidad como porcentaje de hidróxido de sodio (NaOH) y como carbonatos (Na_2CO_3), para el efluente - antes y después del tratamiento -

Durante el desarrollo del trabajo de tesis el electrodo de dióxido de estaño (SnO_2) simple mostró una alta efectividad en el tratamiento de las soluciones residuales, lográndose una eliminación del 95% de los compuestos orgánicos presentes en la solución, en cuanto a la alcalinidad se observó que tiene una estrecha relación con el proceso de oxidación de la materia orgánica presente en la solución.

CAPITULO 2.-ANTECEDENTES.

2.- ANTECEDENTES

Con el propósito de lograr una mejor comprensión de los procesos involucrados en la técnica de electrooxidación química, utilizada en el tratamiento de aguas residuales, se ha dividido el capítulo de fundamentos teóricos en cinco partes: la primera parte introduce los conceptos fundamentales de la electroquímica, tales como conductividad, leyes de Faraday, polarización, etc. La segunda parte está dedicada a los electrodos, sus características, los procesos de electrodo y la teoría de la doble capa. La tercera parte explica que son los semiconductores, sus características, tipos de semiconductores y el transporte de carga en los mismos. La cuarta parte se centra específicamente en el electrodo de dióxido de estaño, una breve descripción de los métodos utilizados para su preparación así como sus propiedades físicas y eléctricas. La quinta parte muestra un panorama general de la electroquímica aplicada en el tratamiento de aguas residuales y en el mejoramiento del medio ambiente.

2.1.- FUNDAMENTOS DE ELECTROQUIMICA

La electroquímica es el campo que trata de las transformaciones químicas producidas por corrientes eléctricas y de la producción de tales corrientes por medio de la transformación de sustancias químicas, dicho de otra manera, la electroquímica es el estudio de los fenómenos que tienen lugar en las superficies de separación entre dos fases electrificadas.

Podemos dividir a la electroquímica en dos partes fundamentales, la llamada iónica, que trata del comportamiento de los iones en disolución y de las sales fundidas, y la electroquímica de los procesos heterogéneos de transferencia de carga en la superficie de un electrodo, llamada electródica. Al disolver compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones en disolución.

En los compuestos iónicos, los iones están presentes en el cristal y por acción del disolvente pasan a la disolución, mientras que en las moléculas polares se producen iones a través de la reacción química.

En el primer caso se habla de electrolitos intrínsecos y en el segundo, de electrolitos potenciales. Al sumergir un metal en un electrolito, por ejemplo, un metal en una disolución de sus iones, se establece un equilibrio electroquímico entre el metal y los iones.

 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUIMICA

La región interfacial entre el metal y la disolución presenta gran interés, pues en dicha interfase se establecen diferencias de potencial. Las diferencias de potencial en la interfase originan una redistribución de cargas en la misma, lo que da lugar a la doble capa.

En estos procesos se produce la transferencia de carga a través de la interfase metal - disolución, y llevan consigo cambios de la concentración de las especies implicadas en dicha interfase.

2.1.1.- Conductividad eléctrica

Una corriente eléctrica es un flujo de carga. La unidad básica de carga eléctrica es el Culombio (C), o sea la carga eléctrica de $6.25 \cdot 10^{18}$ electrones. Una corriente eléctrica se mide en Amperio (A), definido como el paso de un culombio de carga por segundo en un punto dado.

Al pasar a través de cualquier medio, las cargas en movimiento, encontrarán una resistencia a su flujo, en consecuencia, la carga fluirá únicamente en presencia de una fuerza impulsora denominada potencial o diferencia de potencial eléctrico.

La unidad de potencial es el Voltio (V), que es igual a la diferencia de potencial necesaria para generar una corriente de un Amperio en un medio que tiene una resistencia de un ohm. Una relación importante entre corriente, I, el potencial, V, y la resistencia, R, fue enunciada por el físico alemán George Ohm en su ley sobre la conductividad eléctrica :

$$I = V/R \quad (1)$$

Ohm consideró que la fuerza electromotriz tiene la misma relación con la conductividad eléctrica que la temperatura con la conducción del calor. La resistencia eléctrica R varía directamente con la longitud l del conductor, e inversamente con el área A. Por lo tanto, podemos escribir:

$$R = \rho(l/A) \quad (2)$$

donde ρ (rho) es una constante llamada resistividad, la cual, lo mismo que la resistencia, es función de la composición y la temperatura.

FUNDAMENTOS DE ELECTROQUIMICA

Si a A y l se le asignan cantidades unitarias notaremos que la resistividad es la resistencia en ohmios que ofrece al paso de la corriente eléctrica un cubo del medio que conduce la corriente y cuya arista mide un centímetro. Otra variable importante es la conductividad σ (sigma), que es la recíproca de la resistividad:

$$\sigma = (1 / \rho) \quad (3)$$

si la resistividad ρ es la medida de la dificultad que encuentra la corriente eléctrica para pasar por un conductor, la conductividad σ es la medida de la facilidad con que la corriente pasa a través de un medio conductor. Las unidades de σ son (ohm \cdot cm)⁻¹ o bien mhos por centímetro y las unidades de ρ son ohm \cdot centímetro.

Los conductores metálicos, tanto líquidos como sólidos se caracterizan por poseer una gran cantidad de electrones móviles, que se desplazan fácilmente mediante la aplicación de un potencial eléctrico. En los conductores metálicos los electrones de valencia conducen la carga, y la energía necesaria para provocar el desplazamiento de electrones es bastante pequeña.

En contraste con la movilidad de los electrones de valencia en los metales, vemos que en los materiales aislantes, los electrones de valencia se mantienen estables y sólo pueden pasar de sus estados de valencia a uno excitado de conductividad mediante la aplicación de un gran potencial de ruptura eléctrico.

Entre estos dos límites extremos se encuentran los semiconductores, cuyos electrones de valencia necesitan potenciales relativamente pequeños y moderados para que sus electrones pasen del estado de valencia llamado banda de valencia a un estado excitado en el que los electrones se vuelven portadores móviles de carga.

2.1.2.- Soluciones electrolíticas

En 1887, Arrhenius publicó su teoría sobre la disociación electrolítica. Indicó que los electrolitos en una solución acuosa se encontraban total o parcialmente disociados como partículas iónicas cargadas.

Un electrolito es un material que fundido o disuelto en un disolvente polar, es capaz de conducir la corriente eléctrica por la migración de sus iones, la migración de las especies iónicas a través de su fase líquida hacia un polo de carga opuesta, es la causa de una corriente de este tipo.

 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUIMICA

Al igual que en los conductores metálicos, se aplica la ley de Ohm (ec. 1) a las soluciones electrolíticas. La resistencia esta dada por $R = \rho (s/A)$ de la cual se define la conductancia L como:

$$L = (1/R) = \sigma (A/s) \quad (4)$$

donde $\sigma = (1/\rho)$, la conductividad como en (3). La conductividad tambien puede llamarse conductancia especifica y es la conductancia que ofrece una muestra de cualquier medio que se escoja, que tenga la forma de un cubo cuya arista mide 1 cm. Otra propiedad de las soluciones electrolíticas, la conductancia equivalente, fue definida por Friedrich Kohlrausch. Esta es la conductancia que muestra una solución que contiene una masa equivalente en gramos de un soluto especifico encerrado entre dos electrodos planos y paralelos, con una separacion entre los dos de exactamente un centimetro. La expresion matematica es:

$$A = \sigma \cdot c \quad (5)$$

donde A = conductividad equivalente

σ = conductancia especifica

c = concentracion en masas equivalentes (equivalentes/cm³).

ya que la normalidad N se define como el número de masas equivalentes en gramos de un soluto especifico por litro de solución, encontramos que :

$$c = N \cdot 1000 \text{ (eq/cm}^3\text{)} \quad (6)$$

La conductancia equivalente se calcula en :

$A = \sigma/(N/1000)$ o bien,

$$A = (1000 \cdot \sigma)/N \text{ (mlho cm}^2\text{/eq)} \quad (7)$$

Kohlrausch encontró que la conductividad equivalente de un soluto iónico alcanza un valor constante en soluciones infinitamente diluidas⁽¹⁾.

2.1.3.- Electrólisis

La electrólisis es la producción de una reacción química por medio de una corriente eléctrica. En una celda electrolítica que contiene el electrolito (en solución o en estado fundido), y dentro de la cual se colocan dos electrodos que conectan a cada uno de los polos de una corriente continua, para establecer un circuito eléctrico completo.

Los electrones transmiten la corriente desde la batería por medio de alambres (conducción metálica). Dentro de la celda, los iones positivos y negativos del electrolito llevan la corriente (conducción electrolítica). Los electrodos sirven como puntos donde la conducción cambia de metálica a electrolítica, o viceversa.

El cambio en el tipo de conducción en cada electrodo implica una reacción química en la cual los iones en solución en un electrodo aceptan los electrones, al mismo tiempo que en el otro electrodo alguna sustancia libera electrones que son devueltos a la batería por medio de alambres conectores. Las reacciones en los electrodos, que comprenden la ganancia o pérdida de electrones por las especies químicas, son reacciones de oxidación - reducción.

El electrodo en el cual ocurre la reducción se denomina cátodo (los iones que migran hacia este electrodo en una reacción de electrólisis se llaman cationes). El electrodo en el cual ocurre la oxidación recibe el nombre de ánodo (los iones que migran hacia el ánodo durante la electrólisis se llaman aniones). En cualquier electrólisis, los cambios que realmente ocurren en los electrodos dependen de las tendencias relativas de oxidación - reducción de las sustancias involucradas^[6].

2.2.-ELECTRODOS

Cuando se producen reacciones químicas en las superficies - llamadas reacciones heterogéneas - generalmente se observa que hay una gran dependencia entre la velocidad y la naturaleza de la superficie de la que se trate. Sobre algunas superficies la velocidad puede ser tan pequeña que se dice que la reacción, no tiene lugar.

Sobre otras, frecuentemente metales, pero también sus óxidos, la velocidad es grande, tales superficies se dice que catalizan la reacción, hacen que tenga lugar más rápidamente de lo que se produciría sin su presencia, sin que la superficie experimente ninguna variación después de la reacción. Los conductores electrónicos que son la fuente y el sumidero de los electrones en las reacciones de transferencia de electrones entre las fases, se llaman electrodos y estos son catalizadores^[7].

2.2.1.- Procesos de electrodo

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo. Cuando en el proceso se transfieren iones positivos al electrodo, se habla de un proceso catódico o de reducción, mientras que se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando se transfieren iones negativos al electrodo.

| METAL | INTERFASE | DISOLUCION |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Seno del metal. | Gradiente de potencial. | Seno de la disolución. |
| Composición constante. | Zona de la reacción de electrodo. | Composición constante. |

Reacción de electrodo figura 1.

La interfase metal - disolución indicada en la fig. 1 viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a la redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo y puede agruparse en varias etapas, entre las cuales debe estar la etapa de transferencia de carga, correspondiente a la etapa en la que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases. La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presente características especiales que no existen en las reacciones químicas comunes. Si bien en último análisis, las reacciones químicas se pueden interpretar como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones.

ELECTRODOS

En cambio, en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, que según el caso, puede ser considerado químicamente inerte.

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas que, tal como se ha indicado antes, suelen formar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1) transporte de especies electroactivas hacia el electrodo;
- 2) Adsorción de las mismas en el electrodo;
- 3) transferencia de carga;
- 4) Desorción de los productos de reacción del electrodo;
- 5) Difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución;
- 6) reacciones químicas secundarias, y
- 7) formación de nuevas fases.

En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas.

2.2.2.- Velocidad de reacción

La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida. Las leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase.

La transformación electroquímica de un mol de especie electroactiva requiere el paso de nF culombios, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday. Esta es igual a 96.500 culombios mol^{-1} , es decir, la carga necesaria para transformar un mol de especie electroactiva con transferencia de un número de carga unitaria.

Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It y la relación It/nF da el número de moles transformados durante el tiempo considerado. De este modo, la extensión de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo.

La corriente aplicada en una reacción de electrodo se llama corriente faradaica, para diferenciarla de la corriente no faradaica correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

La velocidad de una reacción puede definirse en términos del número de moles de especie electroactiva transformadas por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Así se puede escribir:

$$\text{velocidad} = I / n F \quad (8)$$

Las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal - disolución, por tanto, su velocidad depende del área de dicha interfase. Al estudiar la velocidad de las reacciones de electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo.

Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de la corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio. Se dice que se ha producido la polarización del electrodo.

La polarización recoge el conjunto de efectos originados por el paso de la corriente, que hacen que el potencial del electrodo sea distinto de su valor de equilibrio.

Si el electrodo mantiene su polarización, es decir, que no tienen lugar cambios de potencial con el paso de la corriente, se habla de un electrodo no polarizable. En cambio se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento del potencial aplicado no origina paso de corriente apreciable.

En la fig. 2 está representado el equivalente eléctrico de un electrodo, consistente en un condensador y una resistencia conectados en paralelo.

Cuando el electrodo se comporta como si la resistencia fuera cero, no tienen lugar variaciones de potencial con el paso de la corriente, y se tiene un electrodo no polarizable.

Pero si la resistencia es muy grande no hay casi paso de la corriente faradaica y el potencial toma un valor determinado, con lo que se tiene un electrodo polarizable.

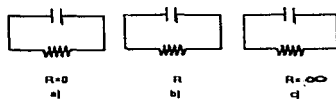


Fig. 2. Representación del equivalente eléctrico del electrodo: a) electrodo no polarizable, ideal; b) electrodo parcialmente polarizable (caso real) y c) electrodo polarizable ideal

2.2.3.- Interfase electrificada

Los procesos electroquímicos tienen lugar en la interfase metal-disolución cuya estructura afecta lógicamente el desarrollo de dichos procesos. Las propiedades de la interfase dependen de la naturaleza del electrodo y de la constitución de la disolución. Las especies que se hallan junto al electrodo están sujetas a fuerzas eléctricas, a interacciones químicas y a la ordenación de la propia interfase. En consecuencia, la distribución de cargas en la interfase no es uniforme, de modo que se originan diferencias de potencial entre el interior del metal y el seno de la disolución.

2.2.4.- Diferencia de potencial en la interfase

Si consideramos un punto que está situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de una fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente se denomina potencial eléctrico exterior, φ , de la fase, llamado también potencial de Volta. Para que la carga pase desde el punto junto a la superficie al interior de la fase conductora debe franquear una capa de cargas y de dipolos orientados, para lo que se requiere un cierto trabajo eléctrico contra las fuerzas coulombianas, y el potencial eléctrico correspondiente se llama potencial eléctrico de superficie, N .

La suma del potencial eléctrico exterior y el potencial eléctrico de superficie representan el potencial eléctrico interior, ϕ , de la fase, denominado también potencial de Galvani. Así se puede escribir:

$$\phi = \psi + X \quad (9)$$

El potencial eléctrico interior y el potencial eléctrico de superficie no son medibles, pero sí lo es el potencial eléctrico exterior.

2.2.5.-Doble capa eléctrica

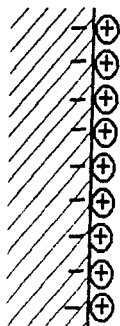
En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal-disolución, la ordenación de partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos.

La ordenación estructural de la interfase metal-disolución, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de reacción electrodródica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona.

a) Modelo de Helmholtz de la doble capa.

El modelo más sencillo de distribución de iones en la interfase metal-disolución fue propuesto por Helmholtz en 1879. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas.

El exceso de cargas sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situadas a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas. La fig. 3 representa este modelo. Bajo estas condiciones, la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo solo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, por un gradiente dado por la densidad de carga superficial, tal como se indica en la fig. 3. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la capacidad de la doble capa depende de la densidad de carga superficial y, por tanto, de la concentración de la disolución.



Modelo de Helmholtz

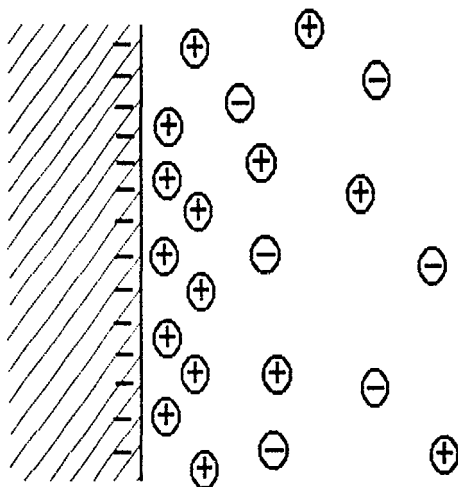
Fig. 3. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Helmholtz.

b) Modelo de Gouy-Chapman de la doble capa.

Cabe pensar que las cargas del lado de la disolución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme. Aparece así un nuevo modelo de doble capa, que se conoce como modelo de Gouy-Chapman (fig. 4).

En la distribución de los iones se considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales, éstos pueden estar a una distancia cualquiera del metal, por pequeña que sea, de modo que la distribución de la carga es continua hasta su misma superficie.

Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto por los valores de la carga calculados mediante este modelo, los cuales resultan ser mucho más altos que los establecidos a partir de los datos experimentales. Los cálculos teóricos de la capacidad conducen también a valores superiores a los experimentales.



Modelo de Gouy-Chapman

Fig. 4. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Gouy-Chapman.

c) Modelo de Stern de la doble capa.

Para salvar las dificultades que presenta el modelo de Gouy-Chapman, Stern propuso un modelo donde combina los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el llamado plano de máxima aproximación, determinada por el radio de hidratación de los iones. De este modo, la distribución continua de las cargas está cortada en el plano de máxima aproximación y en consecuencia, tal como aparece en la fig. 5, la doble capa queda dividida en dos regiones: la capa compacta, llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el metal al plano de máxima aproximación, y la capa difusa, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución.

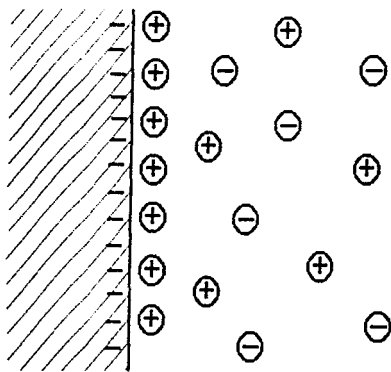
**Modelo de Stern**

Fig. 5. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Stern.

d) Modelo de Grahame de la doble capa.

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal, modificando de esta forma el modelo de Stern. Para ello Grahame introduce un plano interior de máxima aproximación hasta el que puedan llegar los aniones adsorbidos, situados a una distancia x_1 del metal, menor que x_2 , distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, que define el plano externo de máxima aproximación. Estos dos planos también se denominan plano de Helmholtz interno y plano de Helmholtz externo, respectivamente. El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa. En la fig. 6 se representa el modelo de Grahame, junto con la variación del potencial de difusión de la distancia al metal.

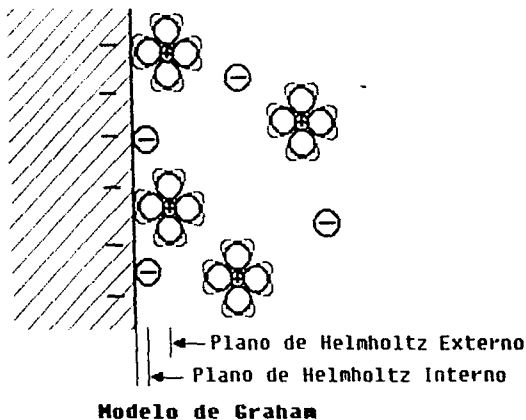
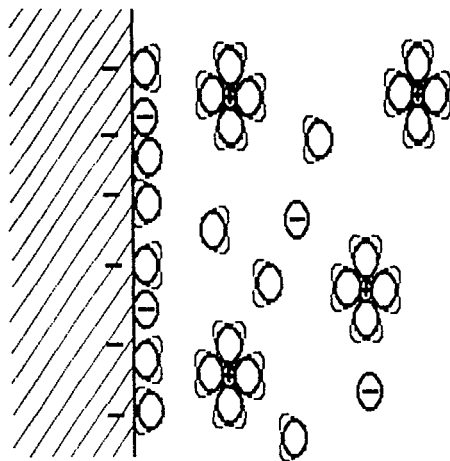


Fig. 6. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Grahame.

e) Modelo de Bockris de la doble capa.

Los modelos de la doble capa descritos no dan cuenta de la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. Bockris ha presentado un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y dipolos del disolvente.



Modelo de Bockris, Devanathan y Muller

Fig. 7. Doble capa electroquímica. Modelo de Bockris

ELECTRODOS

La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta viene substancialmente modificada al suponer que los cationes con sus envolturas de solvatación primaria, que permanece fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente. La fig. 7 presenta esquemáticamente el modelo. Este modelo permite explicar los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas en la interfase.⁽⁷⁾

2.2.6.- Polarización.

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre una y otro difiere del valor de equilibrio; a la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de polarización.

La polarización da cuenta de la diferencia entre el potencial del electrodo y del potencial del mismo en condiciones de equilibrio. El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, de modo que en ausencia de corriente, toman los valores del potencial de equilibrio y cero, respectivamente.

En general, como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobretensión, sobrevoltaje o sobrepotencial.

El acontecimiento de la polarización se debe al hecho que los gases formados en los electrodos no son libres enteramente, una cierta cantidad es adsorbida por ellos. Esto causa que estos electrodos actúen como electrodos de gas y desarrollen una fuerza opuesta a la de la batería.

Debido a los gases acumulados, la fuerza electromotriz llega a ser más y más grande, cuando la fuerza electromotriz es menor a 1.7 voltios, finalmente excede a la de la batería, causando que la corriente de ella cese. Con la eliminación de la batería del circuito, los electrodos y la solución constituyen una celda de gas, que en conexión con los electrodos produce una corriente en la dirección opuesta.

Desde que se encontró que el agua puede ser descompuesta entre electrodos de platino con una fuerza electromotriz de 1.23 V (el valor teórico de la fem de la celda de oxígeno - hidrógeno), es probable que este valor corresponda al valor del trabajo requerido para descargar los iones en los electrodos, mientras que la diferencia entre este y 1.7 V, después de restar la cantidad de la fem aplicada, usada para vencer la resistencia ohmica de el circuito, representa la presión necesaria para separar los gases liberados de los electrodos de platino.

Este voltaje adicional (la diferencia entre el voltaje observado y el voltaje teórico) se llama voltaje de polarización. Los fenómenos de polarización se observan también en celdas, en las cuales los productos de la electrólisis son metálicos y también ocurren cuando una solución de un electrólito se electroliza entre los electrodos del metal del electrólito. Esto se debe a un incremento en la concentración de el electrólito cerca del ánodo y a un decremento en su concentración en las cercanías del cátodo.

Esto trae como consecuencia, la formación de la celda de concentración, la fem que es opuesta a la fem externa mantiene la corriente a través de la solución. La polarización debida a esta causa se llama polarización de concentración y obviamente puede eliminarse por medio de una vigorosa agitación de la solución. LeBlanc demostró que los potenciales de polarización y las diferencias de potencial en las pilas voltaicas son afines. Lewis y Jackson atribuyeron la polarización a fuerzas electromotrices inversas causadas por el agotamiento de las sustancias que intervienen en la electrólisis a un ritmo más acelerado que al que son sustituidos, o por la acumulación de los productos a una velocidad mayor que aquella a que son extraídos.

Puesto que el efecto de cada uno de estos factores es el de incrementar el potencial de un electrodo por arriba de su valor de equilibrio, la polarización de un electrodo puede ser definida como la diferencia entre el valor actual y el valor de equilibrio de su potencial. Evidentemente, los electrodos polarizables son aquellos que alcanzan sus potenciales de equilibrio lentamente, de otra manera, puesto que los procesos electroquímicos entre metales y sus iones proceden a altas velocidades, los electrodos de estas sustancias alcanzan rápidamente su potencial de equilibrio. En consecuencia, tales electrodos son no polarizables o solo polarizables en baja proporción.

La polarización anódica y catódica ha sido explicada recientemente sobre la suposición de que ocurre una perturbación en el equilibrio interno del metal, y el lento restablecimiento de este. El porcentaje en el cual el equilibrio interno es logrado, está marcadamente afectado por la catálisis. El efecto de la polarización es incrementar la fem requerida para mantener la corriente a través de una celda electrolítica, y además la energía consumida por el proceso. Desde un punto de vista práctico es importante ser capaz de reducir la polarización. A menudo se puede lograr esto por la adición de sustancias que aceleran los procesos de electrodo lentos.

2.2.7.-Pasividad

Muchos metales ordinarios se vuelven pasivos, cuando actúan como ánodo en la celda electrolítica. En este estado los metales se comportan como metales nobles y no reaccionan con la solución de ninguna manera, y no se disuelven de acuerdo a la ley de Faraday.

En el curso de la disolución anódica al aplicar potenciales positivos crecientes a un metal que se disuelve anódicamente, resulta que al principio la intensidad de corriente aumenta, pero a un potencial determinado cae bruscamente a valores extremadamente bajos que se mantienen durante un intervalo de potencial.

Esto indica que el proceso de disolución del metal queda detenido, es decir, el metal se pasiva resultando inhibida la reacción. A potenciales más altos aumenta de nuevo la corriente.

El fenómeno de pasividad es de interés para el electroquímico. A fin de inducir un ánodo pasivo hacia su disolución, es necesaria una polarización anódica más alta que la que se requeriría de otro modo; y algunas veces este exceso de polarización causara que algún otro proceso de electrodo tenga lugar.

La pasividad de los metales ha llamado la atención de los químicos por muchos años y se han dado numerosas explicaciones, físicas y químicas, para explicar el fenómeno, sin embargo, algunas explicaciones han sido favorecidas en diferentes épocas. De acuerdo con la teoría de LeBlanc, un metal es pasivo si la velocidad de el cambio al estado iónico es lento o viceversa.

Pero de acuerdo con Bennett y Burnham, la pasividad se debe, en todos los casos, a la formación de un óxido que es adsorbido por el metal formando una película superficial. Este film, siendo más noble que el metal, lo protege de la acción de la solución. Así las condiciones oxidantes promueven la pasividad y las condiciones reductoras desarrollan actividad.

2.2.8.- Voltaje de descomposición

Es claro que una corriente continua fluye entre los electrodos de platino inmersos en ácido sulfúrico solo cuando la fem externa excede a la fem de los electrodos. La fem externa que debe ser aplicada, a condición de producir la separación de ciertas cantidades de cationes y aniones en los electrodos insolubles en una corriente continua que fluye a través de la solución se llama voltaje de descomposición de el electrofito.

Como la fem reversible de la celda es igual a la suma algebraica de las diferencias de potencial que existen en la interfase electrodo - disolución, esto implica que el voltaje de descomposición de un electrofito es la suma de los potenciales requeridos para separar el anion y el cation, respectivamente, y que solo debe exceder la suma de los potenciales de electrodo.

Consecuentemente, para una solución de un electrolito de concentración iónica normal, el voltaje de descomposición debe ser suficientemente más grande que la suma de los potenciales electrofíticos de el catión y el anión respectivamente, a condición que los electrodos no se polarizan.

2.2.9.-Sobrepotencial

El voltaje de descomposición de un electrolito varía con la naturaleza de los electrodos entre los cuales la solución se electroliza. Así se requiere un voltaje más alto para descomponer una solución de ácido sulfúrico entre un ánodo de platino y un cátodo de plomo que entre dos electrodos de platino.

Estos aumentos se deben al hecho de que se debe consumir un mayor trabajo para liberar hidrógeno de un cátodo de plomo que de uno de platino. La variación del voltaje de descomposición con los materiales electrofíticos es el resultado de las diferencias en la polarización.

El sobrepotencial η , viene dado por la diferencia entre el potencial de electrodo a una corriente determinada E , y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio E_0 :

$$\eta = E - E_0 \quad (10)$$

Corresponde, pues, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. El sobrepotencial aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción del electrodo, que conduce a un retraso del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio.

Esta etapa lenta controla la reacción del electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción. La etapa determinante de la velocidad, pues, es la responsable de la polarización, y de ella depende el sobrepotencial.

La variación de la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo respecto a su valor en el seno de la disolución origina un transporte de materia que puede constituir la etapa lenta del proceso y dar lugar a un sobrepotencial de difusión. Cuando existe una reacción química acoplada a la reacción electrofítica y que retrasa el proceso global, de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química, se origina un sobrepotencial de reacción.

ELECTRODOS

Los sobrepotenciales de difusión y de reacción, a veces se tratan juntos, y se habla de sobrepotencial de concentración, pues ambos están relacionados con la concentración en la interfase. Si en el proceso hay una etapa de formación de una nueva fase puede conducir a un sobrepotencial, llamada comúnmente sobrepotencial de cristalización. Por último, cabe considerar que la resistencia de la disolución original, durante el paso de corriente, una caída óhmica de potencial, que puede dar lugar a un sobrepotencial de resistencia, el cual puede presentarse cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la disolución¹⁵.

La diferencia entre el valor del potencial de electrodo requerido para el paso de la corriente y su valor de equilibrio se llama sobrepotencial de el electrodo. Esta es una fem que actúa contrariamente a la aplicada durante la electrólisis y representa el exceso de energía requerido para formar una sustancia sobre la dada por la resolución de el producto formado para el estado original.

Así el sobrepotencial de hidrógeno de un electrodo es la diferencia entre su potencial cuando el hidrógeno se libera durante la electrólisis y el potencial de el electrodo reversible de hidrógeno, ambos potenciales referidos al mismo electrolito. El sobrevoltaje varía con la naturaleza de los procesos de electrodo. Aunque las consideraciones de el sobrepotencial están limitadas usualmente a el hidrógeno y al oxígeno, algunos otro gases y metales también tienen sus sobrepotenciales definidos.

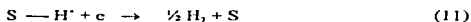
Generalmente, los sobrepotenciales de oxígeno son mucho más altos que los efectos correspondientes para el hidrógeno. Esto se debe a que la oxidación electrofítica de compuestos orgánicos tiende a producir productos altamente oxidados (finalmente bióxido de carbono), mientras que los correspondientes procesos de reducción pueden ser graduados más fácilmente. El sobrepotencial de oxígeno es determinado por la posición de los elementos en la tabla periódica, el sobrepotencial aumenta hacia el grupo II, después de eso disminuye gradualmente hacia el grupo VIII. En solución ácida el sobrepotencial de hidrógeno de un metal aumenta cuando su punto de fusión disminuye. Así el mercurio, con el más bajo punto de fusión de los metales tiene de todos el más alto sobrepotencial de hidrógeno¹⁶.

a) Sobrepotencial del hidrogeno.

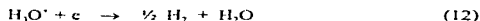
Entre los procesos catódicos de singular interés hay que destacar las reacciones de formación del hidrogeno molecular. Consiste en la descarga de iones hidrógeno de una disolución, que tiene lugar en la superficie de un metal eventualmente mercurio, bajo la acción de una diferencia de potencial.

ELECTRODOS

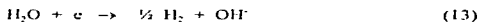
El mecanismo de la reacción es función de la naturaleza del metal de electrodo y depende también de la composición de la disolución y temperatura. La reacción global de formación catódica de Hidrógeno se puede escribir:



En disolución acuosa, S represente una molécula de agua o un ion hidróxido respectivamente, en medios ácido o básico. En el primer caso la reacción que tiene lugar es:



y en el segundo:



Esta última reacción, bajo determinadas condiciones, puede también producirse en medio ácido, cuando la densidad de corriente es muy alta. La reacción de formación catódica de hidrógeno se origina en el electrodo a partir de un potencial más negativo que el potencial reversible que le corresponde por el pH de la disolución. La diferencia entre los dos potenciales representa el potencial del hidrógeno cuya magnitud depende de la densidad de corriente y otros factores.

Entre estos cabe destacar la naturaleza y el estado físico de la superficie del metal en la que se produce la descarga del ion hidrógeno. El sobrepotencial catódico varía linealmente con el logaritmo de la densidad de corriente. La relación entre ambas viene dada por la expresión:

$$\eta = a + b \log j \quad (14)$$

establecida empíricamente por Tafel. La constante a difiere considerablemente de un metal a otro, mientras que la constante b resulta ser prácticamente independiente de la naturaleza del metal. La constante a está relacionada con la velocidad del proceso a través de la densidad de corriente de canje, que es específica de cada sistema y explica la dependencia con la naturaleza del metal. Las constantes de Tafel permiten relacionar la densidad de corriente de intercambio, a partir de la relación $\log j_0 = a/b$ del proceso.

ELECTRODOS

El efecto de la temperatura sobre el sobrepotencial de Hidrógeno es poco significativo, con descenso del orden de 2-3 mV por cada grado que aumente la temperatura. La influencia de la presión se suele fijar en una variación del sobrepotencial en unos 40 mV al aumentar 10 veces la presión. El tiempo es también un factor que influye en el sobrepotencial.

El sobrepotencial de un electrodo frecuentemente aumenta con el tiempo, y a menudo no alcanza su valor máximo hasta un tiempo después de que el electrodo se ha sumergido en el electrolito; hay algunas excepciones a esta regla. Así el mercurio y el plomo, metales con un alto sobrepotencial de hidrógeno, adquieren su máximo sobrepotencial casi inmediatamente. Teóricamente el mínimo sobrepotencial, correspondiente al inicio de la formación de gas visible, debería ser independiente de la naturaleza del electrolito.

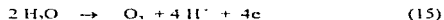
b) Sobrepotencial de oxígeno.

Las reacciones electródicas del oxígeno transcurren a través de dos caminos distintos, según las condiciones experimentales en que se desarrollan, entre las que hay que destacar las características del material de electrodo y la composición de la disolución.

En la zona anódica donde se forma el oxígeno, aparecen modificaciones substanciales en la superficie del electrodo, como la formación de capas de óxido, y en la zona catódica, donde se reduce el oxígeno, tienen lugar las reacciones paralelas como la formación de peróxido de hidrógeno.

1) Potenciales de electrodo.

El potencial de equilibrio del electrodo de oxígeno es difícil de alcanzar pero su valor se puede establecer por cálculo teórico o por extrapolación gráfica de las líneas correspondientes a las relaciones potencial - densidad de corriente anódica y catódica. Las reacciones del electrodo de oxígeno son en medio ácido:



y en medio alcalino:



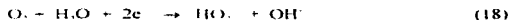
ELECTRODOS

Los potenciales de equilibrio calculados son, respectivamente, 1.229 y 0.401 V medidos frente al electrodo de hidrógeno (EHN).

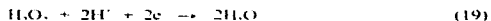
En condiciones catódicas raramente se observan estos procesos, excepto a condiciones muy bajas, más bien tienen lugar las reacciones:



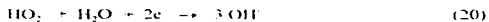
en disoluciones ácidas y:



en medio básico, con potenciales de equilibrio de 0.682 y -0.076 V frente al EHN, respectivamente, además, para la reducción del peróxido de hidrógeno se puede escribir:



en medio ácido, y :



en medio básico, y potenciales de equilibrio de 1.776 y 0.878 V frente al EHN, respectivamente. De todos estos procesos, la reacción (15) es la más interesante por sus aplicaciones, sobre todo si se desarrolla a una velocidad apreciable.

Sin embargo, es una reacción muy irreversible y su potencial de equilibrio es difícil de conseguir, ya que al extrapolar las líneas de Tafel del gráfico del logaritmo de la densidad de corriente en función del potencial, se obtiene un potencial que no coincide con el potencial reversible, y solo al trabajar en condiciones extremas de pureza se alcanza el valor teórico.

II) Formación anódica de oxígeno.

La formación de oxígeno, representada por las reacciones 15 y 16 en medios ácido y básico, respectivamente, es uno de los procesos anódicos fundamentales.

Se ha estudiado en electrodos de diversos metales, pero los resultados más seguros son los obtenidos con metales nobles o con metales sobre los que se formen capas de óxido estables, esto debido a la tendencia de los metales a disolverse o a recubrirse de capas de óxido bajo la acción de un potencial anódico, lo que restringe considerablemente su posible empleo como ánodos en la reacción de formación de oxígeno.

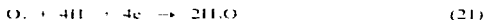
Por esta razón los materiales utilizados en disoluciones ácidas quedan limitados a los metales nobles, algunas aleaciones y determinados óxidos, si bien en disoluciones alcalinas se pueden recurrir a otros metales, por ser menos importante su tendencia a disolverse en este medio.

III) Reducción catódica del oxígeno.

La reducción se produce a potenciales desplazados de su potencial de equilibrio, situados en la zona donde ocurre la disolución anódica de los metales. Por otra parte, la reacción viene afectada por la naturaleza del metal del electrodo y por el pretratamiento al que ha sido sometido.

Finalmente el número de electrones intercambiados en el proceso depende del potencial, y frecuentemente se detecta peróxido de hidrógeno como intermediario. El primer problema que plantea la reducción del oxígeno consiste en dilucidar la formación del peróxido de hidrógeno y, en caso afirmativo, aclarar si el peróxido se reduce posteriormente a agua o pasa al seno de la disolución.

También hay que considerar la posibilidad de que el oxígeno reaccione por dos caminos distintos, paralelos, uno de reducción directa a agua y otro a través del peróxido de hidrógeno. En ausencia de peróxido de hidrógeno, la reducción de oxígeno es teóricamente posible mediante las reacciones 15 a 18, es decir, a un pH ≤ 8 o inferior:

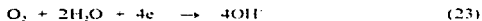


y



a pH > 8 o superior:

ELECTRODOS



mientras que a valores de pH intermedios deben ser consideradas las reacciones:



Para el peróxido de hidrógeno son teóricamente posibles las reacciones 19 y 20.



para valores inferiores a 5 y superiores a 12, respectivamente, y la reacción:



en el intervalo de pH entre 5 y 12¹⁴.

c) Teorías del sobrepotencial

Se han postulado varias teorías para explicar el sobrepotencial. De acuerdo con Newbery los sobrepotenciales anódicos se deben a la formación en el ánodo de óxidos más puros, que en la mayoría de los casos, son estables solo bajo las grandes presiones que se establecen dentro del electrodo durante la electrólisis.

Se cree que el metal adsorbe el gas electrificado y esto deja a las superficies sobresaturadas con un gas no electrificado bajo altas presiones. Igualmente, el sobrepotencial catódico se debe probablemente al alto potencial individual de los hidruros metálicos formados bajo condiciones similares.

ELECTRODOS

Estos óxidos e hidruros como soluciones sólidas generarían una alta fem opuesta y por consiguiente darían altos sobrepotenciales de hidrógeno y oxígeno. La teoría se basa en las siguientes observaciones: 1) En muchos casos en los cuales los óxidos más puros son capaces de una existencia independiente, estos óxidos son realmente formados en ánodos de ciertos metales, ej. dióxido de plomo en un ánodo de plomo. 2) El hidrógeno liberado en un cátodo de antimonio en soluciones ácidas contiene cantidades apreciables de antimonio y el hidrógeno colocado libremente en un cátodo de carbón contiene hidrocarburos. 3) Hay indicaciones de que el hidruro de cobre es un compuesto medianamente estable, y que cantidades considerables se forman sobre la superficie de un cátodo de cobre.

Se ha sugerido que la penetración de el gas dentro de el electrodo requiere tiempo, por esta se causa una acumulacion de gas en la superficie del electrodo genera la fuerza electromotriz.

Así los metales que no ocuyen gases a un apreciable grado dan altos sobrepotenciales. Este punto de vista ha sido aceptado. La teoría del sobrepotencial con la cual algunos autores comenzaron fue la siguiente:

La reacción :



no ocurre en una sola etapa, sino en las dos siguientes:



La lentitud de la segunda reacción (32) es la causa de la polarización. En otras palabras, el potencial de un electrodo de hidrógeno depende de la concentración de hidrógeno monoatómico, y esta concentración aumenta rápidamente durante la polarización catódica a causa de la lentitud de la reacción por la cual se elimina.

La diferencia en la polarización con diferentes cátodos sería explicada por la acción catalítica diferente del material en el electrodo.

Esta teoría fue sugerida por Tafel, pero no ha tenido lugar dentro de las numerosas discusiones que el fenómeno del sobrepotencial ha ocasionado, posee, sin embargo, un buen grado de pausabilidad. Se puede de hecho causar la reacción electrolítica para proceder en las dos etapas mencionadas anteriormente.

Cuando el hidrógeno se deposita sobre un cátodo de paladio, el hidrógeno, formado sin una marcada polarización se absorbe por el metal, donde se ha demostrado la existencia de hidrógeno monoatómico.

Si el hidrogeno se separa entonces de el electrodo de paladio, aparece en forma de hidrógeno ordinario, H_2 . Se tienen además argumentos más notables en favor de esta teoría.

Aquellos metales, notablemente el platino y el paladio, en cuya presencia, la deposición electrolítica y la reacción inversa, la solución electrolítica del hidrógeno progresa más fácilmente, son aquellas en las cuales se tiene razones para creer que catalizan la reacción $2H = H_2$ (32) (por supuesto en una dirección o en ambas). Esta reacción es indudablemente muy lenta bajo la mayoría de las condiciones.

El hidrógeno a temperaturas ordinarias es algo inerte, pero en presencia de paladio o platino negro reduce fácilmente un gran número de sustancias. Así estos metales también ayudan a la unión de hidrogeno con otros elementos tales como el oxígeno y los halógenos. Además en cada caso conocido, donde el hidrógeno se produce por una reacción, esta se cataliza por estos metales.

Podemos mencionar la acción de metales en ácidos, la reducción de agua en sales de cromo, la descomposición de una solución de sodio en amonio líquido. Es posible que cada una de estas soluciones se catalize de manera específica; pero es mucho más fácil creer que en cada caso el metal cataliza la reacción lenta $2H = H_2$ (32), y que esta es la explicación de la reacción electrolítica que estamos considerando.

Se nota que los metales como el mercurio y el plomo, en los cuales el sobrepotencial es el más alto - esto es, que son los más pobres catalizadores de las reacciones electrolíticas - tienen poca influencia sobre las reacciones mencionadas.

Bennet y Thompson han dado otra teoría; después de mostrar que cualquier proceso químico, no puede ser estrictamente reversible y que la generación de electricidad tiene lugar en más de una etapa, y que es, esta irreversibilidad la que da un aumento del sobrepotencial.

El exceso de la fuerza electromotriz reversible de el sistema durante la electrólisis se debe a la acumulación de productos intermediarios inestables, estos productos son incuestionablemente el hidrógeno activo, H_1 , el oxígeno activo, O_1 , etc. en la mayoría de los casos, y M_1 , el metal atómico, análogo al metal vaporizado en el caso del sobrepotencial metálico.

Se ha demostrado que estos productos son más reactivos que el producto final y que son lo suficientemente activos para explicar los sobrepotenciales encontrados experimentalmente

Aplicando la mecánica cuántica, Gurney ha desarrollado un mecanismo del sobrepotencial en el que se estima como un efecto primario, debido al porcentaje de transferencia de electrones entre el electrodo y los iones en solución, y no a causas secundarias como la acumulación de hidrógeno atómico en el electrodo. Esta teoría se apoya por los resultados de los estudios cinéticos de el establecimiento y decaimiento de los potenciales de electrodo.

Se ha demostrado que el decaimiento de el sobrepotencial de hidrógeno en electrodos de mercurio es consistente con esta teoría cuando el potencial inicial del electrodo no es menor que $E_0 = -1.0$ V y que el hidrógeno formado en la electrólisis no tiene una apreciable actividad electromotriz (esto es, no produce electrones a el electrodo en cualquier rango apreciable), en potenciales menores que $E_0 = -0.33$ V, sino que el porcentaje de decaimiento en los electrodos de platino es mucho mayor que el teórico, indicando una acumulación en el electrodo de hidrógeno que tiene actividad electromotriz.

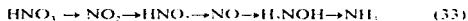
Se ha encontrado que para grandes polarizaciones, el paso $H^+ + e \rightarrow H_1$ (31) es el factor dominante en determinar el porcentaje en la evolución de hidrógeno, mientras que en pequeñas polarizaciones, el factor principal es el paso $2H \rightarrow H_2$ (32)

Los resultados obtenidos en algunos estudios de la variación del sobrepotencial de hidrógeno con la presión, son de acuerdo con esta teoría, muestran que la determinación de el ion es el factor principal que determina el sobrepotencial.

d) La Electrólisis de sustancias ionizadas

Las oxidaciones y reducciones frecuentemente tienen lugar cuando las soluciones de electrolitos solos están electrólizadas, a condición de que los iones puedan soportar estos cambios.

El proceso más simple de este tipo consiste en a) un aumento o disminución en la valencia del ión, y b) el cambio de anión a catión, o viceversa. Los aniones que contienen oxígeno, especialmente el ion nitrato, son fácilmente reducidos en el cátodo. El ácido nítrico se reduce probablemente a través de las etapas:



La naturaleza del producto de reducción depende del potencial catódico, de la temperatura, densidad de corriente, concentración del ácido y el material del cátodo.

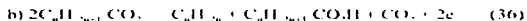
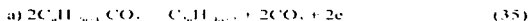
Los hidróxidos metálicos pueden formarse electroquímicamente, electrolizando un cloro - alcali entre un cátodo de platino y un ánodo del metal. Durante la electrólisis el metal entra en contacto con la solución en el ánodo en forma de iones, que reaccionan con los iones hidroxilo, producidos por la reacción secundaria en el cátodo.

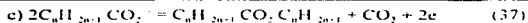
Similantemente, los sulfuros metálicos pueden ser producidos electrolizando un cloro - alcali, nitrato o sulfato, entre un ánodo del metal y un cátodo de sulfuro de cobre. En este caso, los iones sulfuro se forman en el cátodo.

La importancia de la electrólisis en química orgánica fue reconocida por primera vez por Faraday y más tarde fue demostrada por Kolbe. Las reacciones que tienen lugar durante la electrólisis prácticamente ocurren todas en el ánodo, con la excepción de un grupo relativamente pequeño de bases orgánicas, no toman parte usualmente en ninguna reacción en el cátodo. Muchas reacciones orgánicas electroquímicas son posibles, debido al gran número de aniones orgánicos.

Aunque el oxígeno usualmente se produce en el ánodo cuando las soluciones diluidas de ácidos monobásicos alifáticos o sus sales son electrificadas, con soluciones concentradas y una alta densidad de corriente, en general, la unión tiene lugar entre los aniones descargados, que se sigue por una formación de bióxido de carbono a partir de la nueva molécula.

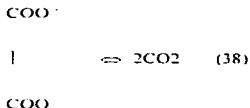
Los diferentes tipos de reacciones que pueden ocurrir bajo estas condiciones se representan por las siguientes ecuaciones:





Que una de estas reacciones tenga lugar depende ampliamente de la naturaleza del anión y muy poco de las condiciones experimentales.

La electrólisis de sales de ácidos dibásicos resulta meramente en la oxidación y no en la síntesis. Por ejemplo, con oxalato de potasio, el bióxido de carbono es el único producto formado en el ánodo.



La baja solubilidad del despolarizador en agua, frecuentemente presenta una dificultad en la reducción u oxidación electrolytica de compuestos orgánicos. Se ha encontrado, sin embargo, que soluciones acuosas saturadas de las sales de sodio de ácidos orgánicos de alto peso molecular pueden ser empleados exitosamente como solventes para muchos compuestos orgánicos que son más bien insolubles en agua¹⁹.

e) Sobrepotencial de hidrógeno y oxígeno para el estaño.

El estaño tiene un sobrepotencial de hidrógeno muy alto. Trazas de impurezas, principalmente del platino, hacen a un cátodo de estaño inútil para las reducciones.

Este metal como ánodo no muestra pasividad en soluciones ácidas pero llega a ser pasivo fácilmente en soluciones alcalinas, el sobrepotencial aumenta a valores altos en solución alcalina, pero es poco constante¹⁹.

f) Reacciones de alto sobrepotencial anódico.

Algunas reacciones anódicas proceden, en platino y otros electrodos, en potenciales entre 2.2 y 3.5 Voltios contra el electrodo reversible de hidrógeno, que es la región llamada de alto potencial anódico (high anodic potential, hap, por sus siglas en inglés).

ELECTRODOS

De acuerdo con las leyes usuales de la cinética electroquímica, podría esperarse una vigorosa evolución de oxígeno en soluciones acuosas, y la descomposición (oxidación) de el disolvente con la evolución de los productos correspondientes en las soluciones no acuosas. Pero bajo ciertas condiciones estas reacciones se suprimen, y otras se favorecen, los principal razón para estos efectos son los cambios en la superficie del electrodo.

Como el potencial de un electrodo de platino va de 0.75 a 2.2 voltios, la cantidad de oxígeno adsorbido en él se incrementará hasta un valor límite que corresponde a los grados de superficie cubierta de 2 a 2.2 voltios. Las propiedades de la superficie de platino "oxidado" difiere de aquellas de superficies "no oxidadas".

Por ejemplo, el potencial de la superficie cambia después de la oxidación, que produce sucesivamente un cambio en la densidad de carga de la superficie y en el potencial de carga cero.

Las propiedades de adsorción también cambian y hay un drástico incremento en la adsorción de la solución debido a las fuerzas respecificasde interacción químicas.

Cuando los potenciales son más positivos que 0.8 V, la sustancia orgánica se desorbe de la superficie de platino debido a que es desplazada por el oxígeno adsorbido (que puede ser usado, especialmente, para limpiar la superficie de contaminantes orgánicos)

Sin embargo, en potenciales positivos más altos, en la región entre 1.6 y 1.7 Voltios, la adsorción de sustancias orgánicas aumenta otra vez, aunque esto ocurre ahora sobre la superficie oxidada.

El incremento en la adsorción de aniones y otras sustancias que ocurren en potenciales positivos mayores causan un gradual desplazamiento de las moléculas de agua (u otro solvente) de la capa del electrolito próxima al electrodo.

Esto lleva a un incremento marcadamente más bajo en el rango de la evolución de oxígeno de las moléculas de agua y facilita un cambio posterior de potencial en la dirección positiva. Como resultado aumentan las condiciones que son favorables para las reacciones que involucran las mismas especies adsorbidos¹⁰⁹.

2.3.- SEMICONDUCTORES.

2.3.1.- Conductores, Semiconductores, Aislantes

La materia del estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales, los aislantes, los semiconductores y los metales, que se diferencian entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que los caracteriza. A temperatura ambiente, los aislantes constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor (10^{11} - 10^{22} ohmio - cm), por tanto su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales por el contrario, poseen una resistividad baja (10^{-9} - 10^{-4}) lo que los hace excelentes conductores. Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores, cuya resistividad es de 10^{-2} - 10^7 ohmio - cm, lo que les confiere propiedades de interés y permite un gran número de aplicaciones tecnológicas.

2.3.2.- Conductores Metálicos

Los conductores metálicos, tanto líquidos como sólidos se caracterizan por poseer una gran cantidad de electrones móviles, que se desplazan fácilmente mediante la aplicación de un potencial eléctrico. Si durante un periodo determinado de tiempo, un número específico de electrones fluye hacia un extremo del conductor, para conservar el principio de electroneutralidad de la materia es necesario que un número igual de electrones salga por el otro extremo. En los conductores metálicos los electrones de valencia conducen la carga, y la energía necesaria para provocar el desplazamiento de electrones es bastante pequeña. Con la temperatura disminuye la conducción en metales y aumenta la resistencia. Esto se debe a la agitación térmica de los átomos metálicos que aumenta la dispersión de los electrones conductores, debido a las interacciones entre sus campos eléctricos ""

2.3.3.- Semiconductores

En contraste con la movilidad de los electrones de valencia en los metales, vemos que en los materiales aislantes, como mica, hule, papel, etc. los electrones de valencia se mantienen estables y solo pueden pasar de sus estados de valencia a un estado excitado de conductividad mediante la aplicación de un potencial de ruptura eléctrico.

Entre estos dos límites extremos se encuentran los semiconductores, cuyos electrones de valencia necesitan potenciales relativamente pequeños y moderados para que sus electrones pasen del estado de valencia, llamado banda de valencia, a un estado excitado en que los electrones se vuelven portadores móviles de carga.

A consecuencia de la aplicación de la mecánica cuántica, se logró establecer las diferencias entre las estructuras electrónicas de los sólidos. Cada elemento, de acuerdo con su carga nuclear y con el número de electrones, posee un esquema característico de niveles de energía. Pero, además de estas energías permitidas, hay que considerar también el número de electrones que deben ocupar cada nivel. Esta distribución se rige también por la regla de que aún en condición de equilibrio, no todos los electrones deben ocupar un mismo nivel.

La densidad de los niveles permitidos aumenta con la energía hasta un punto en que se fundan formando un "continuum" de niveles. Los electrones que poseen suficiente energía para ascender a esta región se separan físicamente del átomo dejándolo con una carga positiva. Cualquier proceso que permita a un electrón ganar suficiente energía para poder alcanzar la región del "continuum" produce la ionización del átomo.

El concepto de niveles de energía se aplica también a moléculas y sólidos. Consideremos, por ejemplo, una molécula que consiste en dos átomos idénticos. En este caso los niveles electrónicos de cada átomo se desdoblan dando lugar a dos niveles, cada uno con una energía algo diferente del nivel atómico original. Este resultado indica que en un conjunto de átomos se originan nuevos niveles de energía. Consideremos un cristal irradiado con rayos X. Si los átomos de cristal están separados por una distancia a , habrá una reflexión total de los rayos X cuando se cumpla la Ley de Bragg

$$n\lambda = 2a \sin(\theta) \quad (n = 1, 2, 3) \quad (39)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre la superficie del cristal. Para el caso de una incidencia perpendicular ($\theta = 90^\circ$), la ecuación 6 se simplifica así:

$$n\lambda = 2a \quad (40)$$

Esta relación se aplica también a electrones en un cristal teniendo en cuenta la famosa relación de De Broglie:

$$\lambda = h/p \quad (41)$$

Esta ecuación relaciona el momentum lineal p de una partícula (del electrón en este caso) con una longitud de onda λ ; h es la constante de Planck. El momentum lineal se define por:

$$p = mv \quad (42)$$

para una partícula de masa m y de velocidad v . Cuando la magnitud del momentum lineal de los electrones obedece a la relación de Bragg, tenemos que :

$$p = nh / 2a \quad (43)$$

Las ondas electrónicas que satisfacen esta relación son ondas estacionarias que no se propagan en el cristal y como consecuencia habrá dos energías diferentes para cada valor de p (fig. 8).

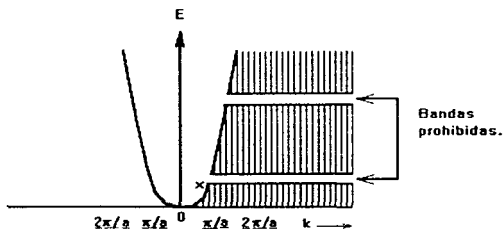


figura 8. Diagrama de energía en función del momentum lineal ($k=2\pi p/h$); electrones libres.

De esta manera, toda la escala de energías electrónicas se subdivide en bandas de energías permitidas separadas por regiones prohibidas a los electrones. Conviene mencionar que estas discontinuidades no existen si los electrones están completamente libres, ya que para ellos no hay ninguna restricción en las magnitudes de p (fig. 9). Como consecuencia de todas estas consideraciones obtenemos la estructura de bandas de energía en los sólidos, la cual sustituye la estructura de niveles de energía en los átomos aislados.

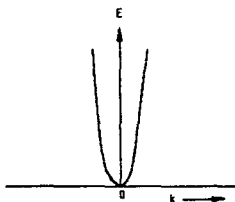


Figura 9. Diagrama de energía en función del momentum lineal ($k=2\pi p/n$); electrones en un cristal.

Conviene ahora preguntarse hasta qué punto estas bandas se encuentran ocupadas por electrones. Consideremos por ejemplo, al sólido Litio. Los átomos de litio tienen una estructura $1s^2 2s^1$. Esto significa que el nivel de $1s$ está ocupado por dos electrones y el nivel $2s$ por uno solo. En este sólido compuesto de N átomos, cada uno de los niveles de energía correspondientes a los estados atómicos formará una banda de N niveles.

En los N niveles se puede colocar un número de electrones igual a $2N(2l+1)$, donde l representa el momentum angular orbital, y $2l+1$, la multiplicidad correspondiente a l . El factor de 2 corresponde a la multiplicidad producida por las dos orientaciones permitidas del "spin" electrónico. Los estados atómicos, s , p , d , etc. tienen momentos orbitales iguales a 0, 1, 2 (en unidades $\hbar/2\pi$).

La banda que se origina del estado s , por ejemplo, puede contener $2N$ electrones. De este modo vemos que en el litio, el número de electrones $1s$ llena por completo la banda correspondiente, porque el litio atómico contiene dos electrones en este estado.

La banda 2s queda semi - llena, puesto que el litio, con un electrón por átomo en el estado 2s solamente contribuirá N electrones. Ello facilitará el movimiento electrónico en esta banda y bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado permitirá a los electrones encontrar estados energéticos desocupados y producir conducción eléctrica. Por esta razón el litio es un metal

Si pasamos ahora a un cristal de diamante, compuesto de N átomos de carbón con una estructura electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^2$, veremos que la situación es algo diferente. Los electrones 1s y 2s llenan totalmente las bandas correspondientes, pero no así los electrones del estado 2p, puesto que su banda puede acomodar $2N(2l + 1) = 6N$ electrones, y el diamante solo suministra 2N.

La situación se complica un poco más porque en el diamante las bandas correspondientes a los estados 2s y 2p se mezclan entre sí permitiendo a cada una de ellas acomodar 4N electrones. De este modo, la banda híbrida inferior 2s-2p acomoda los 4N electrones correspondientes a la suma de los electrones pertenecientes a los estados atómicos 2s y 2p y queda ocupada totalmente, en tanto que la banda superior queda totalmente vacía

Esta banda ocupada se llama banda de valencia, y la siguiente (vacía en este caso) banda de conducción. La zona entre estas dos bandas de energía es la banda prohibida. Las bandas llenas no permiten conducción electrónica debido a que no tienen estados desocupados.

Lo más que puede suceder es un intercambio entre dos electrones y dos estados de energía, pero esto no origina conductividad. Otra posibilidad es el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda vacía de conducción.

Pero en el diamante esto es muy difícil porque la separación entre bandas de energía es mayor a 5 eV y la energía puramente térmica de un electrón a temperatura ambiente (0,025 eV), no es suficiente para excitar a un electrón en la banda vacía.

Por estas razones el diamante es un aislante. Semiconductores como el Silicio y el Germanio tienen una composición electrónica $ns^2 np^3$ muy parecida a la del diamante.

La única diferencia reside en el ancho de la banda prohibida, la cual es menor en el silicio y en el germanio que en el diamante. Ello permite la ocupación electrónica de niveles en la banda de conducción a temperaturas razonablemente bajas.

| SEMICONDUCTOR | GRUPO PERIODICO | $E_g(\text{eV})^*$ | $\rho(\text{ohm.cm})^{\dagger}$ |
|----------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|
| Carbono (diamante)** | IV | 5.4 | |
| Silicio | IV | 1.10 | 0.001 |
| Germanio | IV | 0.66 | 0.02 |
| Estaño | IV | 0.08 | 10^4 |

* $1 \text{ eV} = 23\,060$ calorías por mol.

** El diamante es un aislante.

Tabla 1. Saltos de energía E_g , en la conducción

En la tabla 1 se encuentran los saltos de energía y las conductividad de algunos semiconductores representativos.

La teoría de bandas de energía permite apreciar las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. En los primeros, todos los efectos ocurren en una sola banda parcialmente ocupada por electrones; y en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción.

2.3.4.- Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

En caso de carecer de impurezas o de agitación térmica un cristal semiconductor no conduce electricidad debido a que sus electrones - los de las capas completas y los que participan en el enlace- están localizados alrededor de sus propios átomos. Esto ocurre en los llamados semiconductores intrínsecos (cristales extremadamente puros) en condiciones de temperatura cercana al cero absoluto.

Con el aumento de temperatura se rompen los enlaces y se liberan cierto número de electrones que pueden moverse en el campo eléctrico aplicado y producen un cierto grado de conductividad eléctrica σ definida por:

$$\sigma = n_e \mu = 1/\rho \quad (44)$$

Electrón que se libera de un enlace covalente deja un estado vacío. llamado agujero, el cual a su vez puede ser ocupado por un electrón vecino. Dicho de otro modo equivale al desplazamiento del agujero en sentido contrario al electrón (fig. 9). De esta manera, en presencia de n electrones de conducción por cm^3 hay n agujeros por cm^3 .

La conductividad total será:

$$\sigma = n_e (\mu_e + \mu_h) \quad (45)$$

donde μ_e y μ_h representan respectivamente la movilidad de los electrones y agujeros que, por lo general, no son iguales. La densidad de la corriente eléctrica i en un campo aplicado E se compone de igual número de cargas positivas y negativas:

$$i = n_e (\mu_e + \mu_h) E \quad (46)$$

Como n depende de la temperatura, se deduce que la conductividad eléctrica y la corriente aumentan al aumentar la temperatura. Ahora describiremos la conductividad de aquellos semiconductores cuyas propiedades dependen de la presencia de impurezas y por ello se denominan extrínsecos.

Para obtener semiconductores de este tipo se introducen en un cristal cierto número de impurezas cuyos átomos tengan una concentración mucho menor que la del constituyente básico. Por ejemplo, se toma un cristal de silicio (peso atómico 28 y densidad 2.4 g/cm^3) cuya concentración es de:

$$(2.4/28) \cdot 6 \cdot (10^{23}) = 5 \cdot 10^{22} \text{ (átomos de Silicio/cm}^3\text{)} \quad (47)$$

y se le agregan impurezas del orden de $10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Las impurezas de uso más frecuente provienen de las columnas V (P, As, Sb, Bi) o III (B, Al, Ga, In) de la tabla periódica (Los semiconductores de silicio y germanio pertenecen a la columna IV).

Al introducir en un cristal un átomo de un elemento de la columna V, llamado donador o dador, en una posición en la que sustituya a un átomo de silicio, se produce un electrón adicional, debido a que la estructura electrónica de las capas externas del dador es $ns^2 np^3$. Esto permite el aporte de cuatro electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un quinto libre (fig. 11).

El electrón libre tiene una energía de ionización muy baja y, a temperatura del Helio líquido (4.2 K), permanece en órbita alrededor de su átomo. A temperaturas más elevadas se ioniza, y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando atrás el ion positivo del donador. La introducción de impurezas de la columna V en un cristal da como resultado un semiconductor extrínseco tipo n. Es evidente, que la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo n es en general, superior a la conductividad del semiconductor intrínseco. Por otra parte, la conductividad iónica es insignificante ya que la mayoría de los donadores tienen una movilidad muy baja. Si en lugar de un elemento de la columna V, se introduce uno de la columna III, la situación será algo diferente. Un átomo de esta columna tiene sus electrones externos en los estados $ns^2 np^1$. Estos tres electrones no llegan a completar los cuatro enlaces con los átomos vecinos, requiriéndose que se atrape un electrón adicional, que deje entonces a un agujero positivo. Al moverse, los agujeros producen una conductividad eléctrica adicional parecida a la señalada en el caso del semiconductor intrínseco (Fig. 10). Este semiconductor es de tipo p y los átomos de impurezas causantes de la conducción por agujeros llamados aceptores^{11,12}

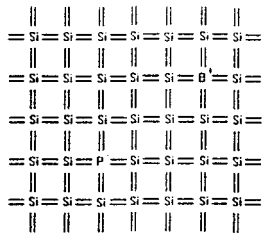


Figura 10. Esquema bidimensional de la red cristalina del silicio. P representa una impureza donadora (fósforo) y, B una impureza aceptora (Boro).

2.4.- ELECTRODO DE DIÓXIDO DE ESTAÑO.

2.4.1.- Propiedades físicas del Dióxido de Estaño

El dióxido de estaño en su forma pura es un semiconductor tipo - n de banda amplia. Su conductividad eléctrica es el resultado de la existencia de puntos defectuosos (átomos propios o extraños) que actúan como donadores o aceptores. Algunas propiedades únicas del SnO₂ hacen de este un material útil para muchas aplicaciones prácticas. Por consiguiente se ha incrementado el interés por su estudio, especialmente en métodos de preparación y sus propiedades físicas, eléctricas y ópticas.

Los cristales tienen una estructura tetragonal rotacional con un grupo espacial D¹⁴_{2d} (P4₂/mmm). La celda unitaria contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno como ilustra la fig. 11 .

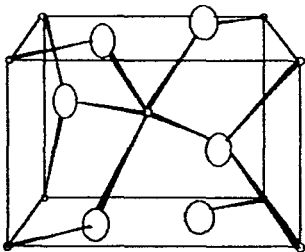


figura 11. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO₂. Los círculos largos indican átomos de oxígeno y los pequeños círculos indican los átomos de estaño.

Cada átomo de estaño es el centro de seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un tetraedro regular, y cada átomo de oxígeno está rodeado de tres átomos de estaño colocados aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero. Así esta tiene una estructura de 6:3 de coordinación. Los parámetros de la celda determinados por Bauer son $a=b=4.737 \text{ \AA}$ y $c=3.185 \text{ \AA}$.

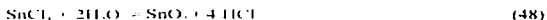
La relación c/a es de 0.673 \AA , el radio iónico para O^{2-} y Sn^{4+} son 1.40 y 0.71 \AA respectivamente. Es generalmente aceptado que el SnO_2 en su forma no dopada es un semiconductor de banda amplia tipo - n, las delgadas películas policristalinas y cerámicas del SnO_2 han sido extensamente usadas para la producción de resistores.

Las películas conductoras de SnO_2 son bien conocidas como electrodos transparentes y cuando son depositadas sobre vidrio se conocen como Nesa glass. Las películas de SnO_2 son usadas también como elementos conductores de calor, para la producción de transistores, para recubrimientos antiestáticos transparentes y otras partes en el equipo eléctrico donde se requiere la transparencia^[11].

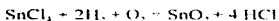
Debido a su importancia práctica, se han hecho una gran cantidad de trabajos sobre estas películas y cristales en años recientes. Así mismo, han sido llevadas a cabo una gran cantidad de investigaciones experimentales sobre las propiedades eléctricas y ópticas de los cristales solos, películas delgadas y el SnO_2 sintético, con la esperanza de entender con mayor precisión la naturaleza semiconductor de este material^[11].

2.4.2.- Cultivo de cristales de SnO_2

El crecimiento de cristales de SnO_2 puros e intencionalmente dopados de buena calidad representa un problema difícil. Sin embargo, desde 1961 un rápido desarrollo en estas técnicas ha tenido lugar. Sobre la base de trabajos pasados, dos técnicas parecen ser las más prometedoras. Una es el crecimiento de cristales por la reacción de cloruro de estaño en fase gaseosa con vapor de agua y el crecimiento usando la reacción de cloruro de estaño con hidrógeno y oxígeno. El primer método descrito por Nagasawa et al^[11], se basa en la siguiente reacción:



El segundo método de crecimiento de los cristales de SnO_2 mencionados anteriormente ha sido reportado por Lutz and Rediker. Este método es compatible con la introducción de dopantes durante el crecimiento de cristales. Este método se basa en la reacción:



(49)

2.4.3.- Preparación de materiales sintéticos de SnO₂.

Las propiedades de conductividad del dióxido de estaño han sido investigadas desde 1910. Recientemente se ha descrito un método de preparación de un material sintético puro de SnO₂ con una alta densidad de cerca de 95 % de la densidad por aplicación de un método de reacción de transporte de gas. El HBr fue elegido como el gas de transporte. La reacción entre SnO₂ y el HBr es isotérmica, y el transporte de SnO₂ en el aparato es de la región de baja temperatura de 1070 K hacia la región de alta temperatura de 1170 K produciendo un sólido policristalino.

a) Deposición de películas de SnO₂.

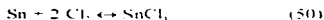
El interés creciente en las aplicaciones de las películas de Óxido de Estaño ha guiado hacia un estudio más cuidadoso de las técnicas que pueden ser empleadas para depositar estas películas y también para estudiar la dependencia de las películas de SnO₂ en función del modo de preparación. Muchos métodos han sido usados para obtener películas delgadas de SnO₂, sin embargo, actualmente parece que solo dos de ellos son prometedores para un futuro desarrollo. Estos son la hidrólisis en fase gaseosa de compuestos volátiles de Estaño, principalmente SnCl₄ usando varios gases de arrastre, y el otro método es el de pirólisis.

1.) Hidrólisis. - El método de hidrólisis se basa en la reacción endotérmica reversible (48). En presencia de Ácido Clorhídrico gaseoso. Como esta reacción se realiza muy rápidamente el SnCl₄ se mezcla con alcohol, algún ácido orgánico o ambos.

Cuando rociamos una mezcla atomizada de esta solución sobre un sustrato caliente, la reacción ocurre en dirección hacia adelante, resultando la deposición del dióxido de estaño en la forma de una película transparente. La reacción procede lentamente a 770 K y es muy rápida a temperaturas más altas a 1070 K. Un análisis de la película de SnO₂ obtenida de esta manera sugiere una contaminación de cloro y una desviación de la estequiometría.

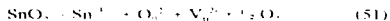
La contaminación con cloro y la deficiencia de oxígeno son responsables de una más alta conductividad encontrada en estas películas que las que son hechas sin una contaminación intencional. Usualmente, sin embargo, una alta conductividad de las películas de dióxido de estaño se obtiene por una contaminación con antimonio, y otros elementos⁽¹⁴⁾.

II) Pirólisis.- Este método es usado por un gran número de investigadores para depositar películas de SnO₂ sobre varios sustratos. Los cristales crecen en un tubo de cuarzo a 1520 K y 213.33 N cm⁻² de presión. El cloruro estañico se produce por el paso del Cloro a través de una mezcla de estaño metálico a 320 K de temperatura y a 213.33 N cm⁻² de presión de acuerdo a la reacción :



2.4.4.- Defectos estructurales.

Como es bien conocido, las propiedades físicas de los óxidos depende fuertemente de la desviación de la composición estequiométrica (desorden natural), de la naturaleza y concentración de los átomos extraños incorporados dentro de la estructura cristalina¹¹⁴. Debido a que el Óxido de Estaño es un semiconductor de tipo n por eso los huecos de oxígeno V^{••} o los átomos intersticiales de Estaño Sn_i, se espera sean donadores en el SnO₂ puro. Así pueden tener las siguientes reacciones:



Recientemente Sanson y Fonstad han concluido que la presión parcial de oxígeno va de un rango de 10⁻⁷ hasta 1 atm y que el rango de temperatura va de 1370 hasta 1600 K, los huecos de Oxígeno doblemente ionizados predominan en el SnO₂ de acuerdo a la reacción (51) y siguiendo la reacción:



junto con la condición de neutralidad:

$$2 (\text{V}_\text{O}^{\cdot -}) = (e^-) \quad (54)$$

Se espera que los cristales y las películas producidas usando la hidrólisis de SnCl₄ pueden contener cloro en la estructura del SnO₂, ya sea en los intersticios o sustituyendo alguna molécula. Sin embargo la naturaleza de los efectos en la estructura del SnO₂ puro no se ha elucidado aún. Los huecos de oxígeno doblemente ionizados y los iones intersticiales han sido propuestos y ambos son posibles pero la estructura detallada de los materiales de SnO₂ dopados son desconocidos actualmente¹¹⁵.

2.5.- LA ELECTROQUÍMICA PARA UN MEDIO AMBIENTE MAS LIMPIO.

2.5.1.- Utilidad de la electroquímica como un medio para la minimización de residuos.

Los últimos diez años se han conocido como la década verde, las naciones industrializadas han empezado a darse cuenta de la magnitud de la devastación del medio ambiente y de la declinación en la salud de los habitantes de la tierra debido a la insuficiencia o total inexistencia de controles ambientales.

Por tal motivo muchos gobiernos han instituido una legislación ambiental cada vez más estricta. Las prestaciones seguramente continuarán y aumentarán, afectando principalmente a la industria química e industrias relacionadas que tratan con un gran número de fluidos que contienen materiales contaminantes.^[1]

Aún cuando estas industrias esperan mantener su gama completa de productos, para lo cual han instituido un grupo de tecnologías con el propósito de cumplir con la ley y continuar sus operaciones, hay sin embargo, una necesidad obvia por nuevas tecnologías que permitan una regeneración económica, el reuso y reciclado de materias primas y de los subproductos.^[2]

Bajo el concepto general de electroquímica industrial, hay algunas categorías que llegan bajo el título de tecnologías limpias o de minimización de residuos. Hablando ampliamente estas pueden ser referidas como electrosíntesis, electrooxidación, electrorecuperación y las que llamaremos electro - especiales, es importante señalar que las tres últimas tienen particular relevancia en la minimización de residuos.

La electrorecuperación es una técnica establecida para la recuperación y reciclado de metales. La electrooxidación es apropiada para el tratamiento de aguas residuales y de líquidos que contienen compuestos orgánicos y cianuros, también para el tratamiento de efluentes gaseosos como el SO₂.

Los electro-especiales abarcan un área amplia, pero un área en expansión es la aplicación de la electrodialisis para el reciclado de sales. La tecnología electroquímica puede contribuir de muchas maneras para tener una mejor relación con el medio ambiente. Las posibilidades incluyen ^[3]:

a) Generación más limpia de energía.- Las celdas combustibles ofrecen una manera de convertir combustibles primarios en energía que eventualmente puede ser una alternativa a las estaciones de poder y maquinaria que utilizan hidrocarburos. En principio las celdas combustibles serán más eficientes y mucho más limpias.

b) Síntesis de compuestos de manera más selectiva y limpia.- La electrólisis puede reemplazar reactivos tóxicos y peligrosos, evitar efluentes difíciles y casi siempre usar condiciones moderadas. En casos favorables, también puede ser una manera selectiva de usar materia prima valiosa.

c) Generación in-situ de reactivos.- La electrólisis puede ser llevada a cabo convenientemente en un amplio rango de escalas. Esto permite el diseño de unidades pequeñas adecuadas para la generación in-situ de químicos, y por consiguiente, evitar los peligros de transportar reactivos químicos como el peróxido de hidrógeno.

d) Mejoramiento en la calidad del agua.- Existen procesos electroquímicos para la eliminación de sales del agua tanto como para la eliminación de bacterias, compuestos orgánicos e iones metálicos.

e) Reciclado de efluentes de proceso.- Tal tecnología puede, por ejemplo, dirigirse para regenerar reactivos redox, para recuperar ácidos o bases de las sales o para eliminar iones metálicos y compuestos orgánicos de los efluentes de proceso. Se espera que la electrólisis pueda contribuir significativamente en el diseño de plantas de cero efluentes en el futuro.

f) Tratamiento de efluentes.- Muchos tipos de celdas y sistemas están disponibles para la eliminación de iones metálicos y orgánicos de efluentes anteriores a la descarga.

g) Mejoramiento de la atmósfera.- Existen algunos tipos de sistema disponibles para este caso, por ejemplo, para la eliminación de gases ácidos de los tubos de descarga o de compuestos orgánicos de atmósferas cerradas.

h) Sensores.- Los aparatos electroquímicos son particularmente adecuados para el monitoreo y análisis fuera del laboratorio (como sensores portátiles para trabajo de campo). Hay disponibles sensores electroquímicos para un amplio rango de gases (O_2 , CO , CO_2 , SO_2 , etc.) tanto como para pH, iones y compuestos orgánicos en solución.

Este extenso rango de tecnologías aplicadas se basa inevitablemente en cada uno de los aspectos de la electroquímica fundamental y aplicada.

Pero en realidad, el desarrollo de procesos exitosos para el tratamiento de aguas residuales depende en gran medida de combinar varios factores, por ejemplo alguno de los siguientes :

1.) La identificación del problema.
2.) La selección de una tecnología electroquímica adecuada
3.) Conocimiento de los tipos de celdas y componentes disponibles comercialmente ⁽¹⁾.

La tecnología electroquímica se basa en: electrodos que puedan adicionar o eliminar electrones de una amplia variedad de especies y así iniciar el cambio químico; y en procesos que puedan combinar las reacciones de electrodo con una separación iónica selectiva en membranas iónicas permeables ⁽¹⁹⁾.

Debido a que muchas especies orgánicas e inorgánicas son electroactivas, la electrólisis es una ruta posible para su eliminación o destrucción ⁽¹⁰⁾. A diferencia de las aplicaciones en la electrodeposición, los métodos electroquímicos para el tratamiento de compuestos orgánicos aún no están bien establecidos.

Estos métodos incluyen las oxidaciones y reducciones electroquímicas, directas e indirectas; y como sus contrapartes química y catalítica pueden ser más aceptables ambientalmente que la incineración. La naturaleza de los efluentes de proceso y las implicaciones de la electroquímica significa que los métodos aplicados destruyen completa o parcialmente a las especies orgánicas.

La completa destrucción generalmente significa la oxidación de las especies orgánicas en dióxido de carbono. Esto se puede lograr ya sea directamente en el modo o indirectamente usando los reactivos apropiados generados anódicamente ⁽¹⁾.

La destrucción electroquímica de compuestos orgánicos en aguas residuales es un método potencialmente poderoso de control de la contaminación, ofreciendo una alternativa a los métodos ya existentes, un proceso limpio y que idealmente no libera ningún otro compuesto químico en las aguas residuales. Las eficiencias de corriente de estos procesos debe ser alta y los productos formados durante el tratamiento deben ser no tóxicos, biodegradables o ser suficientemente bajos en concentración para satisfacer los requerimientos legales en materia ambiental ⁽¹⁾.

2.5.2.- Electrodo tridimensionales

Los electrodos tridimensionales tienen un papel importante en las aplicaciones ambientales. Todos ellos tienden a mejorar el transporte de masa dentro de la celda (por medio de un mecanismo de promoción eficiente de turbulencia), mientras que también incrementan grandemente el área de electrodo. Una alta área activa de reacción por unidad de volumen de reactor permite un diseño compacto y una conversión eficiente [17].

Los electrodos tridimensionales pueden ser clasificados ya sea como fijos o estáticos, o móviles o dinámicos. En una clasificación posterior se dan como de lecho fluidizado, circular, móvil o lecho empacado. En operación los electrodos tridimensionales son operados en configuración de flujo cruzado, con flujo de electrolito y el flujo global de corriente paralela, o en un flujo por configuración con electrolito y flujo de corriente perpendicular. La primera categoría está severamente limitada en términos de escalamiento en la dirección del flujo, debido principalmente a los grandes cambios en el potencial de electrodo en la estructura, alto voltaje de celda y baja conversión. Así los relativamente flujos débiles por configuración son adoptados generalmente. Bien, una distribución de corriente relativamente uniforme se obtiene con lechos delgados, baja densidad de corriente y una alta conductividad de la solución. El hecho de que los electrodos tridimensionales son usados generalmente cuando las bajas densidades de corriente son solo posibles, es una ventaja, generalmente no serían usados para densidades de corriente, basadas en el área de la superficie de la sección transversal, mayores que aproximadamente 200 a 400 A m⁻² [17].

2.5.3.- Requerimientos para los electrodos.

Hay cierto número de requerimientos que los electrodos deben cumplir, deben tener una buena conductividad eléctrica para minimizar pérdidas de energía en la estructura; estabilidad química y electroquímica y se requiere también una adecuada resistencia mecánica. La estabilidad térmica es necesaria cuando los electrodos son expuestos a altas temperaturas como en la electrólisis de sales fundidas. Además de la conductividad y estabilidad, otra consideración importante es el sobrepotencial para las reacciones que puedan ocurrir en el electrodo.

Un sobrepotencial bajo para la reacción deseada minimiza el consumo de energía y la generación de calor, mientras que un sobrepotencial alto para reacciones no deseadas minimiza aquellas reacciones. Otro factor importante a considerar es el área superficial de el electrodo. La cantidad de un producto en una superficie del electrodo está directamente relacionada con la corriente que pasa a través de la solución [18].

**CAPITULO 3.- EL PROCESO DE
LAVADO DE BOTELLAS.**

3.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE LAVADO DE BOTELLAS DE VIDRIO USADAS EN LA INDUSTRIA DE BEBIDAS CARBONATADAS.

En esta parte se describe el proceso de lavado de botellas así como los principales factores que afectan el buen lavado de estas. La finalidad que se persigue con este proceso es el de obtener envases limpios y estériles antes de ser llenados, para lograr este objetivo se utiliza una solución de sosa cáustica, bajo determinadas condiciones, además de agregarle algunos reactivos como aditivos, surfactantes y secuestrantes para mejorar su acción lavadora, sin embargo esta solución tiene un tiempo de vida útil durante el cual sus propiedades cambian y se contamina con los residuos de jarabe, materia orgánica, etc., lo que obliga a desechar esta solución.

Debido a que en este proceso se utilizan cantidades importantes de solución, es útil tratar de reutilizarla no solo por los factores económicos que ello implica, sino también por los factores ecológicos.

Esta tesis experimental tuvo como principal objetivo probar el proceso de oxidación electroquímica en el tratamiento de la solución lavadora de sosa cáustica en el proceso de lavado de botellas de vidrio, esto con la finalidad de eliminar la presencia de compuestos orgánicos en esta solución.

3.1.-Descripción del proceso.

El lavado y esterilización de botellas se efectúa con una solución alcalina caliente y después se enjuaga con agua potable. La solución alcalina se compone de sosa cáustica, carbonato de sodio, fosfato trisódico y metasilicato sódico.

La sosa cáustica es el principal ingrediente porque tiene la mayor virtud germicida, y de allí que la duración y temperatura de la esterilización de las botellas dependan exclusivamente del contenido de sosa. Los demás álcalis aumentan un tanto la potencia germicida de la sosa.

Se usan álcalis más suaves no tanto por la razón del leve aumento que producen de la potencia germicida, sino porque mejoran la eficiencia detergente de la solución, para esto se emplea generalmente el carbonato de sodio. El fosfato trisódico da a la solución propiedad emulsiva y obra como ablandador del agua.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

El metasilicato de sodio evita el efecto perjudicial de las soluciones muy alcalinas, además de ser un buen detergente tiene propiedades especiales coloidales y dispersivas atribuibles al anión silicato. Las soluciones limpiadoras necesitan a veces un ablandador de agua o un secuestrante.

El gluconato de sodio es un secuestrante excelente que evita la formación de costras o películas por la dureza del agua; entre otras de las sustancias más empleadas en las formulaciones se encuentra el EDTA. La mayoría de las fórmulas modernas para lavar botellas contienen un detergente orgánico que proporciona un drenaje limpio y mejora la detergencia.

Además el detergente orgánico acorta el tiempo necesario para quitar rotulos viejos, depósitos de jarabe desecado, etc. El porcentaje de detergente orgánico en estos productos es muy alto¹⁹⁸

La lavadora de botellas cuenta con siete tanques, los primeros cuatro se llenan con una solución de sosa caustica (NaOH), y los tres restantes con agua limpia. La botella se deposita en el cargador y mediante unos dedos mecánicos es empujada hacia las canastillas de la lavadora

La botella recibe un pre - enjuage con agua antes de pasar al primer tanque de sosa, con la finalidad de quitar material extraño, prolongar la vida de las soluciones y templarla. Posteriormente, la botella introducida en la canastilla pasa a los tanques de caústico y a los de agua fresca, recibe un enjuage exterior con agua, luego un cepillado interno y por ultimo un enjuage interior con agua limpia y potable.

Las botellas son empujadas de las canastillas mediante un conjunto de dedos, son depositadas en la mesa de descarga de la lavadora, dispuestas para ser llenadas. Existen otro tipo de lavadoras, que inyectan la solución de sosa cáustica a presión en el interior de la botella mediante un conjunto de espreas.

La desventaja de este tipo de lavadora, es que las espreas se pueden tapar fácilmente si no se tienen las condiciones adecuadas o el suficiente cuidado para mantenerlas destapadas.¹⁹⁹

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL LAVADO DE BOTELLAS.

3.2.- Factores que influyen para obtener un buen lavado de botellas.

Básicamente son tres los factores de mayor importancia para obtener un buen lavado de botellas y son:

a) Temperatura de la solución.

Para un buen lavado eficiente la temperatura:

- Deberá ser de 72 °C. máxima.

- Nunca deberá existir una diferencia mayor a 20 °C entre las temperaturas de tanques continuos.

b) Concentración de la sosa caustica.

La concentración de la sosa caustica de las soluciones lavadoras esta especificada por

- Los reglamentos de salubridad

- Las normas de las propias compañías embotelladoras y debe ser ajustada dos veces por turno.

c) Tiempo de remojo

- El tiempo de remojo esta determinado por las normas de cada compañía.

- Si se registra una caída de temperatura o de concentración de la sosa caústica, se deberá aumentar el tiempo de remojo y viceversa.

Las investigaciones indican que con el fin de lavar y limpiar las botellas adecuadamente, deberán estar expuestas a una solución alcali al tres por ciento por un periodo de no menos de cinco minutos, a una temperatura no menor de 55 °C y con una concentración menor de 0.4 por ciento de carbonatos.

3.3.- Compuestos lavadores y aditivos

La eficiencia de un compuesto lavador se mide por la operación satisfactoria de la lavadora. Los compuestos lavadores tendrán que cumplir con:

- Ser no corrosivos
- Tener propiedades lubricantes
- Ser solubles

Para obtener botellas limpias, los compuestos para el lavado de botellas tendrán que poseer:

- Habilidad humectante
- Acción emulsificante
- Acción disolvente
- Habilidad para el escurrimiento

Con el propósito de mejorar las condiciones del lavado de botellas hay que añadir aditivos a la solución de sosa cáustica para obtener:

- un buen escurrimiento
- buen enjuage
- Ayudar a suavizar el agua
- buena acción emulsificante.

Las soluciones empleadas en las lavadoras mecánicas de botellas que se usan normalmente, generalmente contienen:

A) Sales, ácidos y bases inorgánicas.- Estos componentes se llaman coadyuvantes y contribuyen significativamente a la obtención de la detergencia de la muestra, se usan generalmente álcalis como el NaOH o álcalis suaves.

B) Tensoactivos.- Grupo que comprende los jabones y sustancias sintéticas. Aparte de su actividad limpiadora, los surfactantes pueden agregarse para aumentar los efectos espumante y humectante: 1) jabones de ácidos grasos; 2) los alquilarenosulfonatos, 3) Sulfatos alquílicos; 4) ésteres ácidos; 5) éteres de glicoles polietilénicos y alquilfenoles; 6) éteres de glicoles polietilénicos; 7) Dietanolamidas de ácidos grasos.

C) Coadyuvantes orgánicos y aditivos especiales.- Aumentan la detergencia, el poder espumante, el poder emulsificante o el efecto dispersor de la composición sobre las partículas de la suciedad. Generalmente las fórmulas contienen solo pequeñas cantidades de estos aditivos.

D) Aditivos para fines especiales.- Como sustancias de blanqueo, sustancias que dan brillo, bactericidas, emolientes ¹²⁰, etc.

3.4.- Sosa Cáustica

La sosa cáustica es el ingrediente principal en casi todos los compuestos de lavado. Su uso extenso se debe a una gran variedad de razones. Es el más económico de todos los hidróxidos solubles, es un solvente muy poderoso que fácilmente quita la mugre y saponifica las grasas, tiene buenas propiedades germicidas, por su poder de destruir diferentes tipos de microorganismos, buen efecto de penetración en depósitos de tierra, residuos y materia extraña en las botellas, potencia disolvente en depósitos pegajosos y buenas propiedades de enjuague, para asegurar que el detergente y mugre sean fácil y rápidamente enjuagados de las botellas después de que su remojo deseado ha sido completado. La acción desinfectante del alcali es dependiente de la presencia de iones oxhidrilos (OH^-). Entre mayor sea el grado de disociación iónica, más efectiva será la acción germicida. Algunos de los álcalis que son más efectivos incluyendo al Hidróxido de Sodio, son el Hidróxido de Potasio y el de Amonio ¹²¹.

3.5.- Objetivo.

Esta tesis de tipo experimental tuvo como principal objetivo probar a nivel laboratorio el proceso de oxidación electroquímica en el tratamiento de la solución de NaOH utilizada en el proceso de lavado y esterilización de botellas usadas en la industria de bebidas carbonatadas. Mediante el uso de este proceso esperamos eliminar la concentración de la materia orgánica - residuos de jarabe, así como de los aditivos usados en la formulación de la solución lavadora, tales como detergentes, surfactantes, etc- presente en esta solución.

OBJETIVO.

Como se mencionó anteriormente los experimentos realizados se llevaron a cabo a nivel laboratorio, sin embargo, encontraron la información suficiente para se posterior escalamiento y con esto su posible uso a nivel industrial.

De acuerdo con la información teórica obtenida acerca del proceso de electrooxidación química y conociendo de antemano sus implicaciones esperamos que la materia orgánica presente en la solución lavadora de sosa caústica sea degradada hasta CO_2 y H_2O .

***CAPITULO 4.- METODOLOGIA
EXPERIMENTAL.***

4.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se describen en primer lugar las características principales del equipo con el cual se contó para llevar a cabo la realización de la fase experimental del trabajo, como con las dimensiones de la celda electrolítica, la fuente de poder, el espectrofotómetro, etc., las características de la solución residual a tratar; a saber la concentración de materia orgánica presente en ella y su alcalinidad total como sosa y como carbonatos.

Se describen también las técnicas de análisis usadas para cuantificar estos parámetros y llevar a cabo el seguimiento de la reacción de electrooxidación química, se describe también el método para la fabricación de los electrodos de dióxido de estaño usados en el trabajo experimental, mencionando también los reactivos utilizados.

4.1.- Celda electrolítica y Aparatos.

Los experimentos de electrólisis fueron llevados a cabo usando una celda electrolítica de placas paralelas a régimen batch y con agitación continua, la que es descrita en la fig. 13. Esta celda (fig. 13) tuvo las siguientes dimensiones: un diámetro interno de 4.88 cm y una altura de 7.5 cm. El volumen de muestra utilizado fue de 100 ml de una solución de sosa caústica.

Los electrodos de trabajo fueron de dos tipos, los primeros fueron de Dióxido de Estaño (SnO_2) en base titanio dopados con Antimonio (Sb) a los que llamamos electrodos de Dióxido de Estaño simples, y los segundos fueron también de Dióxido de estaño dopados con Antimonio pero se hizo una modificación agregándose Platino (Pt) con el propósito de mejorar la conductividad, a estos les nombramos electrodos de Dióxido de Estaño modificados, ambos tipos de electrodos fueron usados como ánodos, el área de reacción fue de 30 cm^2 para ambos casos y se utilizaron electrodos de Titanio como cátodos para ambos casos, las dimensiones de los electrodos fueron de $15 \times 3.5 \text{ cm}$.

Para los experimentos se uso una fuente de corriente controlada Rhode & Schwarz de 0-30 V y de 0-20 A (30/20) Modelo LYPNGRE ID NR 100 82 7717

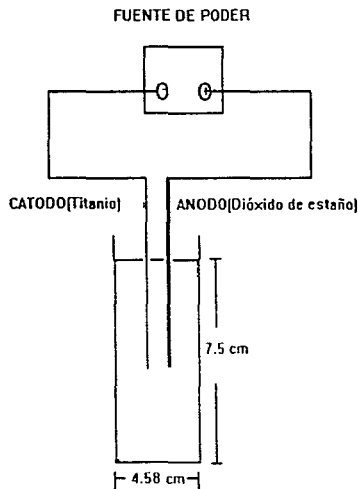
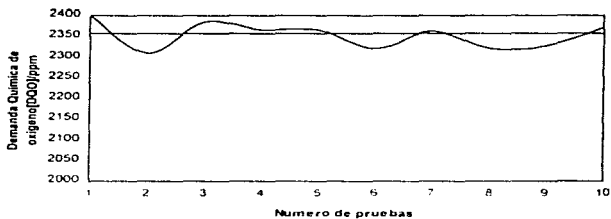


Figura 13. Celda electrolítica.

4.2.- Solución Residual.

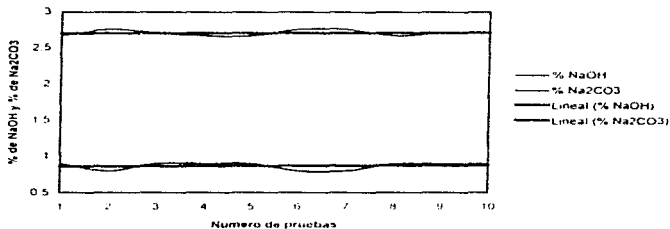
Para la realización de los experimentos se utilizó una solución de sosa cáustica (NaOH) proveniente de la industria embotelladora, la cual es utilizada en el proceso de lavado de las botellas. Esta solución se mantuvo debidamente almacenada durante los experimentos, a temperatura ambiente y sellada para impedir que se carbonatara. Se determinaron los siguientes parámetros a esta solución: 2.71 por ciento de NaOH y 0.87 por ciento de Na_2CO_3 (ver gráfica 1); se determinó también una concentración de 2353 ppm de compuestos orgánicos por medio del método de Demanda Química de Oxígeno (ver gráfica 2), con olor característico y color amarillo.

**Determinación de la concentración de compuestos orgánicos
presentes en la solución residual**



Gráfica 1 - Determinación experimental de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución de sosa residual

Determinación experimental de la Alcalinidad



Gráfica 2 - Determinación experimental de la alcalinidad total de la solución residual de sosa como porcentaje de NaOH y de Na₂CO₃.

| | DQO[ppm] | % NaOH | % Na ₂ CO ₃ |
|------|-------------|---------|-----------------------------------|
| 37 | 2326 | 2.71 | 0.9 |
| 310 | 2372 | 2.71 | 0.9 |
| mg | 2352.513681 | 2.71 | 0.87 |
| med | 2363 | 2.71 | 0.9 |
| dest | 32.60295049 | 0.03928 | 0.04671 |
| dest | 29.60084458 | 0.03727 | 0.04582 |
| devp | 26.96 | 0.0312 | 0.042 |

Tabla 2.- Determinación experimental de los parámetros de la solución residual.

4.3.-Preparación de los electrodos.

Los electrodos de TiSnO₂ dopados con Antimonio (Sb) y los electrodos de TiSnO₂ modificados fueron preparados de acuerdo al método de pirólisis que ha sido utilizado por varios autores^{11,12}, el cual consiste de los siguientes pasos: decapado de las placas de Titano con una solución al 30% de Acido Clorhídrico (HCl), aplicación de la solución sobre el Titano previamente tratado por medio de un cepillo, secado a 140 °C y posterior calentamiento a 500 °C durante un lapso de 2 minutos. Muchos mas detalles concernientes a la preparación y su caracterización son dados en otros trabajos^{11,12,13}. La mejor solución encontrada fue de 29 g de SnCl₄·5H₂O, 3 ml de HCl, 8 g de SbCl₃ en 35 ml de Etanol (C₂H₅O), para la solución modificada se agregaron además 0.18 g de Cloruro de Platino (PtCl₄), esto con el propósito de aumentar la conductividad del electrodo.

4.4.- Análisis

El desarrollo de la electrooxidación de los compuestos orgánicos fue seguido por la medición de la Demanda Química de Oxígeno(DQO) y por el Porcentaje de Alcalinidad como NaOH y como Carbonatos. La digestión para la determinación de la DQO utilizó 2 ml de muestra y se llevó a cabo durante un lapso de 120 min. a 150 °C, usando un reactor HACH modelo 45 600. La lectura de la Demanda Química de Oxígeno(DQO) se hizo por medio de un espectrofotómetro marca HACH modelo DREL/200. La alcalinidad se determina por titulación con una solución valorada de un ácido mineral fuerte en los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato y el ácido carbónico, bien sea detectándolos con la ayuda de un potenciómetro o por medio de indicadores.¹²⁴

4.4.1.-Demanda Química de Oxígeno (DQO)

a) Generalidades

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) proporciona una medida del oxígeno que es equivalente a la porción de materia orgánica presente en una mezcla de agua, capaz de oxidarse por la acción de un oxidante químico fuerte. Es un parámetro importante y rápido de medición para corrientes y residuos industriales y para el control de plantas de tratamiento de residuos.

En la ausencia de un catalizador, sin embargo, el método no llega a incluir algunos compuestos (como el ácido acético) que son biológicamente disponibles a los organismos de la corriente, mientras que incluye algunos compuestos biológicos (tales como la celulosa) , que no son parte de la carga bioquímica inmediata sobre la reserva de oxígeno del agua receptora.

b) Determinación(Método del Dicromato de Potasio)

Se han propuesto varias sustancias para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), pero se ha encontrado que el dicromato de potasio es el más práctico de todos, ya que es un oxidante potente en soluciones fuertemente ácidas, es capaz de oxidar una amplia gama de sustancias orgánicas casi completamente a Bioxido de Carbono y Agua.

Este método se basa en que muchos tipos de materia orgánica son destruidos por una mezcla de Ácido Crómico y Sulfúrico en ebullición. Consiste en someter una mezcla en reflujo, conteniendo materia orgánica con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y dicromato de potasio valorado. Durante el período de reflujo, la materia oxidable reduce una cantidad equivalente de $K_2Cr_2O_7$, el remanente es valorado con una solución de Sulfato Ferroso Amoniacal de concentración conocida. La cantidad de $K_2Cr_2O_7$ reducida (cantidad de $K_2Cr_2O_7$ agregado menos la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ restante), es una medida de la cantidad de materia orgánica oxidada^[24].

4.4.2.- Alcalinidad.

a) Generalidades

La alcalinidad del agua es una medida de su capacidad para neutralizar ácidos y se debe principalmente a la presencia de ácidos débiles, contribuyendo también las bases débiles y fuertes. Los bicarbonatos representan la principal forma de alcalinidad, estos se forman por acción del CO_2 sobre los materiales básicos del suelo.

Otras sales de ácidos débiles tales como boratos, alcatos y fosfatos también pueden contribuir en pequeñas cantidades. Algunos ácidos orgánicos poco resistentes a la oxidación biológica forman sales que aumentan la alcalinidad del cuerpo del agua. En aguas contaminadas y en estado anaerobio se pueden producir sales de ácidos débiles como el ácido acético, los cuales aportan la alcalinidad como también los hidróxidos y el amoníaco a la alcalinidad total.

La alcalinidad varía con el lugar de procedencia del agua, encontrándose desde unos cuantos mg/l. hasta varios cientos. Aunque son muchos los materiales que pueden contribuir a la alcalinidad en aguas naturales o tratadas, esta se debe principalmente a la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos^[25].

b) Manejo ecológico

La alcalinidad es de poca importancia ecológica. Solo en el caso de aguas altamente alcalinas son rechazadas para el abastecimiento público, teniendo que someterse a algún tratamiento para su posible uso.

Además debido a su estrecha relación con el pH, aguas muy alcalinas (pH > 9) afectan la ecología del cuerpo receptor.

c) Determinación

La alcalinidad se determinó por medio de una solución valorada de ácido Clorhídrico 1.06 N, utilizando como indicadores fenolftaleína y anaranjado de Metilo.

El porcentaje de sosa fue calculado usando la relación:

$$\%NaOH = (2P-M)N \cdot 40 / (10 \cdot V) \quad (55)$$

Donde P es el volumen de ácido clorhídrico utilizado para alcanzar el primer punto de equivalencia, indicado por la fenolftaleína que vira de un color violeta a incoloro, M es el volumen de ácido clorhídrico utilizado para alcanzar el segundo punto de equivalencia, dado por el Anaranjado de Metilo, que vira de un color amarillento a rojo, N es la normalidad de ácido clorhídrico usado para la titulación y V es el volumen de muestra al que se le determinara el porcentaje de sosa¹⁷⁷.

El porcentaje de carbonatos fue calculado mediante la sig. relación:

$$\% Na_2CO_3 = 2 \cdot (M-P)N \cdot 53 / (10 \cdot V) \quad (56)$$

donde los parámetros usados son los mismos que los anteriores.

***CAPITULO 5.- RESULTADOS Y
CONCLUSIONES.***

5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

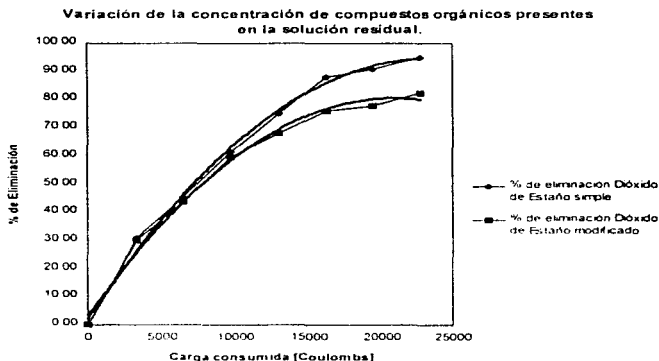
5.1.- Oxidación electroquímica de la materia orgánica presente en la solución residual de sosa cáustica.

Una comparación entre los electrodos, el electrodo de dióxido de Estaño simple y el electrodo de dióxido de Estaño modificado, se hace en la gráfica 3, en esta podemos observar la desaparición de la materia orgánica presente en la solución residual de sosa cáustica, como porcentaje de eliminación en función de la carga consumida. La materia orgánica se eliminó después de siete horas de reacción (ver gráfica 4), con el electrodo dióxido de estaño simple, lograndose una eficiencia de aproximadamente el 95%, mientras que con el electrodo de dióxido de estaño modificado se logro una eliminación del 82% en ambos casos se utilizo una densidad de corriente de 30 mA/cm

| | Tiempo [hras] | % de eliminación dióxido de estaño simple | % de eliminación dióxido de estaño modificado |
|-----|---------------|---|---|
| 1) | 0 | 0 | 0 |
| 2) | 1 | 10 | 10 |
| 3) | 2 | 20 | 20 |
| 4) | 3 | 30 | 30 |
| 5) | 4 | 40 | 40 |
| 6) | 5 | 50 | 50 |
| 7) | 6 | 60 | 60 |
| 8) | 7 | 70 | 70 |
| 9) | 8 | 80 | 80 |
| 10) | 9 | 90 | 90 |
| 11) | 10 | 100 | 100 |

Tabla 3.- Eliminación de la materia orgánica presente en la solución de sosa residual, utilizando los electrodos de dióxido de estaño simple y modificado.

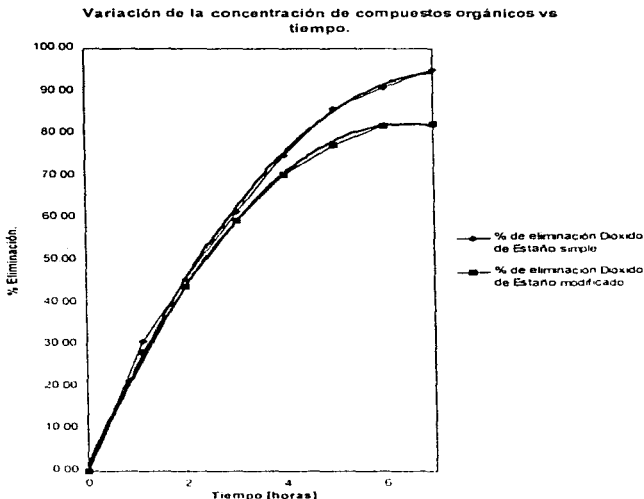
 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA.



Gráfica 3.- Eliminación de la materia orgánica presente en la solución de soda residual por oxidación anódica a 30 mA cm^{-2} como función de la carga consumida; para electrodos de dióxido de estaño simple y modificado.

La eficiencia más baja del electrodo modificado se debió posiblemente a que este favorece la reacción de evolución del oxígeno, a causa de su mayor conductividad, esto debido a la cantidad de platino agregado, otro factor que influye, es quizás, la menor estabilidad que se observó en el electrodo modificado en comparación con la del electrodo simple ver gráfica 5, esta gráfica nos muestra que durante el tiempo en que se llevó a cabo el proceso de electrólisis con el electrodo simple a una densidad de corriente constante de 30 mAcm^{-2} , el voltaje de celda se mantuvo siempre constante, lo que asegura que la capa de óxido se mantuvo inalterada.

 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA.



Gráfica 4.- Eliminación de la materia orgánica presente en la solución residual por oxidación anódica a 30 mAcm^{-2} como función del tiempo de reacción para ambos electrodos.

En cambio con el electrodo de dióxido de estaño modificado el voltaje varió en un mayor rango lo que ocasiona que el electrodo modificado tenga un tiempo de vida útil menor que la del electrodo simple (ver gráfica 5). La electrólisis se llevo a cabo con un voltaje de celda de 3 voltios, para el electrodo de dióxido de estaño simple, y entre un rango de aproximadamente 2.5 a 4 voltios, para el electrodo modificado. El consumo de energía se determino en 8.4 kWhr por kilogramo de materia orgánica oxidada para el electrodo de estaño simple.

5.2.- Variación de la alcalinidad.

Si observamos la gráfica 6 junto con la 3 encontraremos que mientras la materia orgánica presente en la solución residual de sosa se oxida, hay una disminución considerable en el porcentaje de alcalinidad como sosa, de 2.71 % inicial al 1.40 % al final de la electrólisis, lo que representa una disminución de alrededor del 50 %, mientras que hay un incremento en el porcentaje de alcalinidad como carbonatos, de hasta tres veces, esto para el electrodo de estaño simple. A partir de esta observación podemos inferir que hay una estrecha relación entre la eliminación de la materia orgánica presente en la solución residual de sosa, la disminución del porcentaje de NaOH y el aumento de los carbonatos presentes en la misma.

| | %NaOH electrodo de dióxido de estaño simple | %Na ₂ CO ₃ electrodo de estaño simple | %NaOH electrodo de dióxido de estaño modificado | %Na ₂ CO ₃ electrodo de dióxido de estaño modificado. |
|-------|---|---|---|---|
| 0 | 2.71 | 0.37 | | |
| 4570 | 2.10 | 1.35 | | |
| 6480 | 1.95 | 1.57 | 2.05 | |
| 9720 | 1.78 | 1.73 | 1.81 | |
| 12960 | 1.53 | 2.01 | 1.68 | |
| 16200 | 1.45 | 2.13 | 1.60 | |
| 19190 | 1.42 | 2.24 | 1.60 | |
| 22680 | 1.40 | 2.86 | 1.59 | |

Tabla 4.- Variación de la alcalinidad total como porcentaje de NaOH y de Na₂CO₃, para el electrodo de dióxido de estaño simple modificado.

VARIACION DE LA ALCALINIDAD

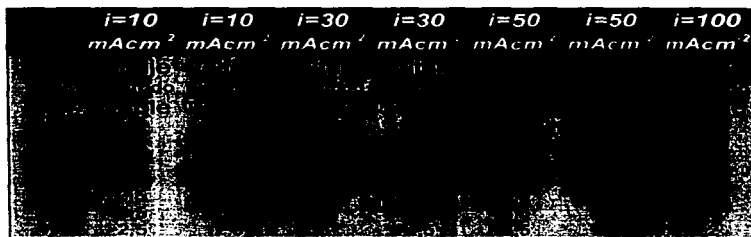
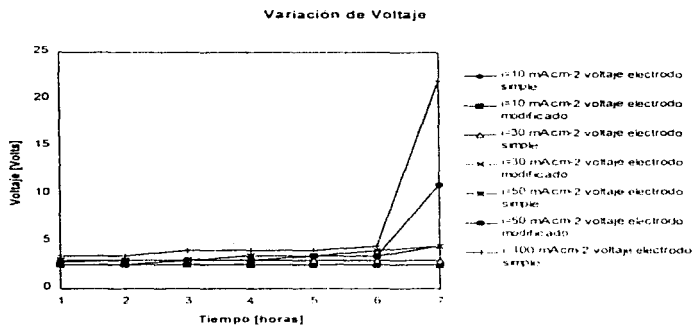
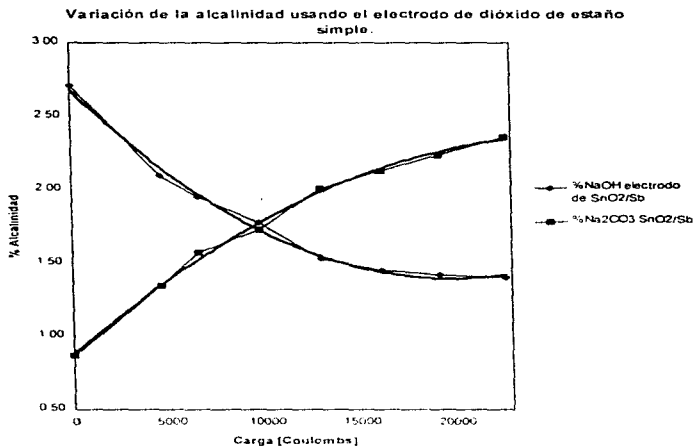


Tabla 5.- Variación del voltaje con respecto al tiempo a diferentes densidades de corriente.



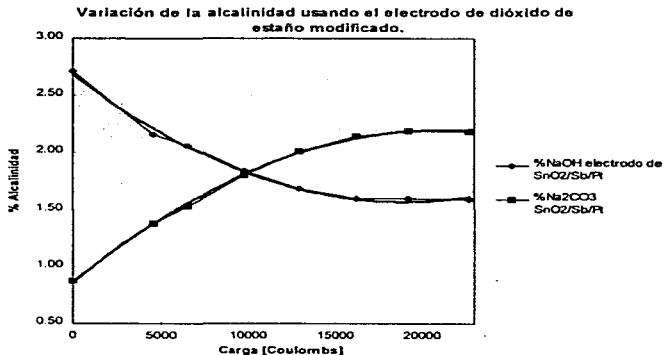
Gráfica 5.- Variación del voltaje con respecto al tiempo.

VARIACION DE LA ALCALINIDAD.



Gráfica 6.- Variación de la alcalinidad total como porcentaje de NaOH y de Na_2CO_3 en función de la carga consumida, usando una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} ; para el electrodo de dióxido de estaño simple.

Podemos decir que a una mayor cantidad de materia oxidada, hay una disminución en el porcentaje de NaOH y en consecuencia hay aumento de la cantidad de carbonatos, existiendo una relación proporcional entre estos parámetros. Podemos explicar este comportamiento asumiendo que la materia orgánica se oxidó hasta CO_2 , lo que trae como consecuencia que la solución de sosa residual se carbonatara, con la subsecuente disminución en el porcentaje de NaOH. Con el electrodo modificado el comportamiento es similar, sin embargo, si observamos la gráfica 7 encontraremos que la eliminación de la materia orgánica es menor que con el electrodo de estaño simple, como consecuencia el porcentaje de carbonatos es menor y el de NaOH es mayor.

VARIACION DE LA ALCALINIDAD.


Gráfica 7.- Variación de la alcalinidad total como porcentaje de NaOH y Na₂CO₃ en función de la carga consumida una densidad de corriente de 30 mAcm⁻², usando el electrodo de dióxido de estaño modificado.

5.3.- Influencia de la densidad de corriente en la oxidación electroquímica de la materia orgánica presente en la solución residual.

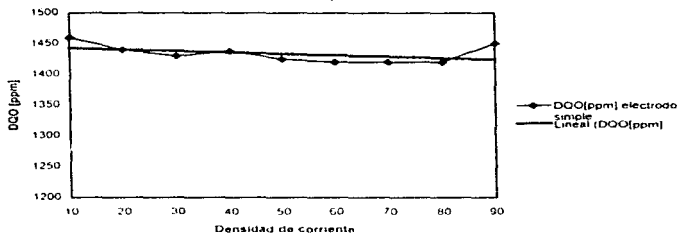
En la gráfica 8 se observa que la oxidación electroquímica de la materia orgánica es independiente de la densidad de corriente aplicada durante la electrólisis, esto indica que el proceso no está limitado por la transferencia de masa en los electrodos, de acuerdo con este resultado podemos suponer que el mecanismo de reacción se realiza de la siguiente manera, la primera etapa se lleva a cabo en la superficie del electrodo, en ella se forman las especies electroactivas, una vez formadas, estas especies se difunden a través de la solución oxidando a los compuestos orgánicos presentes en ella; estas corridas experimentales fueron llevadas a cabo con el electrodo de estaño simple.

 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

| Voltaje[Volts] | DQO[ppm] electrodo simple |
|----------------|---------------------------|
| 10 | 1450 |
| 20 | 1440 |
| 30 | 1430 |
| 40 | 1440 |
| 50 | 1430 |
| 60 | 1420 |
| 70 | 1420 |
| 80 | 1420 |
| 90 | 1450 |

Tabla 6.- Variación de la concentración de compuestos orgánicos en función de la densidad de corriente, manteniendo una carga constante de 6500 Coulombs, usando el electrodo de dióxido de estaño simple.

Variación de la concentración de compuestos orgánicos a una carga constante de 6500 coulombs usando el electrodo de dióxido de estaño simple.



Gráfica 8.- Variación de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución residual en función de la densidad de corriente, manteniendo una carga constante de 6500 coulombs, utilizando el electrodo de dióxido de estaño simple.

 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

Un comportamiento diferente se encontró utilizando el electrodo modificado, se observa en la gráfica 10 que en este caso la oxidación de la materia orgánica se favorece a densidades bajas, podemos pensar que este comportamiento se debe a dos razones, una es la siguiente: debido al platino agregado se favorece la reacción de evolución del oxígeno a causa de la mayor conductividad lo que trae como consecuencia que se inhibe la reacción de oxidación a densidades de corriente mayores; la otra razón podría ser la poca estabilidad del electrodo modificado, ya que a densidades de corriente mayores la capa de SnO₂ que cubre al titanio es atacada y empieza a desprenderse lo que traería como consecuencia una menor eficiencia en el proceso de electrooxidación.

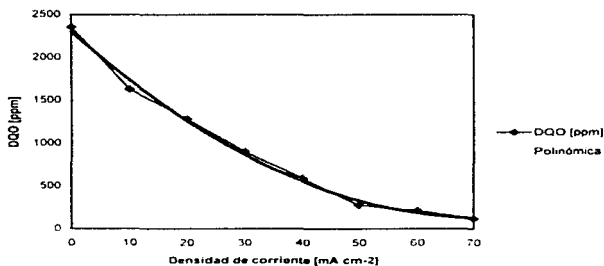
Otro hecho que podemos señalar es el siguiente: Como la densidad de corriente no influye determinadamente en la reacción de electrooxidación, sino que es dependiente de la carga consumida, podemos observar que a un tiempo constante de 3 horas, la reacción se llevara a cabo más rápidamente a mayores densidades de corriente, por lo consiguiente hay una mayor degradación de la materia orgánica presente en la solución residual de sosa cáustica (ver gráfica 9).

| DQO [ppm] | |
|------------------|------|
| 0 | 2356 |
| 10 | 1690 |
| 20 | 1281 |
| 30 | 905 |
| 40 | 589 |
| 50 | 281 |
| 60 | 211 |
| 70 | 120 |

Tabla 7.- Variación de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución de sosa residual en función de la densidad de corriente a un tiempo constante de 3 horas.

 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

Variación de la concentración de materia orgánica con respecto a la densidad de corriente a un tiempo constante de 3 horas.



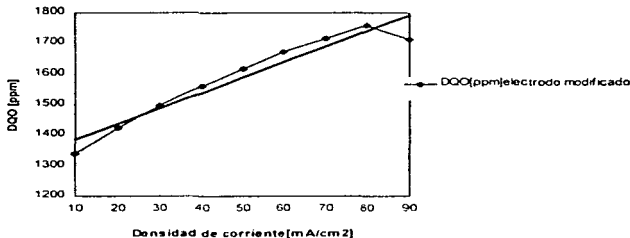
Gráfica 9.- Variación de la concentración de materia orgánica en función de la densidad de corriente en un tiempo constante de 3 horas.

Tabla 8.- Variación de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución residual manteniendo una carga constante de 6500 Coulombs usando el electrodo modificado.

| Voltaje [Volts] | DQO [ppm] electrodo modificado |
|-----------------|--------------------------------|
| 0 | 2300 |
| 10 | 1600 |
| 20 | 1200 |
| 30 | 850 |
| 40 | 600 |
| 50 | 400 |
| 60 | 250 |
| 70 | 150 |

 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE,

Variación de la concentración de compuestos orgánicos usando el electrodo de dióxido de estaño modificado usando una carga constante de 6500 Coulombs.



Gráfica 10.- Variación de la concentración de compuestos orgánicos en función de la densidad de corriente con una carga constante de 6500 Coulombs, utilizando el electrodo modificado.

A pesar de la densidad de corriente no tiene una influencia determinante en la eficiencia de la reacción de oxidación electroquímica con el electrodo de dióxido de estaño simple, se tomó la decisión de trabajar a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻² por las siguientes razones:

- 1) De acuerdo con las observaciones hechas durante la fase experimental del trabajo de tesis, se pudo constatar que a densidades mayores a 50 mA cm⁻² la capa de SnO₂ era atacada más rápidamente, resultando de esto un menor tiempo de vida útil del electrodo, así como en una menor eficiencia del proceso, esto lo podemos corroborar porque se observó una variación importante en el voltaje de celda durante el tiempo de reacción ver gráfica 5), siendo el voltaje una característica específica para cada material, esta variación nos indica que se producen algunos cambios en las propiedades de dicho material.
- 2) Se observó también el deterioro físico de la capa de SnO₂, manifestándose este en la coloración del electrodo y en algunos casos se observó la corrosión de los electrodos.

INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

- 3) A densidades mayores a 100 mA cm^{-2} se constató un mayor calentamiento en la temperatura de la solución residual.

En el caso del electrodo modificado se observaron los mismos puntos antes mencionados pero en mayor medida.

5.4.- Estabilidad de los Electrodo de Dióxido de Estaño.

Se ha observado que el tiempo de vida útil de los electrodos es un factor importante que debemos tomar en cuenta si se pretende llevar a escala industrial el proceso de electrooxidación, ya que un electrodo estable térmica y químicamente, así como resistente al manejo mecánico es deseable para lograr un bajo costo, lo que sería una ventaja para su escalamiento industrial.

Las Determinaciones experimentales mostraron en nuestro caso que el tiempo de vida útil de los electrodos de dióxido de Estaño simple depende de la densidad de corriente que se utiliza durante la reacción electrofítica, por ejemplo con una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} el tiempo de vida fue de aproximadamente 80 hrs. y a una densidad de corriente de 55 mA cm^{-2} el tiempo de vida fue de 35 hrs.

La estabilidad del electrodo, y en consecuencia el tiempo de vida útil depende en gran medida del método utilizado para el recubrimiento de los electrodos, investigaciones recientes hechas por Coniminelis y colaboradores^[24] parecen demostrar lo anterior.

En el caso de los experimentos realizados se puede decir que después de los periodos de tiempo antes mencionados la efectividad de los electrodos fue disminuyendo gradualmente, conforme se utilizaban.

5.5.- Conclusiones.

A partir de las observaciones experimentales hechas durante el desarrollo del presente trabajo, podemos establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- Se puede decir que la oxidación electroquímica es un medio altamente efectivo para el tratamiento de las soluciones de sosa cáustica utilizadas en el proceso del lavado de botellas en la industria embotelladora de refrescos; lográndose una eliminación del 95 % de la materia orgánica presente en estas

CONCLUSIONES

Suponemos que la electrólisis que se llevó a cabo logró degradar esta materia orgánica hasta CO_2 y H_2O , apoyando esta afirmación en dos hechos importantes, uno es la drástica disminución de la concentración de compuestos orgánicos determinada por el método de Demanda química de Oxígeno y el segundo el elevado aumento de la concentración de carbonatos presentes en la solución, lo que hace pensar que el CO_2 formado, carbonata a la solución de sosa.

Es importante mencionar que se llevaron a cabo experimentos con el propósito de eliminar los carbonatos que se producen durante el proceso de oxidación electroquímica, se utilizaron con este fin soluciones saturadas de cloruro de calcio, CaCl_2 y de hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , e hidróxido de bario Ba(OH)_2 para precipitar los carbonatos presentes en la solución como carbonato de calcio en los dos primeros casos y como carbonato de bario en el último.

Sin embargo, este procedimiento no tuvo los resultados esperados, por varias razones, primero, estas soluciones disminuyeron el porcentaje de carbonatos, pero también disminuyen drásticamente el porcentaje de sosa, lo que es indeseable para lograr el adecuado reciclaje de la solución residual, otro inconveniente es el hecho de que se necesitan cantidades importantes de la solución saturada de calcio para lograr el porcentaje requerido de carbonatos (0.4% o menor), además de que se recupera muy poca solución y se obtiene una gran cantidad de precipitados.

2.- Se observó durante la realización de este trabajo que el método utilizado en el recubrimiento de las placas de titanio con dióxido de estaño es un factor de suma importancia para obtener una buena estabilidad de los electrodos, lo cual repercute en un mayor tiempo de vida útil de los electrodos, por lo cual es muy importante establecer el método adecuado para su preparación.

En nuestro caso particular los electrodos fueron preparados con el método de pirólisis del SnCl_4 , estableciéndose un tiempo de vida útil del electrodo de aproximadamente de 80 horas con una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} , para el electrodo simple, antes de que la capa de SnO_2 empezara a atacarse.

Los experimentos llevados a cabo por Commirellis ^[5] pueden ayudarnos a establecer una explicación adecuada para estos resultados, en los trabajos mencionados anteriormente, Commirellis establece que utilizando el método de pirólisis del SnCl_4 , la depositación de SnO_2 es extremadamente baja, lo cual se debe indudablemente al bajo punto de ebullición del SnCl_4 (114 °C) lo que trae como consecuencia que la capa formada sea muy delgada y poco estable.

CONCLUSIONES.

Para una mayor información acerca de la preparación, Caracterización y estabilidad de los electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno se puede consultar la tesis de Garduño Miranda J. Jesús ^[23].

3.- Podemos observar a partir de los resultados experimentales que el hecho de agregar platino a la solución para preparar los electrodos modificados no mejora ni la eficiencia, ni el tiempo de vida útil de los electrodos, causando el efecto contrario, un menor tiempo de vida útil de aproximadamente 10 horas, a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻² esto además ocasiona una menor eficacia en la reacción de oxidación electroquímica de la materia orgánica, lográndose una eliminación de esta del 82 % en 7 hrs. a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻².

4 - De acuerdo con los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, se propone el mecanismo de la reacción de la siguiente manera. Este mecanismo consta de dos pasos, el primero es una reacción netamente electroquímica, esta se efectúa en la interfase formada por la superficie del electrodo y la solución, en esta se forman las especies electroactivas que pueden ser hidrogeno, oxígeno, o algún radical libre formado a partir de los compuestos orgánicos presentes en la solución, estas especies electroactivas se difunden a través de la solución, dando lugar al segundo paso de la reacción, que consiste en una reacción química, en este paso las especies electroactivas reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en la solución para oxidarlos, este paso es el paso determinante de la reacción total.

5.- Las características físicas de la solución residual original, como olor y color también sufrieron cambios. El color desaparece completamente y el olor se hace menos fuerte. El pH de la solución no varía significativamente.

5.6.- Recomendaciones

Como se ha visto en el transcurso de este trabajo, la técnica de oxidación electroquímica es altamente eficaz en el tratamiento de este tipo de sustancias residuales, sin embargo es posible establecer algunas condiciones que podrían mejorar su desempeño si se quisiese escalar este proceso a nivel industrial, algunas de estas condiciones podrían ser, por ejemplo, probar una celda de flujo continuo, esto nos ayudaría a crear mayor turbulencia y posiblemente disminuir con esto la resistencia eléctrica y el voltaje de celda y al mismo tiempo la energía de consumo.

RECOMENDACIONES.

Se ha visto que los electrodos de trabajo son muy importantes para el buen desempeño de este tipo de tratamientos, por lo mismo es deseable e indispensable establecer el mejor método de preparación de los mismos, logrando establecer una alta resistencia, térmica, química y al manejo mecánico.

Para la eliminación de los carbonatos presentes en la solución residual los cuales son consecuencia del CO_2 producido durante la oxidación electroquímica, existen dos métodos alternativos para lograr dicha eliminación, una es eliminar el carbonato de sodio mediante el uso de una resina de intercambio iónico que sea capaz de atrapar a los iones CO_3^{2-} y sustituirlos preferentemente por iones OH^- , este tipo de resinas se encuentran disponibles comercialmente y son capaces de trabajar en soluciones fuertemente alcalinas. El otro método alternativo es un método electroquímico desarrollado recientemente por David Genders de la compañía Electrosynthesis⁽²⁹⁾, quien ha establecido un método para la producción de NaOH sin cloro, a partir de Na_2CO_3 , mediante el uso de electrodos de difusión de gas y una membrana permeable a los iones Na^+ , este método tiene la ventaja de que es económico.

Cualesquiera de estos dos métodos podría ser la solución para eliminar a los carbonatos presentes en la solución y así lograr su reutilización, sin embargo, para aplicar cualquiera de ellos y elegir al más apropiado es necesario hacer una evaluación de ambos, tanto práctica como económicamente.

CAPITULO 6.- BIBLIOGRAFIA.

6.- BIBLIOGRAFIA

[1] Genders, J. David and Weinberg, N. L.: "Electrochemistry for a cleaner environment," Electrosynthesis Company Inc., New York, 1992

[2] Scott, K.: "Industrial wastewater treatment: an electrochemical perspective," North western branch papers, 1992 No. 3 Institution of chemical engineers

[3] Smith, Robin and Petela Eric. " Waste minimization in the process industries"; North western branch papers, 1992 No. 8 Institution of chemical engineers.

[4] R. Kotz, S. Stucki and B. Career. "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes, part 1: physical and electrical properties of SnO₂ anodes," Journal of applied electrochemistry 21 (1991) 14-20.

[5] Lozano Luca, J.J.; Vigeta Campo, J.L.; "Fundamentos de Química General", Alhambra, Madrid, España, 1985.

[6] Dillard, Clyde R.; "Química: Reacciones, Estructuras y Propiedades," Fondo Educativo Interamericano; México, 1977

[7] Bockris, J. O'M. y Amulya, K.N. Reddy: "Electroquímica moderna, volumen I," Editorial Reverté, España, 1979.

[8] Costas, "Fundamentos de electrodoica, emética electroquímica y sus aplicaciones," Alhambra, España, 1981.

[9] Mantell, C. L., "Ingeniería electroquímica," Editorial Reverté, Madrid , España, 1980.

[10] Bigotzky, V.S.: " Fundamental of Electrochemistry," Plenum Press, New York, 1993.

[11] Kirk-Othmer, " Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11 " John Wiley & Sons, 1994, USA.

[12] Bemski, G.; "Semiconductores," Programa regional de desarrollo científico y tecnológico. Departamento de asuntos científicos, Secretaría General de la OEA., Washintong, D.C.,1970.

[13] Jarzelski, Z..M. and Marton, J.P.; " Physical properties of SnO2 materials, part 1." Journal of the electrochemical Society, pag 199C - 205C, July, 1979.

[14] Chopra, K.L., Major, S. and Pandya, D.K.; "Transparent Conductors." Thin Solid Films, 102 (1983) 1-46.

[15] Pletcher, D. and Weinberg, N.L.; " The green potential of electrochemistry, part 2." Chemical Engineering, pag. 132, August, 1992.

[16] Walsh, F. and Mills, G.; "Electrochemical techniques for a cleaner environment." Chemistry and Industry, 2, August 1993.

[17] Pletcher, D. and Weinberg, N.L.; "The green potential of electrochemistry, part 1 ; " Chemical Engineering, pag. 132, August, 1992.

[18] Kaba, Lamine and Hitchens, G. Duncan; "Electrochemical treatment of wastes." Electrochemistry in trnsition edited by Oliver J. Murphy et al., Plenum Press, New York, 1992.

[19] Meketta, John J.; " Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol. 17 " ; Marcek Dekker, Inc, New York, 1984.

[20] Mitchell, Alan ; "Formulation and production of carbonated soft drinks," AVI, New York, 1996.

[21] Manual de la Coca Cola Co , " Lavado de Botellas ".

[22] Arnold, C.R. and Levine, Max; "Evaluation of germicidal properties of sodium hydroxide and alkaline washing compounds"; Iowa State Collage Journal Sci., pag. 519-539, 1965.

[23] Garduño Miranda, José Jesús; "Electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno," Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1997.

BIBLIOGRAFIA.

- [24] Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (dichromate demand) of water, ASTM, D 1252-88.
- [25] Química Hoeschst de México, S.A. de C.V., laboratorio industrial, Demanda Química de Oxígeno.
- [26] APHA, AWWA, WPCF. Standar Methods for the examination of water and wastewater. Fourteen edition, 1976.
- [27] McCoy, J. W. : "Chemical Analysis of industrial water," Chemical Publishing Company, New York, 1969.
- [28] Comninellis, C. ; Vercesi, G.P. " Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition " : Journal of Applied Electrochemistry 21 (1991) 136-142.
- [29] Electrochemical news : Genders, J. David; "NaOH production without chloro," Consultado en Internet .<http://7.electrosynthesis.com/watt11.htm>.