

47



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Producción electroquímica de hipoclorito de sodio,
en una celda portátil de Ti/Pb O₂.

TESIS

QUE PRESENTA LA
SRITA. VERÓNICA CISNEROS CASTILLO
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA



MÉXICO, D. F.



EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2001

297760



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente

Prof. Miguel Saloma Terrazas.

Vocal

Prof. Yolanda Frías Ruiz

Secretario

Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña

1er. Suplente

Prof. María del pilar Cañazares Macías


2º. Suplente

Prof. Ruth Esther Villanueva Estrada

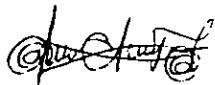
Sitio donde se desarrollo el tema :

Facultad de Química , UNAM, DEPg. Laboratorio 110 de Electroquímica.

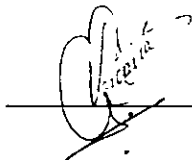
Asesor del Tema: Dr. Miguel Saloma Terrazas



Supervisor Técnico: M. en C. Agustín Palma de la Cruz.



Sustentante: Verónica Cisneros Castillo.



Agradecimientos

A mis padres: Rosalía Castillo Hernández y Francisco Cisneros Silva, por darme todo su cariño, su apoyo y su confianza.

A mis hermanos: Eric, Noé, Franco y Jaime, que siempre me apoyaron.

A mi compañero y amigo: Alejandro, por el amor y el apoyo que siempre desee tener a mi lado.

A mis tías: Luz María Cisneros, Eva Cisneros y Effega Castillo por su ayuda y comprensión.

A mi primo: Jorge Castillo M., por su cariño y sus buenos consejos.

A mis mejores Amigos: Kafinka, Alejandro, Martha Silvia, Diana que siempre me han tendieron la mano.

Gracias por todo su apoyo, comprensión, cariño y amor.

Abreviaturas y símbolos

A	ampere.
<i>A</i>	volumen de Tiosulfato utilizado, en la titulación de la muestra electrolizada, en mL.
<i>B</i>	volumen de Tiosulfato utilizado en el blanco, en mL.
C_{NaCl}	concentración en. %.
C_{ClO}	concentración de hipoclorito, ppm.
Cte.	constante 3545 mg / L.
CFE	Comisión Federal de Electricidad.
E_p	eficiencia del proceso, %.
<i>f</i>	flujo, en mL/ min.
I	intensidad de corriente eléctrica, A.
KWh	kilowatt hora.
L	litros.
N	concentración normal.
% <i>t</i>	por ciento de cloruros transformados, %.
pH	potencial de hidrógeno.
pH _i	potencial de hidrógeno inicial.
pH _f	potencial de hidrógeno final.
ppm	partes por millón, unidad de concentración.
<i>V</i>	voltaje, volts.
V	volumen.
t	tiempo.
T	temperatura, °C.
T _f	temperatura final, °C.
T _i	temperatura inicial, °C.

Índice

	Pág.
1. Introducción.....	4
2. Antecedentes.....	5
2.1 Usos del cloro.....	6
2.2 Usos del hipoclorito de sodio.....	7
2.3 Métodos de fabricación química y electroquímica.....	8
2.4 Principales reacciones.....	9
2.5 Tipo de electrodos.....	10
2.6 Diferencia entre cloro e hipoclorito.....	11
3 Planteamiento y justificación del problema.....	12
4 Parte experimental.....	14
4.2 Reactivos y disolventes.....	15
4.3 Características de la celda electroquímica.....	15
4.4 Funcionamiento de la celda.....	18
4.5 Descripción del proceso de electrolisis.....	18
4.6 Método de análisis de cloro activo.....	20
4.7 Método de análisis de cloruros.....	21
4.8 Preparación de la solución de almidón.....	22
5 Resultados y discusión.....	23
5.2 Descripción de las electrolisis realizadas.....	24
5.3 Tabla de resultados.....	25
5.4 Evaluación económica.....	34
6 Conclusión.....	37
7 Recomendaciones.....	38
8 Apéndice.....	39
9 Bibliografía.....	43

Introducción

La electroquímica ofrece posibilidades, en el desarrollo de nuevas técnicas de tratamientos y de producción, proporcionándole al hombre y a su medio ambiente, bienestar y cuidados. Esta tesis tiene como objetivo producir hipoclorito de sodio electroquímicamente, el cual es importante, como desinfectante, en el tratamiento de aguas, hospitales, lavanderías, así como en la manufactura de blanqueadores, entre otros usos.

El interés por producirlo, parte de la importancia que tiene como producto comercial a nivel mundial y el de desarrollar técnicas "limpias" para generarlo.

El hipoclorito de sodio se produce a partir de salmuera, en una celda electroquímica portátil, formada por electrodos de Ti como cátodo y PbO_2 como ánodo. Tanto la celda como el ánodo fueron diseñados y fabricados por estudiantes de licenciatura en el laboratorio de electroquímica.

Para llevar a cabo el estudio de la celda electroquímica, así como de su producción, se realizaron algunas electrólisis, con la finalidad de determinar, las condiciones (concentración, flujo, corriente, voltaje y tiempo) en las que la celda electroquímica produce la más alta concentración de hipoclorito de sodio.

Con los resultados obtenidos, se realizaron algunas modificaciones para mejorar su comportamiento y se dan algunas recomendaciones para futuros diseños.

Para estudiar el comportamiento de la celda se desarrollaron algunas pruebas analíticas tales como: determinación de cloruros antes y después de la electrólisis y determinación de hipoclorito producido después de la electrólisis.

La celda electroquímica portátil permite evitar el transporte de hipoclorito y generarlo "in situ". De esta manera se produce hipoclorito de sodio en el lugar requerido, eliminando así, el riesgo de manejar materiales tóxicos.

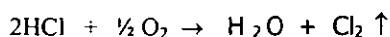
Tomando en cuenta los resultados de las pruebas realizadas en la celda, se comprueba que el método electroquímico es una buena alternativa en la producción de hipoclorito, proporcionando grandes beneficios.

Antecedentes

El hipoclorito de sodio, esta relacionada con la industria Cloro-alkali, debido a que es uno de sus derivados. Razón por la que se describe la importancia de esta industria.

La producción de carbonato de sodio, de sosa cáustica y de cloro se lleva a cabo en las industrias químicas más importantes. Estos productos químicos están colocados cerca del ácido sulfúrico y del amoniaco en magnitud de valor de uso. Las aplicaciones son tan diversas que es casi imposible vender un producto de consumo que no dependa en alguna etapa de su manufactura del cloro y de los álcalis. Los tres productos antes mencionados, se venden casi enteramente a la industria para la producción de jabón, detergentes, fibras y plásticos, vidrio, productos petroquímicos, pulpa y papel, fertilizantes, explosivos, disolventes y otros productos químicos.

La primera patente relacionada con el uso industrial del cloro, data de 1799 (Un cuarto de siglo después de su descubrimiento) y era para blanqueado. El cloro se producía a partir de ácido clorhídrico por el proceso Deacon, que no tiene un rendimiento satisfactorio:



También se utilizaba el proceso Weldon, que consistía en la oxidación del HCl por el bióxido de manganeso, de precio muy elevado.

El desarrollo de equipos de alta capacidad, para la generación de corriente eléctrica directa, hacia fines del siglo XIX, hizo obsoleto al proceso de causticidad y a mediados del siglo XX, más del 99% del cloro mundial se producía por el proceso electrolítico.

Tabla #1 Producción de cloro en el mundo en toneladas métricas.¹

País	1994	1995
E.U.	39,500	42,300
Canadá	11,500	11,100
China	29,700	30,000
Francia	5,440	5,500
Alemania	12,700	13,000
Italia	3,100	3,500
Rusia	3,000	3,400
España	3,400	3,500
Otros Países	71,710	72,700
Total Mundial	180,000	185,000

¹Información bajada de la red pág. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/salt/580396.txt>

Tabla # 2 Producción de cloro en México.²

Tonelada	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Producción	390,255	415,159	415,080	414,761	401,600	398,000
Importación	2,014	2,770	3,684	2,872	11,919	13,852
Exportación	50,525	55,204	40,514	30,881	20,564	26,629
Consumo aparente	341,744	362,725	378,250	386,752	392,955	385,223

Usos del Cloro

Algunos usos más comunes del cloro, obtenidos a partir del Cloruro de Sodio por medio de un proceso electrolítico son: pulpa y papel, disolventes, plásticos, plaguicidas, saneamiento, compuestos anticongelantes y antidetonantes, fluidos para refrigeración, productos químicos diversos, blanqueador, herbicidas, fluidos para transferencia de calor, cloruros metálicos, usos metalúrgicos se incluyen no sólo el beneficio de los minerales y las fusiones, sino también la extracción de cobre, plomo, níquel, oro y platino. Entre los productos finales se tienen artículos como: ropa, joyería, alimentos, neumáticos y juguetes. Debido a que la relación entre NaOH y Cl₂ está fijada por sus proporciones en el NaCl, constantemente existe un difícil problema de mercadotecnia.

Actualmente la sosa tiene una gran demanda y se espera que siga así, pero durante la última década, la demanda de cloro disminuyó, razón por la que el exceso producido, se almacena, con la finalidad de poderlo sacar al mercado. Los problemas para almacenar el cloro y los costos de almacenamiento o la disposición de un exceso de sosa cáustica han hecho, con frecuencia, que los mercados sean muy poco estables.

El cloro que generalmente se empleaba como blanqueador, ha aumentado su importancia en forma sumamente rápida. Esto se debe en gran parte a su utilización en la síntesis de productos químicos orgánicos, en muchos de los cuales, no aparece en el producto final, aunque si está presente en los pasos intermedios. En la tabla #3, se revisa el consumo de cloro en el mundo.^{1,2,4}

Tabla #3 Distribución del consumo de cloro en el Mundo.³

Uso de cloro	% Cl ₂
Cloruro de vinilo	26.1
Tetracloruro de carbono	2.7
Pulpa y papel	13.8
Hipoclorito	2.0
Productos inorgánicos	18.0
Oxido de propileno	5.8
Productos orgánicos	14.5
Cloruro de metilo	1.3
Tratamiento de aguas	3.6
Varios	11.7
Total	99

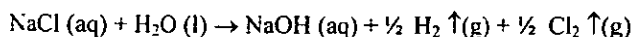
² Fuente: ANIQ. Investigación directa. SECOFI. Estadísticas de importación y exportación.

³ Encyclopedia of chemical Technology. Kirk-Othmer. 1991. Vol. 1. pp. 940.

Tabla # 4 Distribución del consumo de cloro en México en el 2000.⁴

Usos del Cloro	% Cl ₂
Petroquímica Básica	41.8
Industria de fosfatos	22.5
Fosfato para ganado	21.3
Papel y Celulosa	5.5
Tratamiento de aguas	5.1
Agroquímica	3.1
Distribución	0.7

Es común encontrar, que el cloro y la sosa cáustica, se producen por la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos. La electrólisis de la salmuera produce cloro en el ánodo, e hidrógeno, junto con el hidróxido alcalino, en el cátodo. Si el cloro y el hidróxido alcalino son los productos finales, el diseño de la celda debe ser tal, que impida que se mezclen. Razón por la cual se han diseñado celdas, de acuerdo a las necesidades de producción. En la actualidad tres tipos de celda dominan la industria, la celda de diafragma, la celda de membrana y la celda de mercurio. esta última ya no se utiliza debido a su toxicidad.²



Usos del Hipoclorito

El hipoclorito en solución acuosa de alta y baja concentración ha sido utilizado como un agente blanqueador desde finales del siglo XVIII, sobre todo en la celulosa y en la industria textil, así como desodorantes en cremas, lecherías, abastecimientos de agua, aguas negras y para propósitos caseros. Durante la primera guerra mundial se empleaba en el tratamiento de las heridas, como solución isotónica estabilizada. Como agente blanqueador es muy útil para el algodón, lino, yute, rayón, pulpa de papel. También se emplea en el tratamiento de aguas de desecho, en lavanderías comerciales, en hospitales, en albercas de natación, en barcos de abordaje, como pulpa química, blanqueamiento de cristales, para la producción de aceite (usado para prevenir la formación de hongos en el agua), es empleado en la manufactura de blanqueadores, etc.^{3,5}

⁴ Fuente: ANIQ. Investigación directa. SECOFI. Estadísticas de importación y exportación.

Desinfección y otras propiedades del hipoclorito de sodio.

El hipoclorito de sodio acuoso diluido no solo es un desinfectante. tiene otras propiedades útiles tales como, supresión de crecimiento marino e impurezas.

El hipoclorito de sodio se adquiere comercialmente. Sin embargo, está siempre diluido y por lo tanto implica transportar grandes volúmenes de producto comercial, el cual es deteriorado con el tiempo. Su vida media ha sido determinada de 100 días. El principal competidor del hipoclorito es el cloro licuado, este puede ser adquirido, a precios muy bajos cuando se requieren cantidades muy grandes.⁴

Métodos de fabricación química y electroquímica

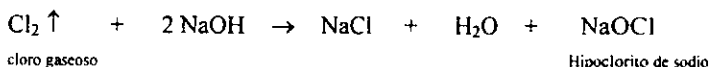
El blanqueador líquido usado en pulpa química o blanqueado textil, es usualmente preparado en el sitio, a una concentración de 30-40g de Cl₂ por L de solución, la concentración antes mencionada, es el resultado de la obtención del hipoclorito de sodio por cloración de NaOH (método químico común).

Otra forma de producir hipoclorito de sodio es, por el método electroquímico, que consiste en la oxidación de Cl⁻ (cloruro) en el ánodo, utilizando un electrodo dimensionalmente estable. El hipoclorito de sodio se produce, usando una celda sin diafragma ó membrana, la cual produce hipoclorito de sodio diluido a partir de una solución de agua de mar o salmuera.

La solución de hipoclorito fue preparada por electrosíntesis a principios de 1801.

1.- Burbujeo de Cl₂ en NaOH

La producción electroquímica de hipoclorito, compite con la producción química, por reacción de cloro molecular (Cl₂) gaseoso en ligero exceso estequiométrico con hidróxido de sodio (NaOH), siendo este el método más común para producirlo.



El método anterior es superior en cuanto a producción y concentración de hipoclorito (170-220 g de Cl₂ /L) en relación al método electroquímico, además la concentración de cloruro residual es extremadamente baja por el método químico.³

2.- Método electroquímico

Las celdas electroquímicas sin diafragma (sin separación) son poco eficientes, debido a la reducción catódica y oxidación anódica del hipoclorito.

En celdas industriales la concentración de hipoclorito, es limitada a 10 g de Cl₂ por litro, la cual es suficiente para desinfectar y blanquear. No se pueden preparar soluciones concentradas.^{3,6}

Principales reacciones

En la electrólisis de la solución de NaCl, el cloro molecular es generado en el ánodo de acuerdo a la reacción.



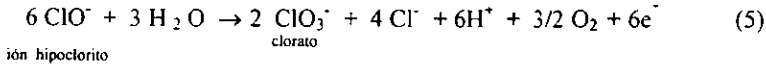
El cloro generado, se hidroliza, inmediatamente de acuerdo a las reacciones siguientes:



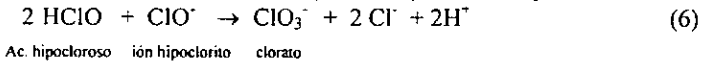
En celdas sin diafragma, el pH de la solución de hipoclorito está en un rango de 7 a 9 o ligeramente arriba, hasta completar la hidrólisis del cloro generado. El pH aumenta entre otras cosas, por la reducción catódica del protón.



De la ecuación 1-4 se describe el comportamiento ideal en una celda sin diafragma en la producción de hipoclorito. No obstante, varias reacciones compiten, contribuyendo a la ineficiencia de la celda. Por ejemplo la formación de clorato, el cual se origina por una oxidación anódica de hipoclorito. (Reacción secundaria)



O por la reacción química entre el ión hipoclorito y el ácido hipocloroso:



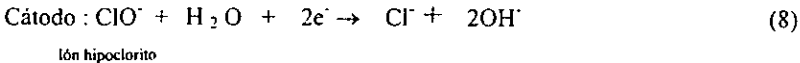
Esta última reacción, no es tan importante, debido a que para que se forme, la celda debe de operar a una temperatura mayor de 40 °C y un pH ≥9.

La eficiencia de la corriente puede disminuir debido a la descarga anódica de iones hidróxilos.



Esta reacción compete con el cloro anódico desarrollado desde la celda de hipoclorito, alimentada con un flujo normal de cloruro de sodio.

Otra reacción, documentada en la literatura, no considerando la producción de clorato, es la reducción catódica del hipoclorito.



Finalmente, una pequeña contribución de ineficiencia, es la reacción química del hipoclorito:



Esta última reacción se da en presencia de electrólitos impuros semejante al hierro, o en presencia de superficies catódicas activas.

En resumen, una celda de hipoclorito sin membrana, funciona a través de las reacciones 1-4. La mayor pérdida en la eficiencia de la corriente resulta a partir de las reacciones 5-7 y con menor pérdida en las reacciones 8 y 9.

La reacción 8, pueden controlarse, agregando a la solución, una concentración de dicromato (contaminante y peligroso), esta adición es debido a la formación de un delgado diafragma sólido de óxido crómico, en el cátodo a través de la reducción del cromato. En los poros del diafragma, la densidad de corriente es alta y se forma un gradiente de potencial.^{3,14,15}

Los electrodos que componen la celda utilizada en este trabajo son :

Ánodo de PbO₂ / Ti

Se ha diseñado un nuevo tipo de ánodo (PbO₂ / Ti) para usarse en procesos electroquímicos en donde se requieren ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno. En este nuevo tipo de ánodo se encontraron algunas ventajas sobre los ánodos metálicos convencionales. Se determinó que su tiempo de vida en términos de voltaje de la celda es entre 1.6 y 2.8 años, es muy resistente a la corrosión y a solventes orgánicos.

Actualmente, los electrodos con base de titanio, son utilizados para la producción de cloro e hipoclorito, estos permiten construir celdas metálicas superiores y electrodos más delgados.

El concepto de un electrodo sobre un sustrato de titanio (un metal fuertemente reductor), con una capa de PbO₂ ha estado siempre presente. La capa de PbO₂ es altamente oxidante y por ello se ha considerado en tratamiento de aguas.

Propiedades físicas del electrodo de dióxido de plomo

El coeficiente térmico de expansión de Ti es cercano al reportado para el PbO₂, esto minimiza los choques térmicos. El dióxido de plomo tiene una alta conductividad, debido a la movilidad de los electrones.

Se ha sugerido que la conductividad esta asociada con el exceso de plomo presente en el compuesto no-estequiométrico; otras explicaciones han sido sugeridas pero todo parece evidenciar que el PbO₂ es un semiconductor altamente dopado con exceso de plomo y una amplitud de banda de 1.5 eV.⁷

Cátodo de Titanio (Ti)

Propiedades físicas del electrodo de Titanio.

El Titanio posee la dureza del acero, buenas propiedades mecánicas; es forjable, su modulo de elasticidad es de $1.6 \cdot 10^7$ (el hierro es de $2.8 \cdot 10^7$).

Contiene un mínimo de 99.9% de Ti y un máximo de 0.03 % de C; y el resto de Si, Fe, Al, N, Mn y otros. El Ti, solo al rojo se combina con el oxígeno y con el cloro a 300 ° C. Presenta una excelente resistencia a la corrosión, a la temperatura ordinaria apenas le ataca el ácido nítrico aun el concentrado; y sólo le ataca, ligeramente, a elevadas temperaturas o a presión ; así mismo, resiste al ácido sulfúrico diluido, no así el ácido concentrado, y más en presencia de aire; con el ácido clorhídrico, a la temperatura ordinaria, reacciona poco, así mismo con las soluciones calientes de los hidróxidos de los metales alcalinos. Posee numerosas aplicaciones las cuales incrementan continuamente, entre ellas para la

confección de laminas para aviones y de equipos industriales que deban poseer resistencia química, en turbinas, cables, en el fuselaje, etc., y debido a que es un metal altamente reductor, se utiliza actualmente como electrodo.⁸

Diferentes tipos de cloro

Por último es necesario hacer una aclaración con respecto a la variedad de cloros que existen con la finalidad de lograr entender lo que se obtiene en las reacciones que se llevan a cabo en la celda electroquímica:

Existe una gran confusión con relación al **cloro activo e hipoclorito de sodio**, razón por la cual, se aclarará, basándose en la literatura:

En la literatura técnica se define como **Cloro activo**, conocido también como **cloro disponible**, a:^{9,14}

- La suma del cloro molecular o cloro Cl_2 , ácido hipocloroso HClO , Hipoclorito ClO^-

Así como también el Hipoclorito, se define como:¹⁵

La suma del Ácido Hipocloroso HClO e Hipoclorito anión ClO^-

En las etiquetas de los productos comerciales, el producto se describe como:

- Hipoclorito de sodio, con un porcentaje de cloro libre.
- Porcentaje de cloro activo.
- Como cloro.

Planteamiento del problema

La producción de hipoclorito de sodio, por el método químico, tiende a la formación de reacciones secundarias o productos indeseables, o simplemente el producir grandes cantidades de hipoclorito, origina problemas de almacenamiento y transporte, provocando una serie de conflictos, que pueden ocasionar daños ambientales, pérdidas e incremento en costos, etc. Existen muchas razones, para pretender un cambio en la elaboración de un producto de alto consumo, este cambio lo proporciona la electroquímica, considerada como una ciencia que estudia las interacciones entre la corriente eléctrica y los sistemas químicos.

También se pretende, adoptar un sistema, que permita evitar el transporte, esto es : Generación electrolítica "in situ" de Hipoclorito de sodio, que consiste en producir el hipoclorito en el lugar en donde se requiera y la cantidad que se necesite .

La producción "in situ" de hipoclorito de sodio es uno de los más antiguos procesos electrolíticos de la industria química. que ha resuelto los problemas. durante los pasados 20 años. La construcción y uso de la celda electrolítica, hoy en día es considerado en detalle. Estas celdas son alimentadas con agua de mar o una salmuera débil, para producir una solución desinfectante, comúnmente usada en cervecerías, lavanderías, hospitales, etc. o para tratamiento de drenajes municipales.

Justificación del problema

La razón por la cual se plantea este problema, es para producir hipoclorito de sodio por un método que:

- Evite reacciones secundarias
- No contamine
- Se produzca en el sitio requerido, eliminando la necesidad de transporte.
- Se produzca la cantidad requerida.

El método electroquímico que se propone, es un método limpio, siempre que se le proporcionen a la celda las condiciones adecuadas, posiblemente no es tan eficiente, como otros métodos, pero se cree que con mejoras en la construcción de la misma, se eliminen por completo algunas reacciones indeseables (secundarias) y se esperen incrementos en la producción .

Es importante mencionar que, al transportar el hipoclorito, aparte de propiciar un incremento en los costos, puede ocasionar derrames y con ello daños irremediables al ambiente.

Se pretende producir el hipoclorito en el lugar en donde se necesite "in situ" y la cantidad que se requiera, evitando así los problemas anteriores (transporte, incremento en costos, derrames) que se puedan ocasionar, teniendo la ventaja de poder llevar este producto a las regiones mas difíciles y alejadas de nuestro país.

Como se puede observar, la electroquímica ofrece muchas ventajas y pocas desventajas, estas últimas se pueden remediar, con un buen diseño de la celda y cuidar las condiciones de la misma. Este método conviene cuando se utilizan bajas concentraciones de hipoclorito y se requieran pequeños volúmenes.

Una ventaja especial es la posibilidad de usar agua de mar directamente en la celda, para la producción de hipoclorito.

La primera planta electroquímica, fue abierta sobre la isla de Jersey (isla al norte de Noruega) en 1966.

La planta más grande para este propósito, abierta en 1978 en Arabia Saudita, produce 5400 Kg / día de Cl_2 , considerada hasta hoy una de las más grandes. En Octubre de 1999, fueron puestas en operación dos plantas de generación de hipoclorito de sodio en los estados de California y Florida, de las cuales se desconoce su producción.⁷ Se sabe que empresas como Electricchlor, dedicadas a la instalación de plantas generadoras de hipoclorito de sodio, presentan diferentes modelos, dependiendo de la producción que sea requiera como:

Un modelo con 3 celdas por módulo capaz de producir 15 Kg/ hr con un máximo de 8 módulos y 100 Kg / hr.⁸(Aproximadamente 2400 Kg /día de Cl_2).

Debido a todas las nuevas aplicaciones, la electrólisis de soluciones de NaCl ha sido vigorosamente reactivada. Las plantas inicialmente instaladas son de pequeña capacidad y la cifra de producción es modesta. Una estimación para la capacidad de celdas de hipoclorito, ambas instaladas y bajo construcción, tienen ahora 200 toneladas / día de Cl_2 y la cifra crece rápidamente.

El futuro de esta celda es prometedor, debido a que en algunos países, su legislación prohíbe el transporte carretero de cloro líquido, esto propicia, la fabricación de plantas de hipoclorito "in situ" en estaciones de poder.^{3,6}

⁷ Información adquirida por el Departamento de Protección Ambiental de Pensilvania

⁸ Información adquirida de la red (www.electricchlor.com/e01.htm).

Parte experimental

En esta parte, se describen las características de la celda electroquímica utilizada, su funcionamiento, así como la descripción paso por paso del proceso de electrólisis para la obtención de las muestras y el análisis químico antes y después de este.

Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes son de Aldrich y se utilizaron sin purificación.

- Cloruro de sodio (NaCl) grado industrial.
- Yoduro de potasio (KI) reactivo analítico.
- Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) reactivo analítico.
- Dicromato de potasio anhidro ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) reactivo analítico.
- Cromato de potasio (K_2CrO_4) reactivo analítico.
- Nitrato de plata (Ag NO₃) reactivo analítico.
- Ácido acético (CH₃COOH) concentrado glacial.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado glacial.
- Almidón industrial.

Equipo eléctrico

- Celda electroquímica cilíndrica, formada por 2 electrodos concéntricos (ánodo PbO₂ / Ti - cátodo Ti)
- Una Bomba de 3.9 L/ min, sin marca.
- Un rectificador de corriente directa de 100 A , 30 V, con alimentación de 220 V, marca F. Sierra.

Características de la celda electroquímica (Ver figura #1)

- Son tres electrodos concéntricos (1,2,3). dos electrodos con despliegado de titanio y uno despliegado de titanio recubierto de Pb O₂.
- Los electrodos, están unidos por un puente de titanio.
- Los electrodos 1 y 3, ambos de titanio, forman el cátodo (electrodo negativo).
- El electrodo 2, es el ánodo. que consiste en un despliegado de Ti recubierto de PbO₂ (un puente de Ti . une ambos lados del cilindro).
- El puente está soportado, por dos tornillos de Acero inoxidable, para evitar la corrosión.
- Los separadores o aislantes entre electrodos, son de hule.
- Los electrodos y el puente, están unidos (punteados), con un cinturón de Ti. para un mayor contacto.
- En la parte interna y central de la celda. se tiene un tubo sintético. que es la salida del producto electrolizado.

Dimensiones de la celda (Ver figura #1)

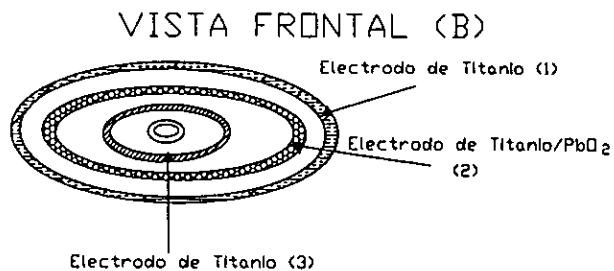
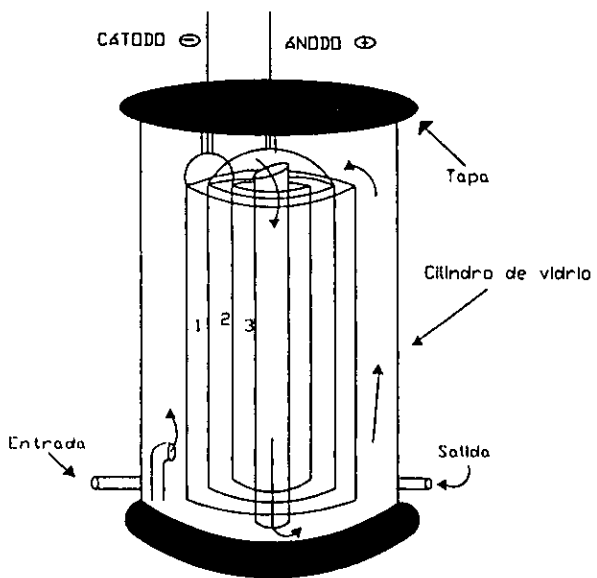
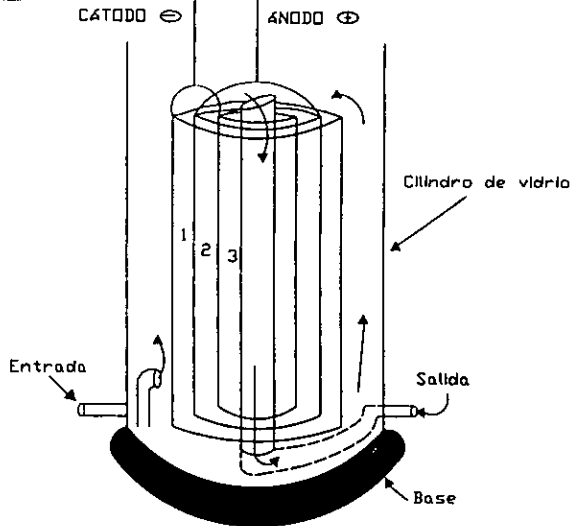
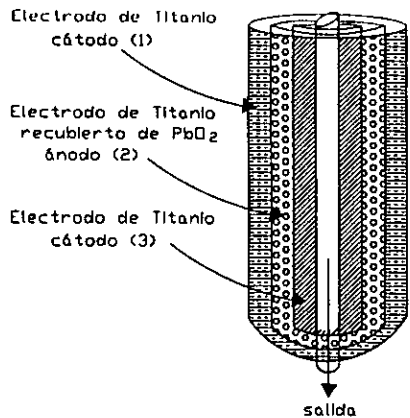
Altura = 25 cm

Diámetro del electrodo externo = 8 cm

Diámetro de la celda = 15 cm

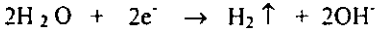
Capacidad = 2 L

Área \cong 340 cm²



Reacciones presentes en el cátodo y en el ánodo (Ver figura #2)

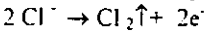
Cátodo (electrodo negativo) **Reducción**



El electrodo que participa como cátodo es el Titanio (Ti).

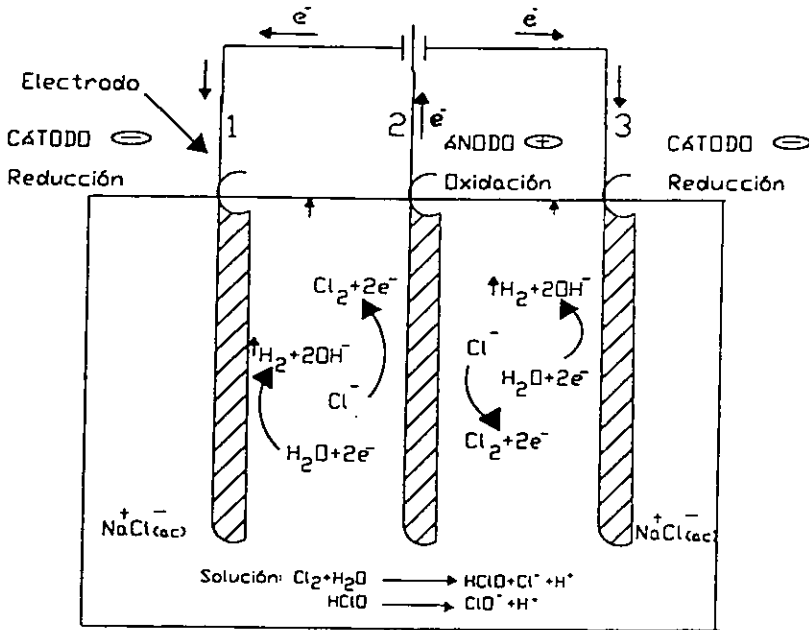
Al mismo tiempo ocurre :

Ánodo (electrodo positivo) **Oxidación**



El electrodo que participa como ánodo es el dióxido de plomo con despliegado de titanio (Ti / PbO₂).

Celda electroquímica figura #2



Funcionamiento de la celda (Ver figura #3)

La celda está conectada a una fuente de corriente directa, a una bomba de 3.9 L /min que ayuda a enviar la salmuera preparada, del tanque de almacenamiento a la celda y una pinza de Mohr, que disminuye el diámetro de la manguera proporcionando el flujo.

Descripción del proceso de electrólisis (Ver figura # 3)

Son :

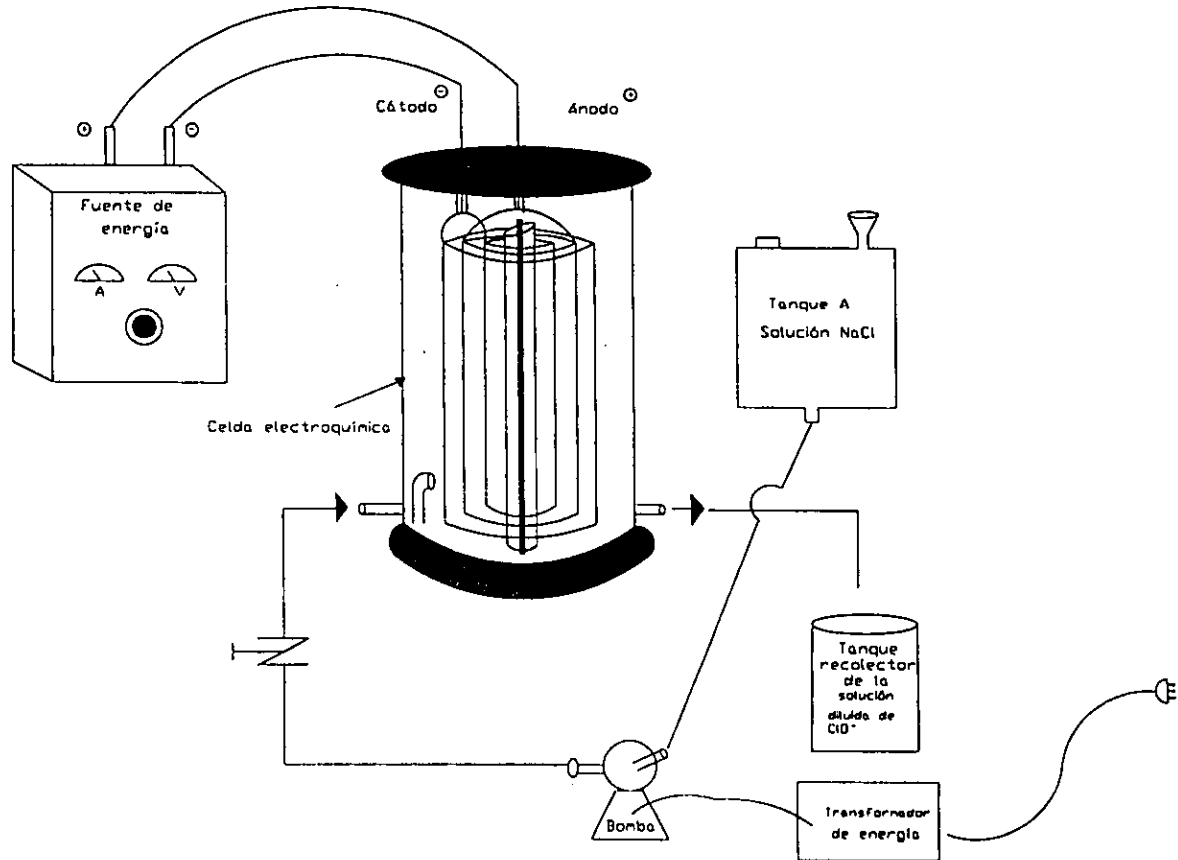
- Se llena la celda (2 L) con salmuera preparada.
- Se fija el flujo con el que se va a trabajar, para observar la producción de hipoclorito.
- A la salida de la celda, se instala un **recolector, 1** de producto.
- Antes de comenzar la electrólisis, se toma una muestra de salmuera para analizar la concentración de cloruros.
- Se enciende la bomba, que iniciará el flujo.
- Se enciende, la fuente de energía, fijando las condiciones de corriente (I), a las que se trabajará.
- Se toma el tiempo, cambiando el **recipiente, 1** de salida por, un **recipiente, 2** (limpio y seco).
- Se toma el tiempo establecido previamente, para observar el comportamiento de la celda.
- Durante el tiempo establecido, se hace un muestreo cada 5 minutos para determinar que el flujo y la corriente, se mantengan como se fijaron.
- Según las condiciones establecidas, se toma una muestra en un **recipiente, 3** (frasco limpio y seco) al final de la celda y al término de la electrólisis.
- Al termino de la muestra, se coloca un **recipiente, 4**.
- Se realizan las determinaciones analíticas de la muestra.
- Se apaga la fuente.
- Se sigue bombeando salmuera, para que la temperatura en el interior de la celda disminuya .
- Apagamos la bomba.
- Se conecta la celda a la toma de agua limpia para que se lave, evitando así la incrustación de sal.
- Se suma el volumen del **recipiente, 2** y el de la muestra, para determinar y comprobar que el flujo, fue constante.

Las variables experimentales que se investigan son:

- La corriente eléctrica I (A) .
- El flujo f (mL / min.) .
- La concentración de cloruro de sodio (%) .
- El voltaje V .

De las 4 variables utilizadas, durante la electrólisis, se mantenían constantes, 3 y una de ellas se modificaba para poder observar el comportamiento de la celda.

Proceso de Electrólisis Figura 3



Métodos de análisis de cloro activo

Método Iodométrico I¹⁰

I.- Discusión general

- Principio: El cloro libera yodo a partir de las soluciones de yoduro de potasio (KI) a pH 8 o inferior. El yodo libre se valora con una solución patrón de Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) con almidón como indicador. Haciendo la valoración a pH 3-4, ya que la reacción no es estequiométrica a pH neutro, debido a la oxidación parcial del tiosulfato a sulfato.
- Interferencia: Interfieren las formas oxidadas del manganeso y otros agentes oxidantes. Aunque la titulación neutra reduce al mínimo el efecto interferente de los iones férrico y nítrico, es preferible la ácida porque algunas formas de cloro combinado no reaccionan a pH 7. Es recomendable utilizar solo ácido acético para la titulación.
- Concentración mínima detectable: Se aproxima a 40 μg de Cl como Cl_2 / L si se utiliza $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.01 N con una muestra de 1000 mL. Las concentraciones inferiores a 1 mg / L no se pueden determinar con exactitud en el punto final almidón-yoduro utilizado en este método.

II.- Reactivos:

- Ácido acético concentrado (glacial)
- Yoduro de potasio KI (cristales)
- Solución estándar de Tiosulfato de sodio (0.01 N)

III.- Procedimiento:¹¹

1.- Se disuelven 2.5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tiosulfato de sodio) en 1 L de agua destilada recién hervida y se estandariza con dicromato de potasio, aproximadamente cada 2 semanas.

2.- Método de estabilización de dicromato

Se disuelven 0.4904 g de dicromato de potasio anhidro, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de calidad estándar primario, en agua destilada y se diluye a 1000 mL para obtener una solución de 0.01 N.

Se conserva en frascos con tapón de vidrio.

Se añaden 80 mL de agua destilada, con agitación constante. 1 mL de H_2SO_4 conc., 10 mL de dicromato de potasio 0.1 N y 1 g de KI. Se titula inmediatamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.01 N hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado. Se agrega 1 mL de solución indicadora de almidón y se continúa la valoración hasta la desaparición total del color azul.

Normalidad $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.1$ / mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumidos

IV.- Determinación de cloro activo o hipoclorito producido:¹⁰

- En base a cálculos realizados, se toma una muestra de 1.2 mL del producto obtenido de la electrólisis.
- A la muestra de 1.2 mL agregar 5 mL de Ácido Acético. 1 g de KI, mezclar perfectamente.
- Llenar la bureta con la solución de 0.01 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Titular la solución del matraz, hasta que casi desaparezca el color amarillo. agregar 1 mL de almidón

y seguir titulando hasta que desaparezca el color azul marino y cambie a blanco o incoloro. Anotar el volumen gastado de Tiosulfato.

- Por otro lado titular el blanco.⁹
- Tomar un volumen de 1.2 mL de agua, agregar 5 mL de ac. Acético, 1 g de KI y 1 mL de almidón.
- La solución anterior, se pone azul, titular con 0.01 N o 0.025 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hasta que desaparezca el color. Anotar los mililitros consumidos.

V.- Cálculos¹⁰

mg Cl hasta $\text{Cl}_2 / \text{L} = (A \pm B) * N * 35450 / \text{mL de muestra}^{10}$

mg Cl hasta $\text{Cl}_2 / \text{L} = (A - B) * 0.0091N * 35450 / 1.2 \text{ mL} = \text{mg} / \text{L} \text{ ó ppm}$

Método de análisis de cloruro.

Método Titrimétrico¹²

Método de Nitrato de plata

1.- Los métodos argentimétricos tienen sus orígenes en el siglo XIX, que consiste en un ligero exceso de iones Ag^+ después de completar la precipitación de cloruro. Este método fue desarrollado por C. F. Mohr, químico alemán, de aquí que este se conoce como método de Mohr para cloruros. Se emplea una solución de cromato de potasio como indicador. A la solución desconocida de cloruro se le agrega una cantidad exacta, conocida de cromato. Cuando esta se mezcla, se titula con el nitrato de plata valorado, el nitrato de plata reacciona cuantitativamente con los cloruros, produciendo un precipitado blanco insoluble de cloruro de plata. La reacción continúa hasta que precipita todo el ión cloruro y aparece un precipitado rojo-ladrillo de cromato de plata. La formación de este precipitado en la solución, indica la ausencia completa de cloruros. Posteriormente se lee, el volumen de nitrato de plata utilizado y se calcula la cantidad de cloruros en la muestra, sabiendo la concentración exacta del nitrato de plata.

Titulación de Mohr¹²

a) Principio: Consiste en la titulación de una solución de cloruro, con una solución estándar de AgNO_3 , usando K_2CrO_4 como indicador. Un ligero exceso de Ag^+ produce un color rojizo- castaño precipitado de cromato de plata (Ag_2CrO_4). Este es más soluble que AgCl y por lo tanto no se forma, hasta que precipita todo el AgCl .

Se recomienda el uso de el indicador $\text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

b) Interferencia: Br. I^- , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Ni, Co^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, SO_3 , S_2^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4 .

2.- Reactivos:

⁹ El blanco: es la muestra de agua, utilizada en la preparación de la solución de cloruro de sodio.

¹⁰ Nota: El signo utilizado en la fórmula, es (-) debido a que se pretende saber, la cantidad real de Cl^- presente en la muestra electrolizada.

a)- AgNO_3 0,1 M

Previamente seco por 1 a 2 horas a 110°C , se pesa la cantidad apropiada de nitrato de plata.

b)- Indicador Neutralizador: 4.2g K_2CrO_4 y 0.7g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aforado a 100 mL de agua.

3.- Procedimiento:

A 25 mL de la solución de cloruro agregar 1 mL de indicador (tomando en cuenta el pH). Titular con una solución 0.1M de AgNO_3 . El vire (punto final) es indicado por un color amarillo permanente a un color rojo ladrillo que es la formación de Ag_2CrO_4 .¹¹

Formula

$$C_{\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} \text{ mL} * 3545 \text{ mg/L} / V_{\text{muestra}} \text{ mL} = \text{mg} / \text{L Cl}^-$$

Preparación de la solución de Almidón¹³

La solución de almidón es el indicador más empleado en los métodos yodométricos; reacciona con el yodo aún a grandes diluciones, en presencia de yoduro de potasio KI, dando una coloración azul intensa debido a un complejo de absorción. Una gota de solución decinormal de yodo diluida en 100 ml y en presencia de 0.1 g de yoduro de potasio, produce intensa coloración azul con este indicador.

El almidón no debe ser preparado en grandes cantidades debido a la alteración que sufre la solución, pues aún cuando se pueden emplear preservadores que impidan esa descomposición, no es recomendable tal práctica, la preparación de este reactivo indicador es muy sencilla, lo que permite, obtenerlo cada vez que se necesita.

A medio gramo de almidón se le agregan unas gotas de agua, para formar una mezcla homogénea, de preferencia en un mortero; se diluye con más agua y se vierte en 100 ml de agua hirviendo, prolongándose la ebullición por dos o tres minutos más; se enfría la solución y se filtra en papel. Después de 24 horas de reposo, está listo para ser usado. Nunca se ponga éste en soluciones concentradas de yodo; por regla general se agregará cuando el yodo sólo imparta a la solución un ligero color amarillo.

¹¹ Cuando la concentración de cloruro es muy alta, se requiere una muestra de 1 mL como máximo, para no utilizar mucho nitrato de plata

Resultados y discusión

“En esta parte de la tesis, se describen los resultados del comportamiento de la celda, con respecto a las variables experimentales fijadas, para encontrar las condiciones optimas de operación. Se realiza también una evaluación económica de energía y de masa.”

Descripción de las pruebas realizadas

Retomando la parte experimental y analizando el comportamiento de la celda electroquímica, se realizaron varias electrólisis con la finalidad de determinar las condiciones en que la celda podría transformar la mayor cantidad de cloruro a hipoclorito, tomando en cuenta las siguientes variables:

La concentración de cloruro, el flujo, la corriente, el voltaje, la temperatura y el tiempo. Se trabajó con concentraciones de 0.01, 1, 3, 5, 10 % en masa; con flujos de: 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, ... 500 mL / min.; intensidades de corriente de: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 A, a voltajes determinados por la corriente, y tiempos de 40 a 70 minutos, dependiendo de lo que se observara. En todas las condiciones anteriores, se trató de mantener una temperatura final no mayor a 37 °C (evitando así reacciones secundarias).

Por ejemplo :

- Primera electrólisis: C = 0.72% de Na Cl; F = 50 mL / min.; I = 20 A; t = 1 h.
- Segunda electrólisis: C = 1% de Na Cl; F = 50 mL / min.; I = 20 A; t = 1h.
- Tercera electrólisis: C = 3% de Na Cl; F = 50 mL / min.; I = 20 A; t = 1h.
- Cuarta electrólisis: C = 5% de Na Cl; F = 50 mL / min.; I = 20 A; t = 1h.

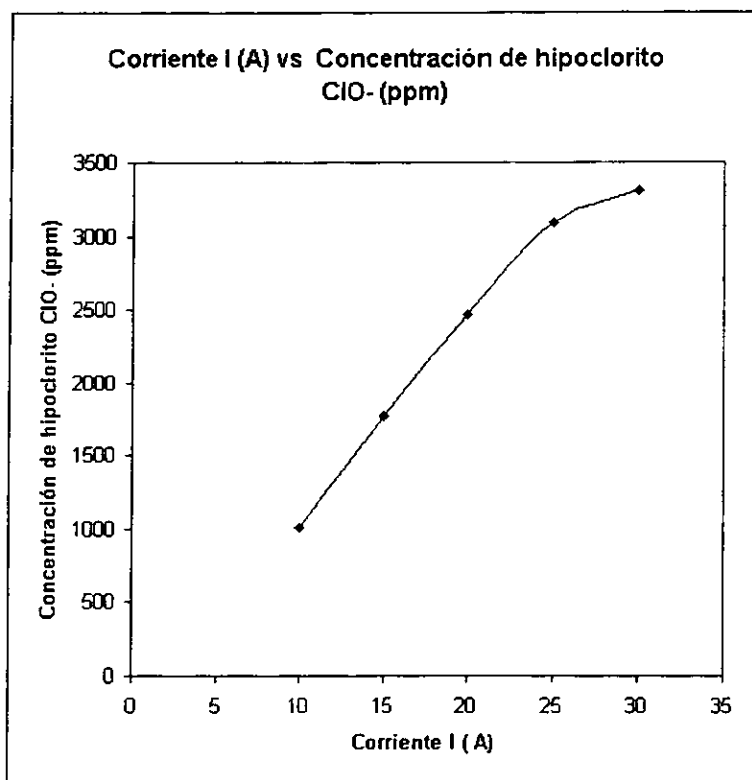
En estos cuatro experimentos, se observó el comportamiento que tiene la celda, al variar la concentración de cloruro de sodio, manteniendo constantes: el flujo, la corriente y el tiempo; para poder cuantificar los cloruros transformados, la concentración de hipoclorito y la temperatura registrada en el interior de la celda en un tiempo de 1 hora.

En la tabla # 7, se indican las variables antes mencionadas y los resultados obtenidos antes y después de la electrólisis.

Tabla # 7.1 Resultados de la variación de la corriente I (A) con respecto a la concentración de hipoclorito C_{ClO_2} (ppm).

# de exp.	I (A)	C_{NaCl} (%)	f (mL/min)	V (volts)	T_r (°C)	E_p (%)	% ₁	C_{ClO_2} (ppm)
1	10	0.72	50	5.8	28	29.91	11.18	1010.32
2	15	0.72	50	6.4	32	34.93	29.2	1769.06
3	20	0.72	50	6.9	36	36.57	42.63	2469.68
4	25	0.72	50	7.2	52	36.57	51.96	3087.1
5	30	0.72	50	8.0	50	32.69	58.59	3311.62

Gráfica # 1

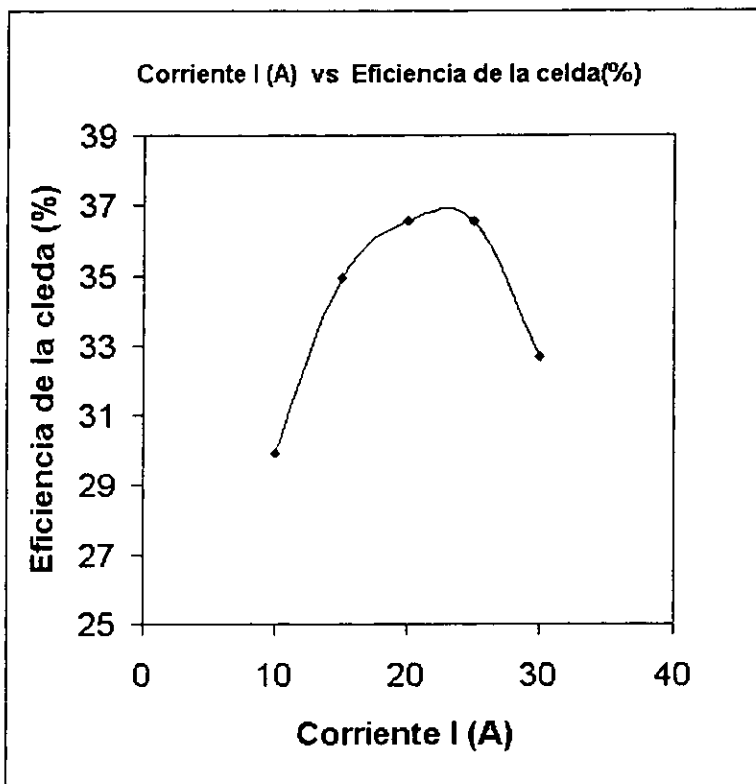


Discusión

En los experimentos del 1 al 5, de la tabla # 7 de datos, observamos, que:
 Al variar la corriente de 10,15,20,25,30 A, la producción de hipoclorito incrementa de 1010.32 a 3311.62 ppm, manteniendo un $f = 50$ mL /min., una $C = 0.72$ % de NaCl, observándose una eficiencia del proceso no mayor de 36.57 % y un por ciento de transformación de cloruros no mayor a 58.59 % Cl^- , el problema que se observa en este

intervalo, es que la temperatura se incrementa hasta 52 °C, lo que nos permite suponer que se producen cloratos (reacciones secundarias), razón por la que los experimentos 4 y 5, quedan descartados.

Gráfica # 2

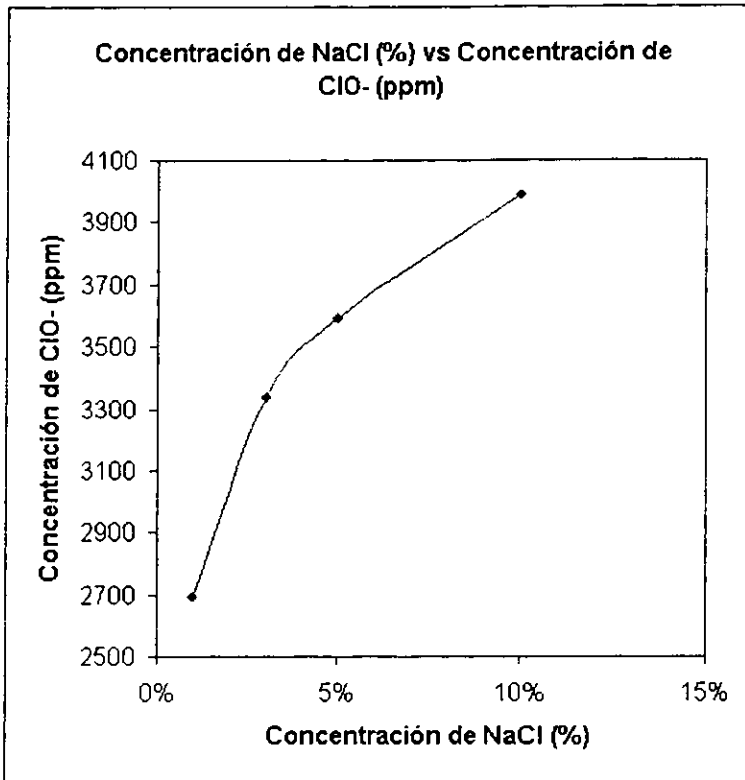


Analizando la gráfica, se observa que al aumentar la corriente, incrementa la temperatura en el interior de la celda, provocando que su eficiencia disminuya después de un tiempo, esto es debido a la falta de agitación en el interior de la celda, favoreciendo así la posible presencia de reacciones secundarias. Con base en todo lo anterior, se determina que la mejor electrólisis realizada, es el experimento # 3, debido a que su temperatura final es de 36 °C y su eficiencia es de 36.5 %.

Tabla #7.2 Se muestra la variación de la concentración de NaCl y su influencia en la producción de hipoclorito ClO^- (ppm).

# de exp.	I (A)	C_{NaCl} (%)	f (mL/min)	V (volts)	T_f (°C)	Ef_p (%)	% I	C_{ClO^-} (ppm)
6	20	1	50	5.5	40	39.89	29.88	2694.2
7	20	3	50	5.5	34	45.54	12.23	3339.68
8	20	5	50	5.5	35	55.82	8.42	3592.26
9	20	10	50	5	31	60.27	5.16	3987.17

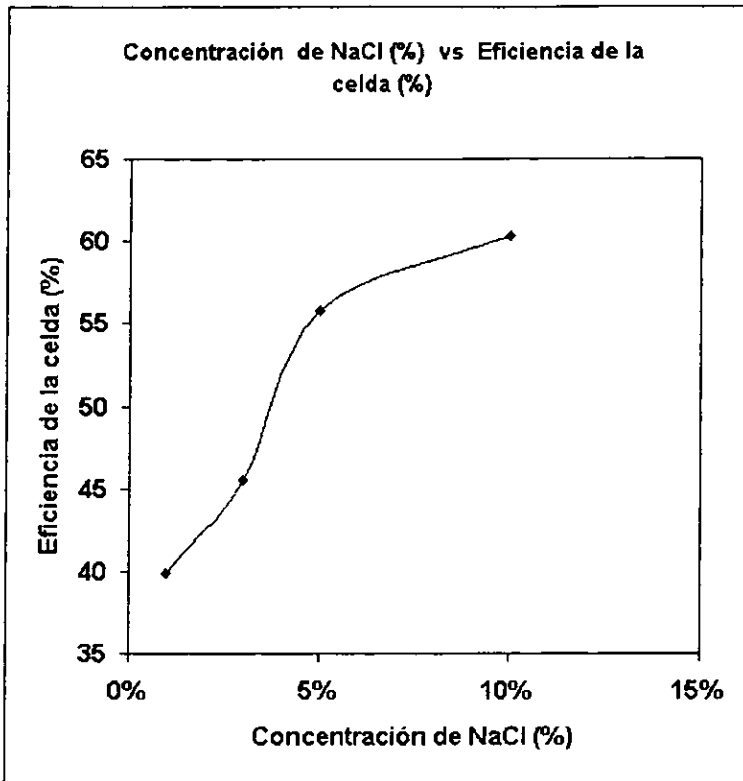
Gráfica # 3



Discusión

Del experimento 6 al 9, se analiza el comportamiento de la celda, variando la concentración de NaCl de 1,3,5,10 %, y observando que la concentración de hipoclorito se incrementa a medida que aumenta la concentración de sal. Es importante mencionar que a menor concentración, el interior de la celda se calienta hasta alcanzar una temperatura final superior a la permitida, esto indica que el experimento 6 queda eliminado.

Gráfica # 4



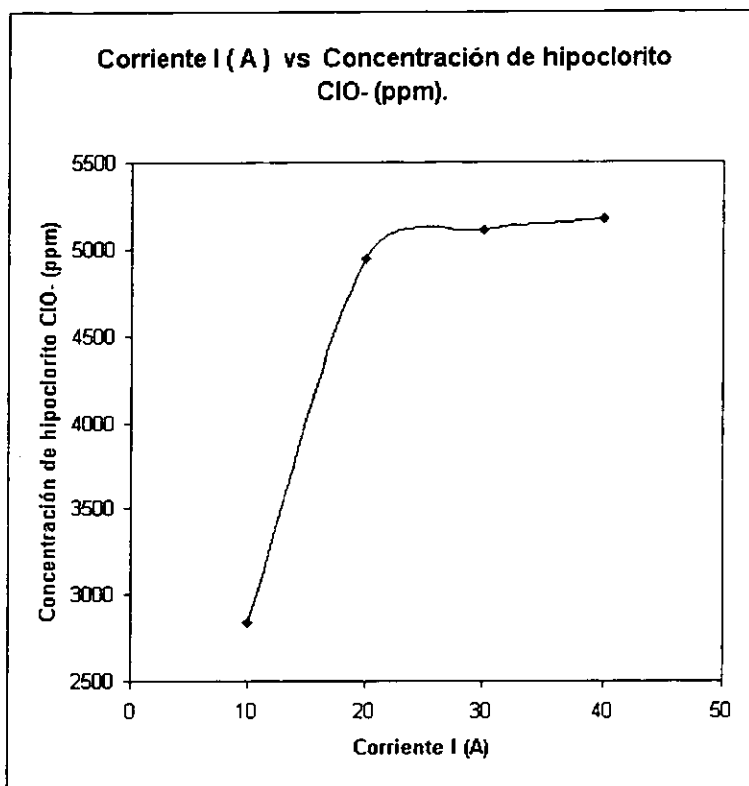
En esta gráfica, se observa que la eficiencia de la celda se incrementa al aumentar la concentración de NaCl, alcanzando una eficiencia máxima de 60 % al 10 % de la concentración de cloruros, sin presentarse incrementos en la temperatura. Con esto se determina, que el mejor resultado es el experimento # 9.

Tabla #7.3 Se observa la producción de hipoclorito, al variar la corriente I (A), manteniendo la concentración más alta de NaCl.

# de exp.	I (A)	C _{NaCl} (%)	f (mL/min)	V (volts)	T _i (°C)	Ef _p (%)	% _t	C _{ClO₂} (ppm)
12	10	10	50	4	22	79.82	6.07	2834.52
13	20	10	50	5	27	74.18	6.62	4939.3
14	30	10	50	6	32	50.3	8.28	5104.8
15	40	10	50	6.2	45	36.02	5.90	5174.96

**

Gráfica # 5



Discusión

**Es importante mencionar que estos 4 experimentos se desarrollaron, modificando el tiempo de retención (40, 70, 63, 60 min.), en la celda. Con la finalidad de mantener la misma carga (24000 coulomb) y poder observar el comportamiento de la celda y de la producción de hipoclorito.

En estos experimentos se observa un incremento en la concentración de hipoclorito, con tendencia a mantenerse constante; o no cambiar, a medida que se incrementa la corriente.

La gráfica # 5, corrobora lo antes dicho, debido a que muestra un comportamiento constante la concentración de hipoclorito (**formación de mesetas**).

En esta gráfica se observa la formación de mesetas debido a que la difusión de los cloruro, no es lo suficientemente amplia para llenar la superficie del electrodo. Por lo que es necesario incrementar el sistema de agitación y mejorar el control de la temperatura en el interior de la celda (**corriente de difusión**).

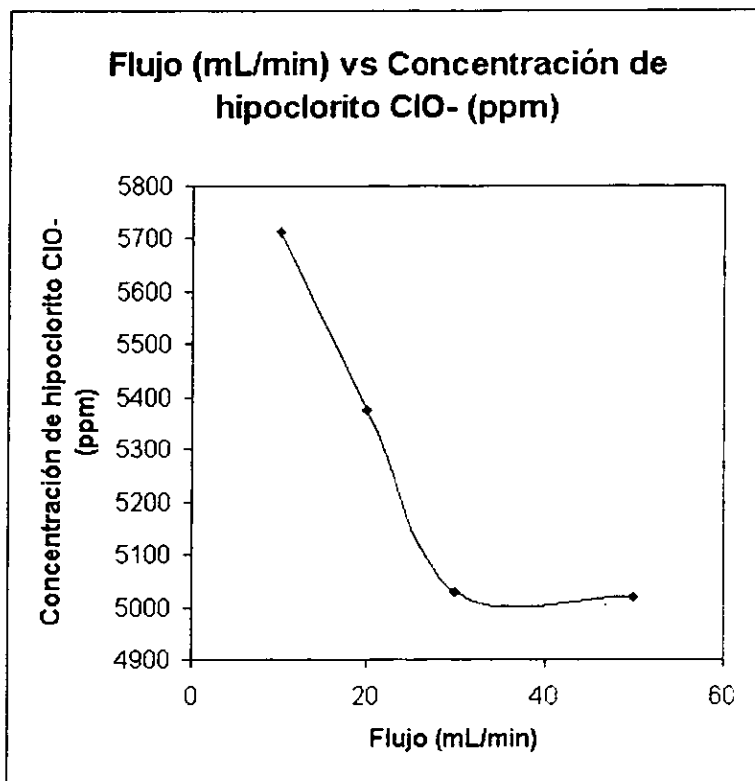
Tomando en cuenta lo anterior, se determina que el experimento # 13 se considera como la mejor muestra debido a que esta previa a la meseta formada. por lo que el considerarla, indica un ahorro de energía.

Tabla 7.4 Se observa el comportamiento de la concentración de hipoclorito , al variar el flujo, manteniendo la mayor concentración de NaCl y la más alta corriente I.

# de exp.	I (A)	C _{NaCl} (%)	f (mL/min)	V (volts)	T _f (°C)	Ef _p (%)	% _i	C _{ClO₂} (ppm)
16	30	10	10	5.5	46	8.43	5.90	5712.6
17	30	10	20	5.7	42	14.83	8.33	5376.58
18	30	10	30	5.5	41	28.23	6.66	5027.10
19	30	10	50	6	32	50.3	8.94	5021.58

**

Gráfica # 6



Discusión

**En esta parte de la experimentación se mantuvo la misma carga (24000 coulombios) con la finalidad de saber el comportamiento de la celda en un tiempo de 63 minutos.

En la gráfica, se aprecia que a menor flujo, la concentración de hipoclorito es mayor. el problema que se observa es que se incrementa la temperatura final, superando la permitida (37 °C, fijada inicialmente, para evitar reacciones secundarias), también se aprecia que a

30 mL / min., la concentración cae y tiende a mantenerse constante hasta un flujo de 50 mL / min. Aquí se observa un comportamiento similar al de la gráfica #5, debido a que es tan rápida y constante la emisión de cloruros que no hay un buen contacto con la superficie del electrodo (control por difusión)

El experimento # 19 presenta la más baja concentración de hipoclorito, pese a esto es considerada como la mejor muestra debido a que presenta la más baja temperatura.

Evaluación económica

En la siguiente tabla se presentan, los Kilowatts que se consumieron en cada una de las electrólisis realizadas, así como el costo económico, de cada experimento.

- El costo por kilowatt hora es de \$1.30 pesos por uso de energía a nivel industrial. Es un dato proporcionado por la CFE en el 2001.

Tabla de costos por kilowatt-hora

# de exp.	I (A)	V (Volts)	t (min)	KW h	Costo \$
1	10	5.8	60	0.058	0.075
2	15	6.4	60	0.096	0.124
3	20	6.9	60	0.138	0.179
4	25	7.2	60	0.18	0.234
5	30	8	60	0.24	0.312
6	20	5.5	60	0.11	0.143
7	20	5.5	60	0.11	0.143
8	20	5.5	60	0.11	0.143
9	20	5	60	0.1	0.130
10	30	5.7	60	0.171	0.222
11	40	6	60	0.24	0.312
12	10	4	40	0.0264	0.034
13	20	5	70	0.1166	0.151
14	30	6	63	0.1890	0.245
15	40	6.2	60	0.2480	0.322
16	30	5.5	63	0.1732	0.225
17	30	5.7	63	0.1795	0.233
18	30	5.5	63	0.1732	0.225
19	30	6	63	0.1890	0.245

Análisis de costos

Analizando, las electrólisis con los mejores resultados, obtenemos lo siguiente:

En el **experimento 3**, cuyas condiciones son : I = 20 A, C = 0.72 % de NaCl, F = 50 mL /min.. produce 2469.6 ppm de hipoclorito, teniendo un consumo de 0.138 KW h y un costo por hora de: \$ 0.179.

En el **experimento 9**, cuyas condiciones son : I = 20 A, C = 10 % de NaCl, F = 50 mL / min.. produce 3592.2 ppm de hipoclorito, teniendo un consumo de 0.1 KW h y un costo por hora, de : \$ 0.13.

En el **experimento 13**, cuyas condiciones son : I = 20 A, C = 10 % de NaCl, F = 50 mL / min.. produce 4939.3 ppm de hipoclorito, teniendo un consumo de 0.1166 KW h y un costo por hora, de : \$ 0.151.

En el **experimento 19**, cuyas condiciones son : I = 30 A, C = 10 % de NaCl, F = 50 ml / min.. produce 5021.58 ppm de hipoclorito, teniendo un consumo de 0.189 KW en 63 minutos de trabajo y un costo de \$ 0.245.

Esto indica que la mejor electrólisis es el experimento 13 debido a que la concentración de hipoclorito, el consumo de energía y el costo por hora, son mejores comparados con los experimentos 9 y 19.

- El costo por Kilogramo de sal grado industrial es de \$ 1.10 pesos. (Dato proporcionado por la empresa "Sal elefante" en el 2001).

Costo por el consumo de NaCl

# de exp.	I (A)	C _{NaCl} (%)	NaCl (grs.)	V _{H₂O} (mL)	C _{ClO} (ppm)	Costo NaCl
1	10	0.72	42.5	5956.5	1010.32	0.046
2	15	0.72	42.5	5956.5	1769.06	0.046
3	20	0.72	42.5	5956.5	2469.68	0.046
4	25	0.72	42.5	5956.5	3087.1	0.046
5	30	0.72	42.5	5956.5	3311.62	0.046
6	20	1	60	5940	2694.2	0.065
7	20	3	180	5820	3339.68	0.196
8	20	5	300	5700	3592.26	0.327
9	20	10	600	5400	3987.17	0.655
10	30	10	600	5400	5135.81	0.655
11	40	10	600	5400	5416.46	0.655
12	10	10	600	5400	2834.52	0.655
13	20	10	600	5400	4939.3	0.655
14	30	10	600	5400	5104.8	0.655
15	40	10	600	5400	5174.96	0.655
16	30	10	600	5400	5712.6	0.655
17	30	10	600	5400	5376.58	0.655
18	30	10	600	5400	5027.105	0.655
19	30	10	600	5400	5021.58	0.655

De la misma manera, se analizan las mejores electrólisis realizadas:

El experimento # 3, cuya concentración es de 0.72 %, con un consumo de NaCl de 42.5 grs. y un costo de \$ 0.046.

El experimento # 9, tiene una concentración de 10 %, un consumo de NaCl de 600 grs. y un costo \$ 0.655.

El experimento # 13, tiene una concentración de 10 %, un consumo de NaCl de 600 grs. y un costo \$ 0.655.

De la misma manera el experimento # 19, cuyas condiciones son iguales al anterior. el costo es de \$ 0.655.

Se observar que el costo de cloruro de sodio en los experimentos 9, 13 y 19, es el mismo, por lo que no se puede hacer una selección.

Análisis aproximado del costo por litro de hipoclorito producido a la máxima concentración alcanzada.

Los experimentos con mejores resultados de acuerdo a las condiciones fijadas fueron:

Las electrólisis 3, 9, 13, 19.

La selección fue con base en: la concentración de hipoclorito producido, la temperatura en el interior de la celda (37° C máximo), el % de cloruros transformados y la eficiencia del proceso.

Cálculos

Ejemplo:

Para el experimento # 19

Muestra de electrólisis que alcanzó la más alta concentración de hipoclorito 5021.58 ppm, en un tiempo total de 63 min., un volumen de producto de 0.63 L, una concentración inicial de cloruro de sodio de 65405 ppm.

1L (\$ 0.655 / 0.63 L) = \$1.03 pesos, por 1 L de hipoclorito producido (costo masa).

1L (\$ 0.245 / 0.63 L) = \$ 0.388, por 1 L de hipoclorito producido (costo energía).

Costo total

$$C_{\text{total}} = C_{\text{energía}} + C_{\text{NaCl}}$$

$$C_{\text{total}} = 0.388 + 1.03$$

$C_{\text{total}} = 1.428$ pesos, por cada litro de hipoclorito producido a una concentración de 5021.5 ppm., cuyas condiciones son: I = 30 A, C = 10 %, F = 50 mL / min., t = 63 min..

Tabla de Costo Total

Experimento	Datos						Costo	Costo	Costo
	t(min)	V _{total} (L)	C _{iNaCl} ppm	C _{ClO-} ppm	Costo NaCl	Costo energía	por L de ClO ⁻	por L de ClO ⁻	por L de ClO ⁻ producido
3	60	2.84	4573	2469.6	0.046	0.179	0.0161	0.06302	0.079
9	60	2.99	65228	3987.1	0.655	0.130	0.2190	0.04347	0.262
13	70	0.96	64164	4939.3	0.655	0.151	0.6822	0.15729	0.839
19	63	0.63	65405	5021.5	0.655	0.245	1.0396	0.38888	1.428

Conclusiones

El método electroquímico de producción de hipoclorito, es un método que al igual que otros, tiene ventajas y desventajas.

Dentro de las ventajas, se le considera como un método sencillo, debido a que solo se necesita la solución de salmuera y la fuente de corriente, también se le considera un método limpio debido a que se procuran controlar las reacciones secundarias, así como el uso de una celda electroquímica portátil, para producir la cantidad de hipoclorito deseado, en el lugar requerido.

Como desventaja, este método solo produce concentraciones bajas, la temperatura en el interior de la celda se incrementa, el volumen producido de hipoclorito de sodio depende de la capacidad de la celda.

Las pruebas experimentales (electrólisis) realizadas con la celda, determinaron las condiciones de trabajo, en donde la celda electroquímica portátil produce la más alta concentración de hipoclorito, no produciendo reacciones secundarias, de lo que se concluye lo siguiente:

A una corriente de 20 a 30 A, una concentración de Na Cl al 10 %, un flujo de 50 mL/min., y una temperatura menor de 37° C, se observa el mejor comportamiento de la celda.

De las pruebas realizadas, los experimentos 13 y 19 que se encuentran a las condiciones antes mencionadas, tienen concentraciones de 4939.3 y 5021.58 ppm, con eficiencias del proceso de 74.1 y 50.3 %, una transformación de cloruros del 6.6 y 9%. Con tiempos de 70 y 63 minutos. Reportando una evaluación económica de \$ 0.839 (ochenta centavos) y \$1.389 pesos (un peso con treinta centavos), por cada litro de hipoclorito de sodio producido por la celda. Sabiendo que el costo de hipoclorito de sodio fluctúa entre \$ 0.50 a \$ 0.75 Kg.,¹² y el cloro entre 30 a 50 dls./ Ton., aproximadamente.¹³ Lo que nos indica que el experimento que más se acerca por el costo y una mayor eficiencia, es el experimento 13. Recordando que la selección fue con base en: la concentración de hipoclorito producido, la temperatura en el interior de la celda (37° C máximo), el % de cloruros transformados, la eficiencia del proceso y el costo por litro de hipoclorito producido.

Con lo antes mencionado se determina que el método electroquímico, puede considerársele como una alternativa más en cuanto a la producción de hipoclorito de sodio, sin la necesidad de construir grandes infraestructuras para producirlo.

¹² Dato proporcionado por comerciante de cloro.

¹³ Fuente: proporcionado por el ANIQ.

Recomendaciones

Se sugiere modificar el armazón de la celda para hacerla lo más práctica posible, esto consiste en: fijar la celda a la base inferior, así como toda la instalación (conexión eléctrica), de tal forma que, al hacer la limpieza o al presentarse cualquier problema, solo se extraiga la base superior unida al cilindro de vidrio, para hacer la revisión. Para incrementar su eficiencia, se recomienda mejorar el sistema de agitación en el interior de la celda para obtener una mayor difusión del electrolito, así como también desarrollar un diseño externo de celda que nos permita controlar la temperatura en el interior de la celda. Con todo lo anterior evitaremos, deteriorar al electrodo de Ti / PbO_2 , ayudaremos a hacer más eficiente el uso de la celda electroquímica portátil, incrementaremos la concentración de hipoclorito producido y ayudaremos a tener más control sobre las reacciones secundarias.

Se recomienda continuar con la investigación de estos electrodos. debido a que se han realizado algunas pruebas preeliminares en aguas residuales y se a observado que los resultados son favorables.

Así como también darle seguimiento a la celda electroquímica portátil, pasando de una celda de laboratorio a una de banco, creando un nuevo modelo de celda y tomando en cuenta las sugerencias previas, con la finalidad poder llevar este método de producción de hipoclorito de sodio a la industria.

Apéndice

Tabla de unidades eléctricas¹⁶

Ampere * segundo = coulomb

Volt * coulomb = joule

Volt * ampere = Watt

Watt * segundo = joule

KW = Kilowatt = 1000 watt = 1.341 HP

KWh = Kilowattthora = 1000 wattthora = 3600000 joule = 860.5 Kilocalorias = 3415 BTU

KWd = Kilowatt día = 24 kWh = 24000 wattthora = 864×10^5 joule

KWa = Kilowatt año = 8760 KWh = 31536×10^6 joule

Wattthora = 3600 wattsegundo = 3600 joule

Tabla de términos y conceptos electroquímicos¹⁷

Reacciones electroquímicas	Son reacciones químicas en las cuales hay transferencia de electrones. Existen semireacciones electroquímicas: a) de oxidación, b) de reducción.
Celda electroquímica	Dispositivo que consta de dos o más electrodos, conectados por conductores metálicos, alambres, a una fuente externa de energía. Sobre cada electrodo ocurre una reacción de oxidación o de reducción. Los electrodos están sumergidos en un electrolito.
Corriente eléctrica	Se mide en (A) ampere, que es unidad básica del SI. Existen dos tipos de corriente eléctrica: Corriente directa (CD), La corriente fluye en una sola dirección. Corriente alterna (CA) la corriente fluye alternadamente en direcciones opuestas.
Carga eléctrica, (Q)	El producto de la corriente eléctrica por el tiempo; $Q = I t$. Se mide en coulombios (C).
Resistencia eléctrica, (R)	Es la resistencia al paso de la corriente eléctrica: se mide en ohms (Ω)
Ley de Ohm $E = IR$	Esta ley relaciona las cantidades eléctricas de corriente, I (A) y resistencia R, (Ω) con el potencial eléctrico o diferencia de potencial, E, (V).
Potencial eléctrico o diferencia de potencial, (E)	La unidad SI para la diferencia de potencial es el volt, (V). Una diferencia de potencial de un volt, dirige una corriente de 1 A. a través de una resistencia de 1 Ω , cuando se gasta 1 J de energía y pasa en el proceso 1 C de carga.
Joule (J)	Unidad básica del SI para medir energía, es el producto de volt-Coulombios.
Amperio (A)	Es la intensidad de una corriente tal que al pasar por una solución acuosa de nitrato de plata, deposita 0.001118 g de plata por segundo.

Ohmio (Ω)	Se define como la resistencia a 0°C de una columna de mercurio de sección transversal uniforme de 106.3 cm de longitud que contiene 14.4521g de mercurio, o, cuando se gasta 1J de energía en generar una corriente de 1 ^a , a través de una resistencia de 1 Ω .
Culombio (C)	Es la unidad de cantidad de corriente, que es la transportada por una corriente de un amperio en un segundo.
Trabajo eléctrico	Es el producto potencia eléctrica por tiempo de electrolisis. 1Ws= 1V ¹ 1A ¹ 1s = 1J, industrialmente se expresa en Kwatt* hora = 3600000 Ws.
Potencia eléctrica	Es el producto de E* I = Volt- Ampere = 1 Joule / s = 1Watt
Estado de oxidación	La carga que un átomo posee en uno o más compuestos o iones.
Reacción de oxidación	Los electrones son perdidos por los átomos de los elementos involucrados en la reacción. La carga de estos átomos se vuelve más positiva. los electrones aparecen como productos
Reacción de reducción	Los electrones son ganados por los átomos de los elementos involucrados. La carga de estos átomos se vuelve menos positiva. Los electrones aparecen como reactivos.
Ion	Es un átomo o molécula que ha adquirido una carga eléctrica.
Catión	Es un ión con carga positiva.
Anión	Es un ión con carga negativa.
Anodo	Electrodo sobre el cual ocurre una reacción de oxidación. (semireacción anódica).
Cátodo	Electrodo sobre el cual ocurre una reacción de reducción (semireacción catódica).
Especies neutras	Compuestos, moléculas y átomos sin carga.
Electrolito o conductor iónico	Es una solución que contiene iones y conduce la electricidad por el movimiento de la carga de los iones.
Electrodo o conductor eléctrico	Alambres o placas metálicas, en los cuales. la carga se transporta por el movimiento de los electrones.
Densidad de corriente (i)	Es la corriente I, que pasa en una unidad de área de la superficie del electrodo, A. (A/ cm ²), (A/ m ²). Expresa la velocidad de reacción de un proceso electroquímico.
Eficiencia de corriente (ϕ)	$\phi = (w' / w) * 100$ (%). Es el cociente de la transformación electroquímica, estimada de acuerdo a las leyes de Faraday (w''). Kg; entre la real (w) en Kg. Por 100.

Tabla de la toxicidad de algunos compuestos químicos¹⁸

Compuesto	Características	Usos
Acido Acético CH_3COOH	Esté producto ocupa el puesto 33 de volumen producido. Líquido claro e incoloro: olor muy picante, combustible, moderado de riesgo de incendio, moderadamente toxico por ingestión o inhalación .	Producción de plásticos, productos farmacéuticos, colorantes insecticidas, productos químicos para fotografía; aditivo para alimentos (acidulante); coagulante de látex; etc..
Cloro Cl	* Producto químico que ocupa el noveno lugar en la producción química en los EE.UU (1985). Gas denso, diatópico, amarillo-verdoso. No combustible, agente oxidante . olor picante y muy irritante. Fuertemente electronegativo. Líquido : claro, color ámbar, olor irritante, baja conductividad eléctrica, soluble en cloruros y alcoholes. Agente oxidante extremadamente fuerte. Ligeramente soluble en agua fría. No es encuentra libre en la naturaleza.	Fabricación de algunas sustancias químicas, ácido hipocloroso, en la purificación de agua , compuestos retardantes de llama, en baterías especiales (con Li o Zn), en procesos de cárnicos . etc.
Agua de cloro	Líquido cloro amarillento, que se deteriora por exposición al aire y a la luz. Obtenido por saturación del agua, con aproximadamente un 0.4 % de cloro	Desodorizante, desinfectante; antiséptico.
Hipoclorito solución ClO^-	Solución acuosa de una sal metálica de ácido hipocloroso . Fuertemente oxidante, irrita la piel y los ojos.	Blanqueo de textiles, antisépticos.
Hipocloroso, ácido HOCl	Solución acuosa verde-amarillenta, muy inestable, ácido débil. se descompone formando cloruro de hidrógeno y oxígeno. Puede existir solo en soluciones diluidas. Irrita ojos y piel.	Blanqueo de textiles y fibras; purificación de agua : antiséptico.
Plata. de Cloruro AgCl	Polvo granulado blanco. se oscurece al ser expuesto al luz, volviéndose finalmente grande, material toxico.	Fotografía, fonometria, plateado electrolítico; producción de plata pura, cristales únicos se emplean en células de absorción infrarroja y elementos para lente . reactivo de laboratorio.
Plata, cromato de Ag_2CrO_4	Polvo oscuro, rojo-pardusco; soluble en ácidos, hidróxido de amónico, cianuro potásico, insoluble en agua.	Reactivo de laboratorio.

Plata, nitrato de Ag NO ₃	Cristales rómbicos, incoloros, transparente y tubulares, que toman color gris al ser expuesto a la luz en presencia de materia orgánica; inodoro; sabor cáustico metálicos, amargo; agente oxidante fuerte.	Fotografía, catalizador, tinta indeleble, espejos de plata, germicida, colorante para el cabello; antiséptico, etc.
Sodio, tiosulfato de	Cristales o polvo traslúcidos blancos; sabor refrescante y posteriormente amargo, se limita su uso en alimentos en 0.1%.	Agente fijante para disolver sales de plata, curtido al cromo; separación de cloro en el blanqueo y fabricación de papel; decoloración del agua, antídoto por envenenamiento de cianuro.

Bibliografía

- 1.-Douglas M. Considine. Van Nostrand's Scientific Encyclopedia. Editorial Van Nostrand Reinhol, 7 th.edición. New York, 1989, Vol. 1, pp. 1515.
- 2.- George T. Austin. Manual de procesos químicos en la industria, 267,269-271.
- 3.- J. O'M. Bockris, Brian E. Conway, Ernest Yeager, Ralph E. White. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Electrochemical Processing. Editorial Plenum Press, New york and London, 1989, Vol. 2, pp.169- 207.
- 4.-Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Editorial John Wiley & Jons. 4ª. Edición.1991, Tomos IV (739-742) y V (951-953).
- 5.-Alselm T. Kuhn and Ransford B. Lartey. Electrolytic generation "in-situ" of sodium hypochlorite. Chemie- Ing. Techn. Vol. 47. Jahrg. 1975/ Nr. 4 , pp. 129-134.
- 6.- G.H. Kelsall. Hypochlorite electro-generation. I. Aparametric study of a parallel plate electrode cell. Journal of Applied electrochemistry Vol. 14, 1984, pp. 177 – 186.
- 7.-Miranda Garduño José Jesús. " preparación de electrodos de alto sobre potencial de oxígeno ", Tesis UNAM Facultad de Química, México 1997, pp.45-49, 54, 72.
- 8.- Tratado de química inorgánica. Fundamental y sistemática, Modesto Bargallo. Editorial Porrúa , S.A. México 1972. 1ª edición, pp. 767-769.
- 9.- John E. Bennett. Non-diaphragm electrolytic hypochlorite generators. Chemical Engineering Progress. Vol. 70, No. 12, December1974, pp. 60-63.
- 10.- Andrew D Eaton, Leonore S. Cleseri, Arnold E. Greenberg. Stardard Methods for the Examination of water and wastewater (APHA). American Public Health Association. 19 th Ed. 1995, pp. 4-38_ 4-39, 4-55 _ 4-57.
- 11.- The United States Pharmacopeico. The National Formulary. 16a Ed., 1985, pp. 1433.
- 12.- W. John William. Handbook of Anion Determination. Editorial Butterworths. 1ª edición,1979, pp. 291-301.
- 13.- Fernando Orozco D.. Análisis químico cuántico. Editorial Porrúa, 1985, pp. 342, 266-267.
- 14.-A. Kraft, M Standelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt. Electrochemical water disinfection Part. I : Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29: 1999, pp.861-868.

15.-A. Kraft, M Standelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt. Electrochemical water disinfection Part. II :Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29: 1999, pp.895-902.

16.- C. L. Mantell. Ingeniería electroquímica. Reverté, S. A. 1980, 4^a edición, España. pp. 7, 20. 279-281, 291-293.

17.-Águeda Solís Téllez. "Tecnologías de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales. Una perspectiva de potencial y alcance en la industria de procesos". Tesis Maestría, Posgrado facultad de química, UNAM, 2001, pp. 54-55.

18.-Gessner G. Hawley. Diccionario de química y de productos químicos. Editorial Omega. 1993, Tomo XI, pp. 10,11, 44. 237, 238, 552-917.