



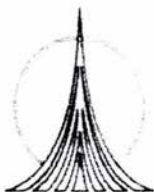
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

**"TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
AGUAS RESIDUALES"**

**TRABAJO DE SEMINARIO DE TITULACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
CHÁVEZ GUERRERO ELOY ISARAIN**

ASESOR: I.Q. MARIANO RAMOS OLMOS



MÉXICO, D.F.

ENERO DEL 2004



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/093/03

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: CHÁVEZ GUERRERO ELOY ISARAIN

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

| | |
|--------------------|---|
| Presidente: | I.Q. Eduardo Vázquez Zamora |
| Vocal: | I.Q. José Mariano Ramos Olmos |
| Secretario: | I.Q. Raúl Ramón Mora Hernández |
| Suplente: | Quím. Martha Ortiz Rojas |
| Suplente: | I.Q. José Benjamín Rangel Granados |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D. F., 27 de Octubre de 2003

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA

ESTUDIOS SUPERIORES
DE INGENIERIA QUIMICA
SECRETARIA TECNICA

DEDICATORIA

*Este trabajo lo dedico a Dios.
Quien me dio la oportunidad de nacer y crecer.*

Eclesiastés 2:24

*No hay cosa mejor para el hombre sino que coma y beba, que su alma se alegre en su trabajo.
También he visto que esto es de la mano de Dios.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

*Quienes con muchos esfuerzos y sacrificios
me dieron la posibilidad de seguir adelante,
Y así, poder cumplir uno de mis sueños.*

A mis amigos

*Por la ayuda incondicional que
han mostrado a lo largo de sus
Vidas.*

A mi novia:

*Alejandra Cruz Vázquez
Quien con su sonrisa, amor, sueños
e ilusiones, me impulso a cada instante
a seguir adelante.*

A mis hermanos

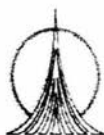
*Por su honestidad, sinceridad y
experiencias compartidas.*

A mi asesor

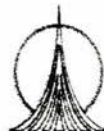
*Por sus consejos, paciencia y ayuda
Brindada a lo largo de este trabajo.
Mas que un asesor es un gran amigo.*

A los que ya no están conmigo

*No existen palabras que puedan agradecer
a todas y cada una de las personas que en su
momento compartieron sus experiencias.*



| | Pág. |
|--|------|
| CAPÍTULO I | |
| Introducción | 1 |
| CAPÍTULO II | |
| ASPECTOS GENERALES | |
| Importancia del agua | 3 |
| México y sus recursos hídricos | 4 |
| Utilización desmedida del agua | 5 |
| Situación de la contaminación en México..... | 6 |
| Contaminantes del agua..... | 7 |
| Métodos tradicionales de tratamiento | 9 |
| Considerar nuevas tecnologías..... | 10 |
| Proceso electroquímico de aguas residuales | 11 |
| CAPÍTULO III | |
| ELECTROQUÍMICA | |
| Que es la electroquímica | 13 |
| Historia de la electroquímica | 14 |
| Aplicaciones industriales | 16 |
| Tratamiento de materia orgánica | 17 |
| Electrocoagulación | 20 |



CAPÍTULO IV

ELEMENTOS QUE SUSTENTAN EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO

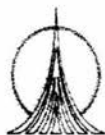
| | |
|--|----|
| Leyes de la electrólisis | 22 |
| Conductividad | 24 |
| Fuerza electromotriz | 25 |
| Potencial de equilibrio | 30 |
| Flujo en una superficie plana | 32 |
| Transferencia de carga | 34 |
| Transporte de masa | 37 |
| Ley de Newton | 40 |
| Transporte mixto | 41 |
| Balances de masa..... | 42 |
| Balance de energía | 43 |
| Consideraciones para un reactor electroquímico | 45 |
| Reactores electroquímicos | 50 |
| Corriente de recirculación | 53 |
| Electrodos como catalizadores | 53 |

CAPÍTULO V

PROPUESTA DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES

| | |
|--|----|
| Sistema propuesto para el tratamiento electroquímico de aguas residuales | 56 |
| Descripción del proceso de tratamiento de agua residual | 59 |
| Representación de los equipos | 61 |
| Diagrama de proceso..... | 68 |

| | |
|---------------------|----|
| CONCLUSIONES | I |
| ABREVIACIONES | II |
| BIBLIOGRAFÍA..... | IV |
| GLOSARIO | VI |



| | Pág. |
|---|------|
| TABLAS | |
| Tabla 2.0 Disponibilidad del agua | 4 |
| Tabla 2.1 Diversos usos del agua | 5 |
| Tabla 2.2 Producción de agua residual en centros urbanos | 6 |
| Tabla 2.3 Producción de agua residual en centros industriales | 6 |
| Tabla 4.0 Clasificación de electrodos | 53 |
| Tabla 5.0 Composición típica de aguas residuales municipales | 56 |
| Tabla 5.1 Límites máximos permisibles de contaminantes | 57 |

| | |
|---|----|
| GRÁFICOS | |
| Gráfico 2.0 Usos del agua | 4 |
| Gráfico 4.0 Diagrama de Pourbaix del agua | 31 |

| | |
|--|----|
| DIAGRAMAS | |
| Diagrama 5.1 Vista lateral derecha del proceso | 69 |
| Diagrama 5.2 Vista lateral izquierda del proceso | 70 |



FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 3.0 Celda de electrólisis | 19 |
| Figura 3.1 Celda de electrocoagulación | 21 |
| Figura 4.0 Celda electroquímica | 25 |
| Figura 4.1 Flujo en una superficie plana..... | 32 |
| Figura 4.2 Régimen laminar y régimen turbulento | 33 |
| Figura 4.3 Idealización de un reactor electroquímico..... | 44 |
| Figura 4.4 Reactor de mezcla perfecta ideal | 51 |
| Figura 4.5 Reactor de flujo pistón ideal..... | 52 |
| Figura 4.6 Configuración monopolar de electrodos | 54 |
| Figura 4.7 Configuración bipolar de electrodos | 55 |
| Figura 5.0 Tanque FB-01 | 61 |
| Figura 5.1 Bomba GA-01 | 61 |
| Figura 5.2 Hidrociclón FC-01 | 62 |
| Figura 5.3 Trampa de grasas y aceites HA-01 | 62 |
| Figura 5.4 Mezclador M-01 y Divisor D-01..... | 63 |
| Figura 5.5 Bomba GA-02 | 63 |
| Figura 5.6 Internos del reactor DC-01 | 64 |
| Figura 5.7 Reactor DC-01 | 64 |
| Figura 5.8 Reactor DC-02 | 65 |
| Figura 5.9 Filtro FG-01 | 66 |
| Figura 5.10 Luz ultravioleta PA-01 | 66 |
| Figura 5.11 Tanque de almacenamiento FE-01..... | 67 |

CAPÍTULO

I

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

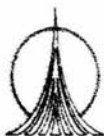
Como bien es sabido el agua es un recurso fundamental para la vida; desde los comienzos de la humanidad, ésta ha tomado una gran importancia, en muchas culturas era más que un recurso venerado, era la esencia de la vida misma, desafortunadamente el hombre con el paso del tiempo le restó importancia haciendo mal uso de ella, y en otros casos contaminándola, de esta manera podemos decir que solo le llevó un par de milenios para que la humanidad transformara las claras y cristalinas aguas de los ríos y lagos en pútridas cloacas.

Por tal razón surge la inquietud de proponer un sistema de tratamiento de aguas residuales, que contribuyan en la mejora de las aguas, para que pueda dársele un nuevo uso; considerando que es una tarea concerniente a la ingeniería química, ya que esta ha sido la encargada de la creación y transformación de miles de sustancias químicas, muchas de las cuales son contaminantes para las aguas, por tal motivo la ingeniería química comparte cierta responsabilidad.

El objetivo del presente trabajo es proporcionar un diseño conceptual de un sistema electroquímico, aplicado al tratamiento de aguas residuales; éste queda constituido por cinco capítulos, los capítulos 2, 3 y 4 son la base conceptual y las que nos proveen de las herramientas necesarias que dan la pauta para la conformación del capítulo cinco que es el sistema de tratamiento electroquímico de aguas residuales propuesto.

En el capítulo dos se hace mención de la importancia del agua, así como de la poca disponibilidad que existirá para los próximos años en nuestro país, abordando el tema concerniente a la seria situación de la contaminación de las aguas, producidas anualmente en sectores residenciales e industriales, lo que nos lleva necesariamente a mencionar los métodos tradicionales de tratamiento de aguas en que se hace la consideración de la necesidad de abordar nuevas tecnologías que logren ampliar el abanico de posibilidades, tal es el caso del proceso electroquímico.

En el capítulo tres definimos el concepto de electroquímica, sus orígenes e historia, así como los muchos hombres que realizaron valiosas aportaciones a lo largo de sus vidas, mismas que repercutirían de manera positiva en un sin número de aplicaciones industriales, haciendo énfasis en el tratamiento de las aguas residuales a través del proceso electroquímico y la posibilidad que ofrece para la eliminación de iones metálicos y materia orgánica.



En el capítulo cuatro se abordan diversos temas, tales como leyes de la electrólisis, fuerza electromotriz, el potencial de equilibrio, así como la transferencia de carga, el transporte de masa y sus diferentes contribuciones.

Se hace mención sobre los balances de materia y energía, enunciando las consideraciones que hay que tener para el funcionamiento de un reactor electroquímico visto de manera idealizada.

En el capítulo cinco se mencionan de manera general el sistema electroquímico propuesto, su modo de operación, tipo de funcionamiento y flexibilidad, realizando una descripción del proceso y un breve bosquejo de los equipos que integran el sistema.

CAPÍTULO

II

ASPECTOS GENERALES



IMPORTANCIA DEL AGUA

Entre la gran diversidad de problemas ambientales a los que se enfrenta la humanidad en éste siglo y por ende, en los venideros, es sin lugar a dudas la falta de suministro y la escasez de agua dulce, en donde ésta ocupa el primer lugar dentro de las listas de prioridades en países subdesarrollados, pero esta preocupación tampoco es ajena a aquellas naciones denominadas del primer mundo.

Dentro del contexto internacional, las Naciones Unidas declararon que 2700 millones de personas padecerán una aguda escasez por este vital líquido hacia el 2025, de mantenerse esta tendencia de crecimiento para el año 2050 se estimará una población de más de nueve mil millones de personas, mismas que presentarán un desabasto de este recurso.

Sin embargo el problema del agua no es para el futuro, éste problema se ve más claramente con las cifras, en donde hoy día existen aproximadamente 1200 millones de seres humanos que beben agua no apta para el consumo humano (agua no potable). Reportándose a nivel mundial, más de cinco millones de personas que mueren cada año por causa de enfermedades relacionadas por el consumo de agua no potable, como el cólera o la disentería.

Aunado a esta situación, se tiene que la cantidad de agua en el planeta está conformada en un 97% de agua salada, el 2% se encuentra congelada en los glaciares, casquetes polares y algunas zonas continentales, la fracción restante es la que se aprovecha para el riego, uso industrial y consumo humano, en donde el desperdicio de agua dulce en el planeta se da en la agricultura, que representa un 70% del uso del agua.

Por tal motivo la urgencia de aprovechar con mayor eficiencia el agua, ante el crecimiento poblacional a nivel mundial, donde los objetivos comunes son un mejor uso de ésta, aplicando políticas locales de conservación e incentivos económicos aquellos que hagan buen uso de este recurso.

Hoy día las tecnologías juegan un papel muy importante en la utilización del agua, pero si no se toman las medidas apropiadas, en muy pocos años tendremos que vernos en la necesidad de tratar agua residual para consumo humano.



MÉXICO Y SUS RECURSOS HÍDRICOS

Por lo que respecta a nuestro país este está conformado por un territorio árido a semiárido en un 67% y el 33% restante se considera de subhúmedo a húmedo.

La distribución del agua es muy desigual ya que en la parte sur se encuentran las cuencas de los ríos Grijalva, Usumacinta, Papaloapan y Balsas, por lo que respecta a la precipitación media anual ésta se estima de 772 mm, de los cuales cerca de un 27% se transforma en escurrimientos, de tal modo que en la zona norte y el altiplano central que conforman más de la mitad del territorio solo se recibe cerca del 20% del escurrimiento medio anual.

Aunado a esta situación, es allí donde se encuentran dos terceras partes de la población y una gran cantidad de zonas agrícolas e industriales.

De tal forma que México siendo un país que presenta una disponibilidad de agua aceptable a nivel global, presenta un serio déficit de agua a nivel regional como son los casos de las regiones de Baja California, Lerma, Valle de México y Bravo. Ver tabla 2.0

Tabla 2.0

| | |
|---|-----------------|
| Precipitación media histórica (772 mm) ^a | 1528 km cúbicos |
| Escurrecimiento Superficial virgen medio ^b | 394 km cúbicos |
| Recarga media de acuíferos ^c | 75 km cúbicos |

^a CNA Registro de la USMN

^b CNA Información derivada de estudios de la GASIR

^c CNA Información derivada de estudios de GAS

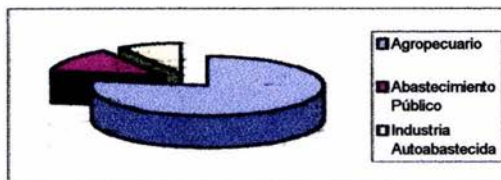


UTILIZACIÓN DESMEDIDA DEL AGUA

Dentro de los principales usos que se le pueden dar al agua, estos se clasifican en:

- Agropecuario
- Abastecimiento público
- Industria autoabastecida

Usos del agua



Considerando los diversos usos del agua así como su origen, volumen y porcentaje de extracción mostraremos la tabla 2.1

Tabla 2.1

| Usos | Origen | | Volumen km cúbicos | Porcentaje de Extracción |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | Superficial km cúbicos | Subterráneo km cúbicos | | |
| Agropecuario ^a | 36.8 | 19.6 | 56.4 | 78 |
| Abastecimiento Público ^b | 3.3 | 6.2 | 9.5 | 13 |
| Industria Autoabastecida ^c | 5 | 1.6 | 6.6 | 9 |
| Total | 45.1 | 27.4 | 72.5 | 100 |

La cantidad extraída de los diferentes acuíferos alcanza 72.5 Km³ por año esto equivale a aproximadamente el 4.74% de la precipitación anual que presenta el país.

El mayor porcentaje de consumo de agua lo presenta el riego agrícola, lo que significa un consumo de 56.4 km³, éste dato no es de sorprendernos ya que cerca de 6 millones de hectáreas son de riego, las cuales muchas de ellas presentan un atraso tecnológico en cuanto al buen uso y aprovechamiento del recurso.

^a Los usos agrícola y pecuario definidos conforme al artículo 2 del reglamento de la LAN, se agrupan en éste concepto. GDUR. CUEAEE. GRPDA.

^b Los usos públicos urbano y doméstico, definidos conforme al artículo 2 de la LAN, se agrupan en éste concepto. GRPDA.

^c Los usos: industrial servicios y generación de energía eléctrica (excepto hidroeléctricas) definidos conforme al artículo 2 del reglamento de la LAN, se agrupan en éste concepto y de manera adicional se incluye el uso del agua en comercios.



SITUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN MÉXICO

La utilización desmedida del agua en México, aunado a las malas prácticas agrícolas e industriales, el crecimiento poblacional e industrial, así como la falta de una cultura social sobre el aprovechamiento y cuidado del recurso, provocan un incremento de las necesidades de agua y por consecuencia un aumento de las descargas de aguas residuales que recaen en nuestros ríos y lagos.

Según datos reportados por la Comisión Nacional del Agua (CNA) en la república Mexicana se producen 423 m³/s de agua residual, con un promedio de 4000 ppm de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), comúnmente llamada carga orgánica, lo que representaría un total aproximado de 8,280 000 toneladas de carga orgánica producida al año, lo que nos lleva a un total 226 gramos por habitante por día.

Se estima que los centros urbanos generan más de 2.10 millones de toneladas de DBO anuales, de los cuales solo 0.42 millones de toneladas son tratados. Ver tabla 2.2

La industria genera 6.18 millones de toneladas de DBO al año de los que solamente se tratan 1.10 millones de toneladas anuales. Ver tabla 2.3

Tabla 2.2^a

| | | |
|--|------|------------------------------|
| Aguas Residuales | 7.95 | km cúbicos |
| Se recolectan en alcantarillado | 6.37 | km cúbicos |
| Se generan | 2.1 | Millones de toneladas de DBO |
| Se recolectan en alcantarillado | 1.6 | Millones de toneladas de DBO |
| Se remueven en los sistemas de tratamiento | 0.42 | Millones de toneladas de DBO |

Tabla 2.3^a

| | | |
|--|------|------------------------------|
| Aguas Residuales | 5.39 | km cúbicos |
| Se generan | 6.18 | Millones de toneladas de DBO |
| Se remueven en los sistemas de tratamiento | 1.1 | Millones de toneladas de DBO |

^a CNA Información derivada del sistema nacional de información sobre Calidad del Agua. GSCA 2001



CONTAMINANTES DEL AGUA

Uno de los aspectos fundamentales no solamente es la disponibilidad del recurso, sino también la calidad, ya que si el agua es de mala calidad, la situación será tan mala que sería como si no la tuviéramos.

Ésta posee una composición específica y es fácil determinar aquellas sustancias ajenas a ella, de manera general se le considera como contaminante al exceso de materia o energía que rompa las actividades que normalmente se desarrollan.

Hace años los parámetros de calidad del agua eran limitados ya que solamente se caracterizaba por su color, olor, sabor y aspecto, afortunadamente dicha situación a cambiado mucho y se han introducido nuevos parámetros de contaminantes de los cuales solo mencionaremos algunos.

Los diferentes contaminantes del agua los clasificaremos en tres categorías:

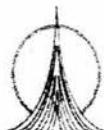
- Físicos
- Químicos
- Biológicos

Contaminantes Físicos: Son alteraciones de las propiedades físicas.

- Cambios térmicos: Estas en su mayoría proceden de plantas industriales en la que se utilizan torres de enfriamiento, intercambiadores de calor etc. (contaminación térmica).
- Colores: Licores procedentes de textileras o plantas de pastas químicas.
- Turbidez: Originadas por procesos en los que intervienen lavados los cuales presentan una elevada carga de sólidos en suspensión.
- Espumas: Estas se forman principalmente por sustancias conocidas como SAP (sulfonato de alquilbenceno)
- Radiactividad: Estas provienen de núcleo-eléctricas.

Contaminantes Químicos: Compuestos provenientes de derrames de petróleo, desechos solubilizados de la agricultura, aguas residuales municipales e industriales etc., estos pueden ser de diversos orígenes naturales o sintéticos, muchos de ellos se forman por las diferentes reacciones entre diferentes compuestos en el agua y otras son vertidas directamente.

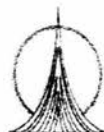
- Productos Químicos Orgánicos: El punto fundamental radica en la disminución del oxígeno disuelto como consecuencia de la oxidación proveniente de los procesos biológicos.



- **Productos Químicos Inorgánicos:** El principal resultado de este agente contaminante radica en su posible efecto tóxico, sumándose los casos en que algunos compuestos presentan una demanda de oxígeno.

Se tiene estudiado que la concentración de iones metálicos en aguas residuales domésticas es generalmente más baja que aquellas procedentes de descargas industriales, los iones procedentes de los metales pesados son sumamente tóxicos para los seres humanos, dentro de éstos podemos mencionar aquellos grupos de transición y posttransición al igual que el de los metaloides Mercurio, Arsénico, Cobre, Zinc, Níquel, Cromo, Plomo, Cadmio entre otros, su presencia aun siendo en muy pequeñas cantidades puede causar serios daños a la salud humana.

Contaminantes Biológicos: Seres vivos responsables de las principales transmisiones de enfermedad al ser humano, estas enfermedades son comúnmente transmitidas vía ingestión agua como el cólera, las tifoideas, paratifoideas, salmonelosis, disentería, helmintiasis por mencionar algunas, siendo éstas las responsables de 1/3 de los fallecimientos en los países subdesarrollados por causa de consumo de agua contaminada.



MÉTODOS TRADICIONALES DE TRATAMIENTO

La idea de tratar el agua residual surge de la necesidad de "ayudar" o tratar de aligerar la carga de contaminantes a que se ven sujetos los cuerpos receptores (ríos y lagos), o para su reutilización en diversas actividades en la que requiera de una agua de menor calidad.

Para el tratamiento de aguas residuales existen en la actualidad muy diversos métodos, cada uno va a depender fundamentalmente del tipo de efluente con que se disponga y el grado de tratamiento requerido para su reutilización.

Dentro de los procesos de tratamiento convencionales podemos mencionar los siguientes:

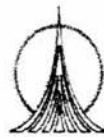
- **Tratamiento primario:** Es aquella serie de etapas de separación física a la que es sometida el efluente para la eliminación de materiales ya sea a través de un tamizado, cribado o aquellos materiales flotantes (grasas y aceites), sólidos en suspensión, sedimentables (arenas), o bien una homogenización y neutralización.
- **Tratamiento secundario:** Básicamente está comprendido por tratamientos biológicos convencionales como lodos activos, aireación prolongada, estabilización por contacto, lagunas de estabilización, filtros biológicos, biodiscos y tratamientos anaerobios (filtros sumergidos, procesos de contacto).
- **Tratamiento terciario:** Su objetivo fundamental es la remoción de contaminantes que no pudieron ser eliminados por el tratamiento secundario, dentro del tratamiento terciario tenemos: adsorción con carbón activado, intercambio iónico, electrodiálisis, ósmosis inversa, ozonización, cloración, micro tamizado entre otras.



CONSIDERAR NUEVAS TECNOLOGÍAS

La idea de una planta de tratamiento de aguas residuales ya no suele ser el viejo concepto de grandes depósitos de agua que abarcan amplias superficies de terreno, y que son grandes consumidoras de recursos, eficiencias bajas, con costos de operación y mantenimiento altos, lo que se busca es la integración de los procesos unitarios empezando a considerar nuevos trenes de tratamiento, así como nuevas tecnologías para tratar el agua residual ya sean éstas de origen doméstico o industrial, sin perder de vista que para cada caso, esto es como si fuera un traje hecho a la medida de las necesidades.

Ante tal situación, se plantea la alternativa de tratamiento de aguas residuales por medios electroquímicos, éste es un campo poco explorado en materia de tratamiento de aguas residuales, dicho sistema presenta ciertas ventajas sobre los sistemas de tratamiento convencionales ya que es capaz de tratar aguas de origen industrial o residencial con sustancias orgánicas tóxicas, ayuda a la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) y eliminación de metales pesados que serían un problema para los procesos de tratamiento de tipo biológico.



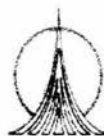
PROCESO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES

En los últimos años, la electroquímica ha abarcado un amplio campo de aplicaciones, en que la tecnología electroquímica juega un papel muy importante en la fabricación de muy diversas materias primas de gran demanda y consumo, como pudieran ser la sosa, el cloro, adiponitrilo, el refinado de cobre y aluminio o productos como el flúor, en la síntesis de productos que les otorga un alto valor añadido como el aislamiento de aminoácidos, purificación o productos químicos en general, cuyo procesos suelen ser menos contaminantes y más selectivos.

En pocos años el campo de la electroquímica se está desarrollando en el área de tratamiento de efluentes industriales, al presentarse como un proceso sumamente interesante para dar una posible solución a los problemas ambientales en materia de agua, ya que la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes en el agua son electroquímicamente activas, por tanto, se plantea que la electrólisis es una vía para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados, éste tratamiento permite la destrucción de la demanda química de oxígeno en aguas de procedencia industrial, así como la eliminación de materias tóxicas.

El tratamiento electroquímico de aguas residuales básicamente reside en hacer conducir una corriente directa por medio de electrodos, interconectados a una fuente de energía eléctrica, estos pueden ser de muy diversos materiales tales como el Hierro, Cobre, Aluminio o Níquel, por mencionar algunos, estos son sumergidos en el efluente a tratar por un intervalo de tiempo que permita la remoción del contaminante, durante dicho proceso se efectúa una disolución anódica del electrodo, liberando en la solución los iones del material.

Durante este complejo proceso, varios de estos iones se convierten en los hidróxidos correspondientes, es en este paso donde se neutralizan las cargas de las grasas y aceites emulsificados, así como de las diversas partículas coloidales que se encuentran en suspensión, provocando así su coagulación y floculación, los iones que no pudieron participar en esta primera etapa reaccionan con los diversos compuestos solubilizados en el agua residual transformándose en compuestos de fácil floculación, durante dicho proceso se forman y liberan pequeñas burbujas (100 micrones aproximadamente) de oxígeno e hidrógeno, éstas burbujas de gas se fijan a las partículas suspendidas provocando un arrastre hacia la superficie, de tal manera se remueve la materia contaminante suspendida y coloidal del efluente a tratar.



Este tratamiento basa su potencial en procesos electródicos que originan reacciones de óxido reducción, que tienen aplicación en efluentes que se caracterizan en ser parcialmente o prácticamente nada biodegradables en donde el tratamientos convencionales como el biológico presentaría serias dificultades; en rangos de demanda química de oxígeno (DQO) que fluctúen entre 500-200 000 mg O₂/l, y que pueda contener una alta concentración salina o incluso una alta toxicidad que impidiera el crecimiento biológico para un sistema de tratamiento de lodos activados.

Se puede decir que la oxidación electroquímica se lleva a cabo mediante reacciones anódicas indirectas y directas en las que el oxígeno que se encuentra en el agua a tratar es transferido a los productos que deben oxidarse de esta manera:



Por otra parte cuando el efluente es parcialmente biodegradable o francamente no biodegradable éste puede transformarse a biodegradables, por lo que permite la unión a procedimientos biológicos (proceso bio-electroquímico), también posee la ventaja de trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente que lo hace ser un sistema seguro, siendo una de sus características el ser modular lo que permite incrementos de la capacidad del tratamiento del efluente independientemente de la procedencia, ya sea urbana e industrial, donde la velocidad de reacción está en relación directa con la intensidad de corriente aplicada, siendo la energía eléctrica su único tipo de energía por lo que no produce contaminación atmosférica, por lo que respecta a su manejo es sumamente fácil, ya sea para arrancar o parar el sistema, puesto que si no hay fuente de energía no funciona.

Es conveniente mencionar que es la oxidación directa y la oxidación indirecta, de esta manera podemos definir las a continuación:

Se entiende como oxidación directa cuando ésta es llevada sobre el propio electrodo (en el mismo reactor electroquímico "*in situ*").

Para el caso de oxidación indirecta ésta se da a través de un mediador (par redox) esta oxidación puede efectuarse "*ex situ*" o "*in situ*".

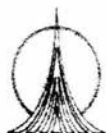
También existe una oxidación combinada, siendo ésta "*ex situ*" o "*in situ*".

Una de las muchas características que posee este tratamiento es que funciona con energía eléctrica como único camino para la descontaminación del agua, de esta manera podría decirse que utiliza como materia prima a un "*reactivo limpio*".

CAPÍTULO

III

ELECTROQUÍMICA



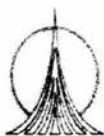
QUE ES LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica pertenece a una rama de la química, en la cual se trata de manera específica a las diversas especies químicas involucradas en las reacciones, en que están inmiscuidas cargas eléctricas, de esta manera una o varias reacciones químicas tienen lugar, utilizando como vector la energía eléctrica o bien la producción de ésta.

Más concretamente, se ha definido como la ciencia que trata los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica y la producción de electricidad mediante la energía generada por las reacciones químicas.

Un aspecto importante a considerar es el estudio de algunas propiedades eléctricas, tal como constante dieléctrica, conductividad eléctrica de sustancias, ya sea estas en solución o puras, de tal manera y para que todas estas transformaciones puedan ocurrir o llevarse a cabo, se necesita que el sistema en que ocurre debe estar constituido en parte o todo, por conductores eléctricos, los cuales podemos dividirlos en tres tipos principalmente.

- Conductores metálicos: En este tipo de conductores el paso de la corriente eléctrica tiene lugar por medio de electrones e^- , donde todos los metales presentan este tipo de conducción.
- Electrolitos: Tipos de conductores, en los cuales el paso de la corriente tiene lugar con transporte de materia.
- Conductores gaseosos: En este tipo de conductores el paso de la corriente se acompaña de fenómenos y transformaciones que tiene lugar en la superficie de un conductor metálico, que comúnmente toma el nombre de electrodo, y una fase sólida, o entre dos conductores electrolíticos que posean una composición diferente.



HISTORIA DE LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una ciencia en cuyos variados temas suelen ser mencionados en diversos medios, como revistas y periódicos, pero muy especialmente por la comunidad científica, a ésta ciencia se le suele relacionar con las modernas tecnologías existentes en las diversas áreas del saber, desde modernos acumuladores, hasta procesos sumamente selectivos del área de la síntesis química; pero haciendo a un lado la modernidad echemos un vistazo al pasado, y muy en especial a algunas excavaciones realizadas por arqueólogos hechas en IRAK al sudeste de Bagdad donde se encuentra la localidad de KHUJUT RABU'Á durante la década de los cincuentas, en dichas excavaciones que datan del año 500 a.c. se encontraron varios hallazgos, entre ellos unas vasijas que contenían en su interior un tubo de cobre, colocado en el centro de la vasija, en cuyo interior se localizó un cilindro de hierro, todo ello se encontraba unido con una mezcla asfáltica, también se encontraron diversos objetos, que formaban pares de cobre/hierro a un costado de dichas vasijas.

La explicación que se ha dado a dichos hallazgos concuerdan en que los recipientes eran una especie de pilas en la que las piezas que se encontraban sin utilizar cobre/hierro, eran en realidad electrodos.

Se cree que estas pilas funcionaban cuando en su interior era llenado con un ácido orgánico, como el vinagre o jugo de frutas cítricas que sirvieran como solución electrolítica, de esta manera las vasijas producían una cantidad de corriente.

De comprobarse dicha teoría podría asegurarse que la electroquímica tiene su nacimiento antes del año 500 a.c

Una de las suposiciones que no esta muy clara es la posible utilidad de dichas pilas, uno de los posibles usos, es la utilización en el área médica, en especial en el tratamiento de desordenes del sistema nervioso, mediante la interconexión de una serie de vasijas que le permitieran obtener los diferenciales de potencia necesarios para poder utilizarlos a manera de "electroshock", y de esta forma poder corregir los desordenes en el individuo.

Otra de las suposiciones del uso de dichas vasijas es para fines de joyería, principalmente para la elaboración de láminas muy finas y delgadas de oro que recubrían diversos objetos, cuya elaboración de las laminas es sumamente difícil sin considerar todas las carencias técnicas que se tenían en esa época, todo esto hace suponer que fueron elaboradas a través de la deposición electroquímica.

Sin embargo, la fecha oficial del nacimiento de la electroquímica, queda fijada por las observaciones de dos grandes hombre, LUIGI GALVANI ¹ Y ALESSANNDRO VOLTA ².

¹ Médico y fisiólogo Italiano (1737-1798) descubrió la estimulación muscular por medio de la electricidad.

² Físico Italiano (1745-1827) realizó varios inventos entre los que destaca la pila eléctrica que lleva su nombre.



El primero de ellos escribió en 1791 la relación que existía entre los fenómenos electroquímicos en la biología. Posteriormente en el año de 1800, VOLTA escribe el papel tan extraordinario que posee la electroquímica en la producción de la electricidad, donde teniendo metales diferentes y un electrolito en contacto se produce electricidad, a partir de este echo se crea el primer generador de energía eléctrica o pilas voltaicas.

Después de estos brillantes hombres siguieron nuevas aportaciones como la que dio a conocer GEORG SIMON OHM ³ en 1827, conocida más tarde como la ley de OHM, tiempo después se realizaron importantes descubrimientos por parte de MICHAEL FARADAY ⁴ en 1834 que hablan de las leyes que rigen la cantidad de una sustancia química que se forma por el paso de una cierta cantidad de electricidad a través de una interfase, conocidas como leyes de la electroquímica.

Ya en el año de 1836 la siguiente aportación fue efectuada por JOHN FREDERIC DANIELL ⁵ (batería química Cu/Zn), dos años antes WILLIAMS GROVEL ⁶ produce energía eléctrica mediante la unión de hidrógeno y oxígeno en una pila electroquímica, GROVEL fue apreciado por OSTWALD ⁷ y en 1894 indico que la conversión directa de energía química en energía eléctrica podría lograrse electroquímicamente con una eficacia de conversión cercana al 90%.

Por otra parte LE BLANC ⁸, hizo aplicación inicial de las ideas de los potenciales no estacionarios a través de las interfases.

En 1905 JULIUS TAFEL ⁹ estableció lo que puede considerarse como la ley mas utilizada de la electroquímica, que dice: **"la diferencia de potencial a través de una interfase en la que se esta llevando acabo una reacción electroquímica varia inicialmente con el logaritmo de la densidad de corriente."**

Los descubrimientos de GALVANI, VOLTA, FARADAY, LE BLANC y TAFEL marcaron un camino para la electroquímica, con un desarrollo de la comprensión de los fenómenos involucrados en las velocidades de reacción o en las pilas electroquímicas.

En la época actual en que vivimos no podemos negar que la electroquímica forma parte de nuestra vida ordinaria, desde una simple pila para reloj, hasta los procesos más modernos de purificación de compuestos químicos utilizados en medicamentos.

³ Físico Alemán (1787-1854) su predilección por la galvanoelectrónica lo llevo al descubrimiento de las leyes sobre las corrientes eléctricas.

⁴ Físico y Químico Inglés (1791-1867) formulo las leyes que describen los fenómenos eléctricos que llevan su nombre.

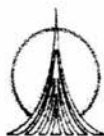
⁵ Físico y Químico Inglés (1790-1845) invento el pirómetro y la pila eléctrica que lleva su nombre.

⁶ Nació en 1811 y muere en 1896 fue reconocido como el inventor de la primer celda de combustión.

⁷ Químico Alemán (1853-1932) obtuvo el premio novel de Química en 1909 por sus estudios sobre la catálisis e investigaciones sobre el equilibrio químico.

⁸ Realizó aplicaciones de las ideas de los potenciales no estacionarios a través de la interfase.

⁹ Nació en el año de 1862 y muere en 1918. Pionero en la aplicación de la electroquímica y la cinética de los procesos del electrodo en 1905.



APLICACIONES INDUSTRIALES

Las aplicaciones industriales que existen son muy variadas, permitiendo que exista todo un abanico de posibilidades, de esta manera podemos decir que las industrias electroquímicas se dividen en varias clases como son:

- El grupo integrado por baterías de tipo primario y secundario, así como la corrosión y estabilidad de estructuras y sistemas.
- Las pertenecientes a las ferro aleaciones de horno eléctrico y aleaciones especiales.
- Las industrias del electrolito fundido, en las que se encuentran el Magnesio, Aluminio y metales Alcalinos.
- Las industrias en las que se efectúan reacciones en fase gaseosa.
- El grupo electroquímico, como son: la Cianamida Cálcica, el Grafito, el Carburo de Calcio y los abrasivos sintéticos.
- Finalmente las de naturaleza electrolítica se subdividen en:
 - La sección concerniente a Cloratos y Peróxidos como resultado de reacciones redox.
 - Electro disociación como es el caso del Cloro y los metales Alcalinos.
 - Electro deposición representada por la galvanostegia.
 - Las de obtención electrolítica en la que se encuentran las industrias del Cobre, Níquel y Zinc en que dichos metales se producen por lixiviación del mineral.

De esta manera la electroquímica como tal permite obtener óptimos rendimientos ya sea en la preparación de muchos compuestos químicos, así como también para su purificación, como es el caso del Hidrógeno, Fluor, Cloro, el óxido de Deuterio o mejor conocida como agua pesada, para el caso de metales se tiene el Cobre, Zinc, Cadmio y Mercurio que son obtenidos por electrólisis después de la disolución de sus minerales en un ácido, dichos metales si se desea pueden ser llevados a grados muy elevados de pureza cercanos al 99% mediante procesos de purificación electrolítica, que básicamente consiste en la electrólisis de una solución acuosa de una sal inorgánica del metal entre un ánodo constituido por el metal a purificar y un cátodo constituido por una delgada placa de metal de grado de pureza más elevado, en que se deposita paulatinamente el metal hasta obtener las características deseadas por el fabricante, es importante mencionar que muchos de estos desarrollos tecnológicos poseen más de un siglo, tal es el caso de la Galvanostegia.



TRATAMIENTO DE MATERIA ORGÁNICA

Una de las preocupaciones que existen en nuestro país es la cantidad de contaminantes producidos por deshechos industriales y urbanos, muy especialmente en materia de agua.

Si bien la electroquímica no es el método más popular en lo concerniente al tratamiento de aguas, éste presenta ciertas ventajas para aguas que contengan un alto contenido salino, aguas con aceites y aditivos emulsionadas que contengan compuestos orgánicos solubles de alta toxicidad o bien que contengan metales pesados en solución.

De manera general podemos expresar que la oxidación electroquímica (depuración electroquímica) se lleva a cabo mediante una serie de reacciones anódicas que pueden ser directas o indirectas en las que la especie química de oxígeno es transferida desde el disolvente agua a los productos que deben oxidarse, obviamente la característica principal del tratamiento es la utilización de la energía eléctrica.

De este modo la expresión general que describe la reacción llevada a cabo es la siguiente.



Donde:

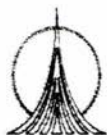
R es el compuesto orgánico presente en la solución

X es el coeficiente estequiométrico de la reacción

e^- es la cantidad de electrones transferidos

Podemos decir que los modos de trabajo de los sistemas de tratamiento electroquímico son:

- La oxidación directa, ésta se da sobre la superficie del propio electrodo, esto quiere decir que la reacción es llevada en el mismo reactor electroquímico "*in situ*", el reactor puede tener o no tener separación de compartimentos (membranas semi-permeables).
- La oxidación indirecta, ésta es llevada a cabo a través de un mediador por redox (OXD/RED) con separación o sin separación de compartimentos, y la reacción de oxidación puede ser llevada "*in situ*" o "*ex situ*" o mejor dicho el proceso se lleva a cabo en un reactor químico distinto al sistema electroquímico.
- Oxidación combinada, como su nombre la indica se puede llevar a cabo con separación o sin separación de compartimentos, de manera "*in situ*" o "*ex situ*".

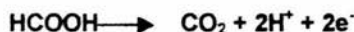


Se tiene así que la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos que solo contengan carbono, conduce a la formación del CO_2 , de esta manera se tiene para la oxidación total del metanol la siguiente reacción:



Que en estos términos podría considerarse como una reacción de combustión.

Si la disolución tiene un compuesto como ácido fórmico, se habría reducido en el ánodo no solamente la formación de oxígeno sino la oxidación y eliminación que se transformaría en CO_2 conforme a la siguiente reacción:



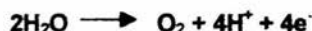
De esta manera podemos decir que prácticamente todos los compuestos orgánicos pueden ser llevados a una oxidación electroquímica ya sea con una menor o mayor dificultad.

Para el tratamiento de corrientes líquidas que contienen iones metálicos que son contaminantes, la electroquímica ofrece una posibilidad para su eliminación, pero existe una serie de impedimentos en que la procedencia de las aguas residuales es un factor muy importante ya que se pueden tener soluciones de lixiviación, soluciones provenientes de lavado del mineral, soluciones de baños de electro refinación y limpieza de superficies metálicas o incluso baterías utilizadas.

De esta manera la composición, **pH** y conductividad de dichas soluciones puede ser muy variada, por tal motivo es aconsejable el recurrir a un pre-acondicionamiento, como pudiera ser la conductividad o eliminación de partículas sólidas y ajuste en el **pH**.

Para fines prácticos vamos a considerar el siguiente sistema el cual va a tener un par de electrodos metálicos **A** (metal noble) y **B**, los cuales se encontrarán inmersos en una disolución acuosa que contengan una sal de Pb^{2+} , en dicho sistema el electrodo **A** será conectado al polo positivo (ánodo) de una fuente de corriente y por su parte el electrodo **B** será conectado al polo negativo (cátodo). Ver Figura 3.0

Donde el flujo de corriente produce las siguientes reacciones para el electrodo **A** (ánodo +) se lleva a cabo la reacción de oxidación del agua conforme a la siguiente expresión.



Mientras que para el electrodo **B** (cátodo -) se realiza la reducción de los iones Pb_2^+ a plomo metálico según la reacción



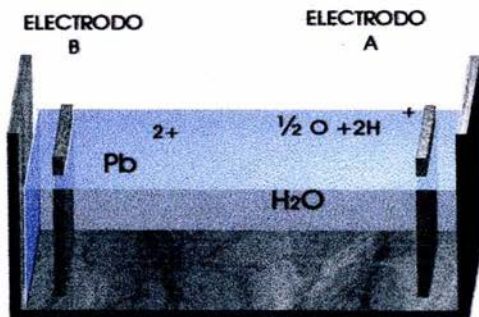
Conjuntando las dos semi-reacciones se tiene que para la reacción global que ocurre durante la electrólisis de la disolución será:



Esto quiere decir que aplicando un diferencial de potencia y como resultado del flujo de la corriente eléctrica se puede llegar a eliminar el plomo de la disolución, produciendo además oxígeno.

Desde el punto de vista ambiental los mecanismos antes mencionados serían un método ideal para la eliminación de compuestos orgánicos y eliminación de metales pesados que son sumamente nocivos para el hombre, pero desafortunadamente esto no es así, ya que los metales o compuestos orgánicos presentan dificultades según sea el caso en particular, en que para un determinado compuesto ya sea orgánico o metálico será necesario un gran número de electrones para poder llevar a cabo la transformación, lo que convierte a este proceso costoso, comparado con los métodos convencionales de tratamiento como los reactores biológicos aireados, pero en contraparte posee ventajas, ya que para los compuestos orgánicos tóxicos, éste es un proceso capaz de oxidarlo y transformar las especies químicas a otras mucho menos tóxicas, sin mencionar que puede funcionar con sustancias con alto contenido de sales, metales pesados y con corrientes con temperaturas elevadas.

Figura 3.0





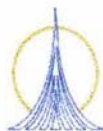
ELECTROCOAGULACIÓN

En estos últimos años se ha estado estudiando la aplicación de la corriente eléctrica de manera directa, en aguas residuales para eliminar diversos tipos de contaminantes, por lo que se consideran diversos factores de trabajo como: la toxicidad, reactividad, estabilidad y concentración de contaminantes.

La electrocoagulación es un proceso que aplica los principios de coagulación-floculación, para poder estabilizar los contaminantes suspendidos, emulsificados o disueltos en un medio acuoso, haciendo pasar una corriente eléctrica por electrodos, donde la corriente eléctrica proporciona la fuerza electromotriz que provoca las reacciones químicas, al forzar dichas reacciones, los elementos contaminantes en el medio, se aproximan a su estado más estable, dicho estado produce partículas más sólidas, que son menos coloidales o menos emulsificadas o solubles, cuando esto ocurre los contaminantes forman componentes hidrofóbicos que se precipitan y se pueden remover fácilmente por algún método de separación, todo éste proceso se puede llevar a cabo en un reactor que esté dotado de una fuente de corriente para así poder hacer que los iones de sacrificio de los electrodos eliminen los contaminantes, dichos electrodos son los encargados de aportar los iones desestabilizadores de partículas coloidales que reemplazan las funciones de los coagulantes químicos.

Es sumamente importante mencionar que el agua residual está sometida a una electrólisis, la cual se ve favorecida por la presencia de sales en disolución, que posibilitan la conducción de electricidad y que están presentes en todas las aguas residuales e industriales, debido a esto, se producen reacciones con desprendimiento de Hidrógeno y Oxígeno gaseoso en sus respectivos electrodos, dichos gases ascienden a la superficie, a este suceso se conoce como electroflotación (el cual aprovecha la formación del gas para arrastrar hacia la superficie los contaminantes), provocando tres fenómenos:

- Separación rápida de coloides del electrodo, esto evita que se ensucien, ya que provoca un efecto de limpieza.
- Arrastre de coloides desestabilizados a la superficie formando una nata, posibilitando no solamente una extracción por sedimentación, sino también por flotación.
- Debido a las burbujas de gas se producen corrientes ascendentes y descendentes de la solución, ocasionando una mejor superficie de contacto, provocando así un aumento en la eficiencia de desestabilización, esta agitación espontánea evita la agitación mecánica por lo que no es necesario suministrar agitación externa.

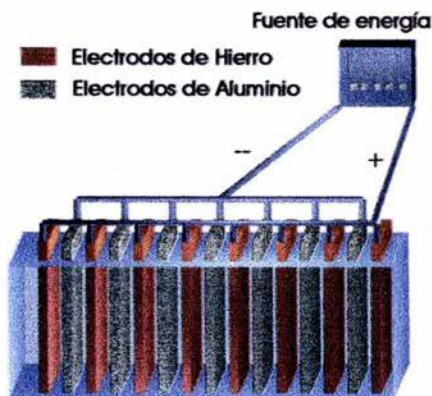


El reactor electrolítico donde se realiza la electrocoagulación, es un equipo como el mostrado en la figura 3.1, éste consta de una fuente de energía para inducir la corriente eléctrica y de los electrodos dispuesto de forma intercalada dentro del reactor, estos van cubiertos por el agua a tratar.

El material de los electrodos varia de acuerdo al tipo de sistema utilizado, éstos pueden ser de Hierro o Aluminio, de Cobre, Acero o aleaciones de Aluminio Magnesio. Las partículas coloidales se desestabilizan con la adición de los iones multivalentes Fe^{3+} y Al^{3+} , los electrodos son de sacrificio, según Faraday, debido a que el proceso electrolítico desprende en el agua los iones que desestabilizan los coloides.

Así, si sumergimos en el agua residual a tratar un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro y aplicamos un determinado potencial se producirá la disolución del aluminio con formación de iones Al^{3+} que en condiciones adecuadas, formará una sal insoluble en forma de floculos que se absorberán a los compuestos orgánicos presentes y a los iones metálicos como en el cátodo que se produce hidrógeno en forma de micro burbujas que chocan y se adhieren a los floculos arrastrándolos a la superficie del líquido donde se forma una espuma que puede ser removida, también las burbujas formadas dentro del reactor ayuda a que las grasas y aceites floten, es de mencionar que este método presenta la ventaja sobre el método químico clásico ya que no se necesita la adición de ningún floculante, pero no hay que olvidar que la electrocoagulación es solo una alternativa para el tratamiento de aguas residuales que la hará útil en algunos casos pero sin sustituir totalmente los procedimientos químicos y biológicos que se han venido aplicando desde hace varios años.

Figura 3.1



CAPÍTULO

IV

ELEMENTOS QUE SUSTENTAN EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO



LEYES DE LA ELECTRÓLISIS

El fenómeno de conducción eléctrica en electrolitos, cuando se presenta una reacción de óxido reducción en los electrodos, sigue un comportamiento, que primeramente presenta una región, en la cual se tiene un incremento en la corriente que es directamente proporcional a la magnitud del campo eléctrico aplicado, regido por la ley de Ohm ($E = I \cdot R$) donde la constante de proporcionalidad o pendiente de la recta es la resistencia eléctrica del medio expresada en ohms.

El voltaje E debe alcanzar un valor mínimo requerido para producir una electrólisis continua en el electrolito, éste valor es conocido como potencial de descomposición (E_D) en el cual hay evidencia de reacciones de óxido reducción en los electrodos y a partir del cual, un pequeño aumento en el potencial eléctrico aplicado se asocia con un mayor valor en la corriente I .

Michael Faraday comprobó que la masa del electrolito descompuesto solo depende de la naturaleza química del mismo, de la intensidad de corriente, del tiempo durante el cual actúa esta última, de tal manera que al hacer variar sucesivamente la intensidad de la corriente y el tiempo durante la cual esta actuaba, se llega a la siguiente conclusión:

"La masa de un electrolito determinado descompuesto por el paso de una corriente y al tiempo durante el cual actuaba por el producto de una constante k ".

Esto puede expresarse si se designa por m la masa del electrolito descompuesto, por la intensidad de la corriente I por el tiempo t y por una constante k , lo que nos conduce a la siguiente expresión.

$$m = k \cdot t \cdot I$$

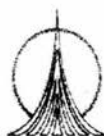
El producto de $I \cdot t$ representa la cantidad de electricidad que ha atravesado el electrolito; podría decirse, por consiguiente, que la masa de un electrolito descompuesto por el paso de una corriente es proporcional a la electricidad que ha atravesado el electrolito.

La masa de los productos de descomposición es proporcional a la masa del electrolito descompuesto, si M_1 es la masa del metal liberada por la corriente, se tendrá:

$$M_1 = k_1 \cdot t \cdot I$$

Faraday comprobó que la constante es proporcional al átomo gramo del metal, e inversamente proporcional a su Valencia.

$$k_1 = k(M / v)$$



En donde **M** es la masa atómica del metal expresada en gramos, **v** es su Valencia y **k** una constante que solo depende de las unidades escogidas.

El cociente (**M/v**) ha recibido el nombre de equivalente gramo y se dice que una corriente libera un equivalente gramo de un metal cuando ha descompuesto un equivalente gramo de la molécula del electrolito.

Si eliminamos **k** de las dos igualdades anteriores, se tendrá:

$$M = k \left(\frac{M}{v} \right) t \cdot I$$

Para que la masa del metal liberada sea igual a (**M / v**) habrá que hacer pasar por el electrolito una cantidad de electricidad (**t · I**) igual a la inversa de **k**, lo que significa que para liberar por electrólisis un equivalente gramo de un metal es necesario que pase una cantidad de electricidad, **C** que es la misma, cualquiera que sea el metal, esto constituye la segunda ley de Faraday, que se enuncia de la siguiente manera:

"la cantidad de electricidad necesaria para descomponer por electrólisis un equivalente gramo es independiente de la naturaleza del electrolito".

Si se toma como unidad el Coulombio, el equivalente de **k** es de 96487, lo que equivale a decir 96490 Coulombios liberan un equivalente gramo de cualquier metal expresado en gramos, este valor se conoce como el número de Faraday, **F = 96500 Coulombios / equivalente gramo.**



CONDUCTIVIDAD

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica, esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de la medición; las soluciones de la mayoría de los ácidos, bases y sales presentan coeficientes de conductividad relativamente adecuados, a la inversa, las moléculas de los compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas tienen conductividad muy escasa o nula.

La medición física practicada en una determinación de laboratorio suele ser de resistencia, medida en ohmios o megohmios.

La resistencia de un conductor es inversamente proporcional a su área de sección transversal y directamente proporcional a su longitud, la magnitud de la resistencia media en una solución acuosa depende, por tanto, de las características de la célula de conductividad utilizada, y solo tiene sentido si se conocen esas características.

La resistencia específica es la resistencia de un cubo de un cm de lado, en soluciones acuosas esta medida es rara, debido a las dificultades de fabricación del electrodo.

Los electrodos prácticos miden una fracción dada de la resistencia específica siendo esta fracción la constante celular c .

El recíproco de la resistencia es la conductancia, que mide la capacidad para conducir una corriente y se expresa en ohmios recíprocos o mhos, en los análisis de aguas es más conveniente la unidad de micromhos.

Cuando se conoce y se aplica la constante celular, la conductancia media se convierte en conductancia específica o conductividad, K_s , recíproco de la resistencia específica, a manera de practicidad se prefiere el término de "conductividad" y por lo general se expresa en micromhos por centímetro; en el sistema internacional de unidades el recíproco del ohmio es el siemens S y la conductividad se expresa en milisiemens por metro (mS/m); $1ms/m = 10$ micromhos/cm.

La conductividad de las aguas residuales urbanas oscila generalmente entre 600 y 2000 S/cm ^A aunque algunos residuos industriales exhiben conductividades superiores a 10 000 S/cm .

La conductividad eléctrica a diferencia de la metálica aumenta con la temperatura a un índice de 1.9 por cada 100 C^0 aproximadamente.

^A Miguel Rioja Lapeña "tratamiento de aguas industriales" Pág. 11



FUERZA ELECTROMOTRIZ

Se define como la diferencia de potencial entre los bornes de un generador cualquiera, que es medido en un circuito abierto, para poder entender mucho mejor este concepto, se realiza una comparación para una reacción electroquímica, para la cual se lleva a cabo una reacción de oxidación-reducción mejor conocida como reacción **redox**.

Sea la expresión $A+B \longrightarrow C+D$ donde ésta representa un proceso **redox**, en el que las reacciones están dadas por:

Una oxidación $B \longrightarrow D+e^-$

Una reducción $A + e^- \longrightarrow C$

Donde:

A Es la especie química que sufre una Reducción.

B Es la especie química que sufre Oxidación.

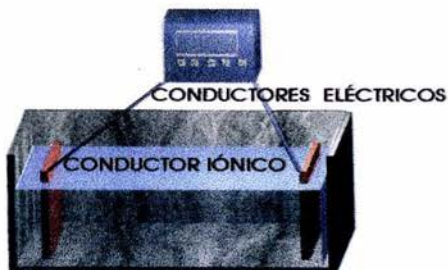
e^- Es el electrón transferido.

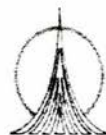
C y D Son productos de la reacción.

Donde el cambio de electrones en las reacciones redox, se realiza directamente en las especies químicas, de esta manera para un proceso de oxidación de la especie **B** siempre se llevará a cabo un proceso de reducción de la especie **A**, para así obtener los productos **C** y **D**.

En las reacciones electroquímicas, los procesos se llevan a cabo en cada uno de sus propios electrodos, en el cátodo se realiza la reducción y en el ánodo se efectúa la oxidación, donde se tiene que el flujo de electrones tiene lugar en un circuito eléctrico externo, por lo que **C** no siempre se acompaña del producto **D**, para el caso de un circuito eléctrico y los electrodos, se conoce como celda electroquímica, ver Figura 4.0

Figura 4.0





De esta manera tenemos que una celda electroquímica que opera a una presión y temperatura constante, en que no existen entrada o salida de masa se tiene de la primera ley de la Termodinámica en que:

$$\Delta U = q - W \dots\dots\dots 4.0$$

Donde:

- q** Es la carga que interviene en el proceso.
- ΔU Es el cambio de energía interna del sistema.
- W** Es el trabajo realizado por o sobre el sistema.

Por lo tanto, se tiene que para el trabajo realizado **W** es la consideración de la suma de los trabajos, como son el trabajo mecánico **W_m** y trabajo eléctrico **W_e**, que podrían expresarse con la siguiente expresión.

$$W = W_m + W_e \dots\dots\dots 4.1$$

Si se considera un sistema completamente reversible, el trabajo mecánico a temperatura y presión constante es:

$$W_m = - P \Delta V \dots\dots\dots 4.2$$

De la segunda ley de la Termodinámica

$$q = T \Delta S \dots\dots\dots 4.3$$

Para :

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \dots\dots\dots 4.4$$

Para la energía libre de Gibbs¹, **G** esta definida por la ecuación:

$$G = H - TS \dots\dots\dots 4.5$$

Para una reacción química efectuada a temperatura y presión constante:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots 4.6$$

¹ J Willard Gibbs, (1839-1903) desarrollo la aplicación de los conceptos termodinámicos a la química.



De las expresiones anteriores combinando desde la 4.0 hasta 4.6 tenemos que:

$$\Delta H - P\Delta V = q - W_m - W_e \dots\dots\dots 4.7$$

$$\Delta H - P\Delta V = T\Delta S - P\Delta V - W_e \dots\dots 4.8$$

$$\Delta H - T\Delta S = -W_e \dots\dots\dots 4.9$$

$$\Delta G = -W_e \dots\dots\dots 4.10$$

De la definición de la energía libre de Gibbs (ΔG) se tiene que para un sistema electroquímico cerrado y reversible

$$\Delta G = -W_e \dots\dots\dots 4.10$$

Sobre las bases de estos resultados observamos que:

- Si ΔG es negativo, la reacción es espontánea, puesto que ΔS es mayor que cero para un cambio espontáneo, $T\Delta S$ también debe ser mayor que cero y $-T\Delta S$ debe ser menor que cero; por consiguiente para un cambio espontáneo a temperatura y presión constantes.

$$\Delta G < 0.$$

Y cuando ocurre un cambio espontáneo, disminuye la energía libre del sistema, el valor negativo de $T\Delta S$ se usa de tal forma que el signo de los valores de ΔG será como los signos de otros términos de energía; un valor negativo indica que el sistema *libera* energía.

- Si ΔG es cero, el sistema está en equilibrio. Para un sistema en equilibrio, ΔS es cero y por consiguiente:

$$\Delta G = 0.$$

- Si ΔG es positivo, la reacción no es espontánea. Sin embargo el inverso de la reacción será espontánea

$$\Delta G > 0.$$

Observe que cada término de la ecuación es en términos de energía, puesto que ΔS se mide en **J/K**, el término $T\Delta S$ se expresa en **J**; ΔH y ΔG también se expresan en **J**.



Para un proceso electroquímico, si la cifra es positiva el medio demanda dicha cantidad de energía para la transformación, de tal manera podemos afirmar que se necesita un abastecimiento eléctrico externo.

Para el trabajo eléctrico W_e el término se relaciona con un valor crítico de W_e implicado en el sistema, ya que se supone que para un proceso reversible que esta dado para un fin específico en que se da un abastecimiento de energía, para que esta pueda realizar un proceso electroquímico, dicho valor será mayor que el valor crítico y cuando suceda en el caso inverso en que el sistema ceda el trabajo, éste será menor que el valor crítico.

Si el trabajo eléctrico ya sea éste necesario o disponible en la celda, éste será igual al número de cargas n trasferidas que intervienen en la transformación electroquímica de una Mol de materia que se multiplica por el diferencial de potencia que existe entre los electrodos E .

De donde se tiene que:

$$W_e = nFE \dots\dots\dots 4.11$$

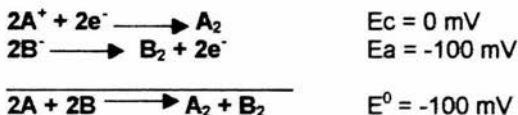
De tal manera si se combina 4.10 y 4.11 se tiene:

$$\Delta G = -nFE \dots\dots\dots 4.12$$

Donde se entiende que E es una diferencia de capacidades de corriente de una especie cargada en dos medios diferentes, siendo uno el conductor eléctrico y otro el electrolito, de tal manera que se habla de diferenciales de potencia en la celda, y F es la constante de Faraday, en que E_a es una diferencia de potencial en el ánodo y E_c en el cátodo, donde la fuerza electromotriz fem de la celda esta dada por $E = E_a + E_c$.

Las diferencias de potencial en los electrodos y celdas deben estar referidas a un estado estándar de 25 C^0 , 1 atm y 1 mol de concentración por lo que la fem de una celda en estado estándar se representa como una E^0 .

Sea el proceso en que se tienen dos especies químicas A y B en una celda, en que existirá una transferencia de carga en que el componente A se reduce y el componente B es oxidado, a condiciones estándar

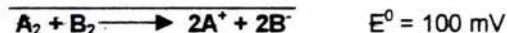


Nota: el valor de 100 es supuesto, solo es con el fin de ejemplificar



Si el valor de ΔG tiene un signo positivo como vimos anteriormente, la reacción corresponde a un proceso que **no** es llevado a cabo de manera espontánea, a dichos procesos electroquímicos se les conoce como celda electrolítica, en donde la principal característica es que para poder efectuarse dicho mecanismo de reacción es forzosamente necesario de inducir un diferencial de potencia que debe ser mayor que el valor de la *fem* de la celda.

Si invertimos el sentido de las reacciones tenemos:



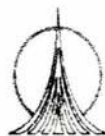
Se observa claramente que ΔG posee signo negativo y la reacción es llevada a cabo de manera espontánea.

Para estos procesos de celdas se les conoce como baterías o celda galvánica y su particularidad es que transforman la energía electroquímica en energía eléctrica.

Examinando a un proceso electroquímico se puede llegar al origen de las diferencias de potencial en un electrodo, así como el potencial cuantificable de una celda.

Se conoce que el cambio de la energía libre de Gibbs está definida como la diferencia que existe entre los potenciales químicos de productos y reactivos, representado por la siguiente expresión.

$$\Delta G = \Sigma \text{ Productos} - \Sigma \text{ Reactivos}$$



POTENCIAL DE EQUILIBRIO

Al hablar de campos de fuerza, se conoce que el trabajo necesario para efectuar el desplazamiento de un cuerpo de un lugar a otro del espacio, bajo el trabajo de un campo (gravitacional, eléctrico, electroquímico, etc.) éste será igual a la diferencia de energía potencial en uno y otro lugar del espacio.

Para el campo eléctrico se tiene que la energía potencial depende inversamente de la distancia radial de alejamiento entre cargas del campo y el cuerpo.

En el caso del campo electroquímico la energía potencial depende de la actividad de las especies químicas sometidas a la acción de un campo eléctrico.

Por lo que se tiene que el potencial del electrodo, es susceptible de variar con la concentración o mejor dicho con respecto a la altura (visto desde un plano x, y) de las especies en solución, de tal manera es posible establecer una relación entre el valor de un potencial de electrodo con la variación en la concentración de especies iónicas involucradas.

Un aspecto importante a considerar son los diagramas de POURBAIX, básicamente estos diagramas son una representación gráfica de los potenciales de equilibrio que se asemejan a diagramas de fases donde es viable ubicar las regiones para la cual las especies químicas pueden intervenir en una reacción de electrodo con respecto a la variación del **pH** que son separadas por líneas de equilibrio.

En la representación de dichos diagramas se observan líneas, en donde las especies que queden hacia abajo de una línea de equilibrio corresponderán a los productos de una reducción y las que queden por encima de la otra línea corresponderán a los productos de oxidación.

Estos diagramas se vuelven más complejos a medida que las especies a representar posean varios estados de oxidación en una escala determinada de **pH**, en la que dichos intervalos deben ser considerados, ya que las líneas del potencial de equilibrio de electrodo va a depender del tipo de especies que estén presentes en el conductor iónico (electrolito), donde también se ve modificado por la existencia de equilibrios de hidrólisis, precipitación, formación de complejos y (o) polimerización.

Para una reacción como la electrólisis del agua en donde ambas reacciones son dependientes de la actividad de los iones H^+ y de la fugacidad del hidrógeno y el oxígeno. En que presentan propiedades oxidantes y reductoras generando dos pares redox.





Los equilibrios electroquímicos son:



La ecuación de Nernst será

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \text{H}^+ / \text{pH}_2$$

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - (82.507 \cdot 298.15 \cdot 2.303 \cdot \ln \text{pH}_2) / (2 \cdot 96487)$$

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - 0.05871$$

$$E = -0.05871 \text{ pH} \dots\dots\dots \text{I}$$

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ cuando el agua tiene un carácter reductor



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 82.507 \cdot 298.15 \cdot 2.303 \cdot \ln \text{pO}_2^{1/2} / (2 \cdot 96487)$$

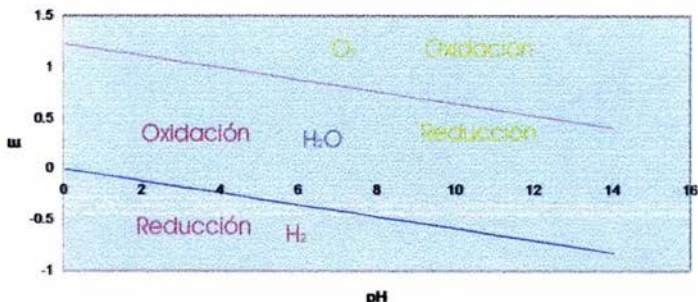
$$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 - 0.05871 \text{ pH} \dots\dots\dots \text{II}$$

Graficando I y II que es el potencial contra el pH se tiene el gráfico 4.0

Dentro de las ventajas que presentan estos diagramas es que se pueden predecir las reacciones entre dos electrodos, pero con la desventaja de que no toman en cuenta los factores cinéticos que pueden intervenir en la reacción.

Gráfico 4.0

DIAGRAMA DE POURBAIX



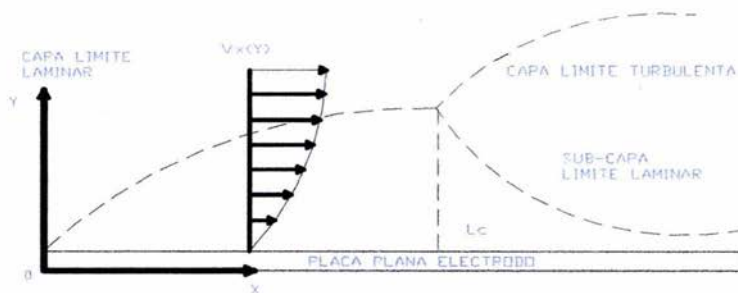


FLUJO EN UNA SUPERFICIE PLANA

Sea una área plana (electrodo) por la cual fluye un líquido a una velocidad uniforme V en la que dicho líquido posee un comportamiento Newtoniano, es decir que cumple con la Ley de Newton, se tiene para la superficie de la placa ($y=0$) ver figura 4.1, donde el líquido se adhiere con una velocidad nula del lado longitudinal V_x la velocidad crece a medida que se aleja de ($y=0$) para finalmente tender a V , a la distancia a la que $V_x(y)$ alcanza a V define el espesor δv en el punto de coordenada X a lo que se reconoce como capa límite viscosa ó límite laminar, en donde predominan las fuerzas de origen viscoso mientras que por arriba de δv predominan las fuerzas de inercia ligadas a la velocidad del flujo en su conjunto, para el espesor $\delta v(x)$ crece con la distancia X , pero a determinado recorrido L_c se produce inestabilidad en la capa límite que deja de ser laminar ver figura 4.2 y la capa límite se vuelve turbulenta ver figura 4.2 con formación de remolinos.

Las capas del líquido se mezclan pero siempre existe una subcapa laminar donde las fuerzas de origen viscoso aun predominan, por lo que entre las capas límite laminar y la capa límite turbulenta se desarrolla una capa límite intermedia o de transición.

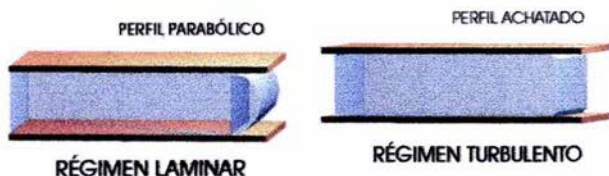
Figura 4.1



Tal suposición podría representar los internos de un reactor electrolítico, en la que un compartimento se asemeja a un canal de longitud L y anchura I con altura h donde $h \ll I$ en que se distribuye el electrolito a una velocidad V en donde la capa límite aumenta en espesor sobre cada placa, hasta que se forma un perfil desarrollado y la distancia a la entrada así definida es la longitud de entrada L_e del perfil de velocidades para un flujo incidente de velocidad V y altura h una vez establecido este perfil adopta la forma parabólica provocada por la unión de las dos capas límites laminares denominándose como régimen laminar y tiene lugar cuando se tiene un valor de 2000 o inferior.



Figura 4.2



Si V alcanza valores más grandes y consecuentemente las capas límites al encontrarse son turbulentas, por tanto el perfil de velocidades se hace uniforme de velocidad media igual a V , pero en lo que respecta a la velocidad local ésta cambia a todo instante de magnitud así como de dirección, se dice entonces que la velocidad local es fluctuante de tal manera que el perfil uniforme de velocidades de este régimen hidrodinámico denominado régimen turbulento, es uniforme con respecto al tiempo y se produce para valores de V superiores a 4000.



TRANSFERENCIA DE CARGA

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo cuando las especies electro activas se encuentran a distancias moleculares de la superficie del electrodo donde es llevado a cabo el intercambio electrónico, si el producto formado es soluble, éste debe desplazarse dentro de la solución a manera que permita que otras especies lleguen a la superficie del electrodo y nuevamente se repita el ciclo de reacción, donde la velocidad del proceso está controlado por el paso más lento, dicho proceso no está excepto de complicarse si existen reacciones químicas homogéneas antes o después del intercambio electrónico o seda una absorción de reactivos o productos.

Las reacciones electroquímicas no son diferentes de las reacciones químicas ordinarias ya que ambas deben satisfacer condiciones termodinámicas y cinéticas, pero las electroquímicas poseen una variable adicional que es el potencial aplicado que puede usarse para superar impedimentos termodinámicos y cinéticos.

Para una celda electroquímica en la cual los electrodos de trabajo están ahogados en una solución desoxigenada en el cual las especies electro activas **O** y **R** contienen bajas concentraciones y una alta concentración de una sal la cual proporcionara conductividad iónica, en donde dichos electrodos están conectados a un reóstato el cual permite aumentar o disminuir el potencial.

Cuando en la solución existe equilibrio, es decir no existe un flujo de corriente entre los electrodos, las concentraciones de **O** y **R** permanecen sin cambios, pero aunque no exista corriente neta se lleva acabo un equilibrio dinámico en la superficie de ambos electrodos donde la reacción $O + ne^- \rightleftharpoons R$ es reversible y de igual velocidad.

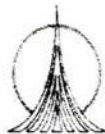
Cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio una de las reacciones será favorecida ya que en el electrodo de trabajo puede llevarse una reducción como la oxidación de una especie si se impone el potencial adecuado.

Así cuando no hay flujo de corriente el potencial entre los electrodos es el potencial de equilibrio E_e representado por la ecuación de Nernst².

$$E_e = E^0 + 2.3RT/nF \cdot \log C_O/C_R$$

En la que C_O y C_R son las concentraciones, o mejor dicho en función de sus actividades de **O** y **R** en la superficie del electrodo de trabajo y E^0 es el potencial de equilibrio cuando $C_O/C_R = 1$.

² Físico Alemán nacido en Briesen (1864-1941) recibió el premio Nóbel en 1920 por sus trabajos en termodinámica química, considerado como uno de los fundadores de la fisicoquímica



A la reacción $O + ne^- \rightarrow R$ cuando la corriente total es cero, el equilibrio dinámico en el electrodo significara que la reducción de **O** a **R** y la oxidación de **R** a **O** ocurre a la misma velocidad en el mismo electrodo, es decir la corriente de reducción i_{RED} es igual pero de signo contrario a la corriente de oxidación i_{OX} .

$$Sí \quad i = i_{RED} + i_{OX}$$

Donde la densidad de corriente $J = i/A$.

Para J_0 conocida como la densidad de corriente de intercambio y que representa la medida de la cantidad de transferencia electrónica que es llevada a cabo en el equilibrio.

Esta magnitud es un parámetro cinético importante que es característico de un par óxido reductor.

Para un potencial positivo **E** al electrodo de trabajo respecto al potencial de equilibrio E^0_e se tiene:

$$E > E^0_e + 2.3 RT/nF \cdot \log Co/C_R$$

Para la relación Co/C_R aumentará y una corriente anódica fluirá debido a la oxidación de **R** a **O**.

Por otra parte, si se aplica un potencial negativo al potencial de equilibrio **E** se tiene:

$$E < E^0_e + 2.3 RT/nF \cdot \log Co/C_R$$

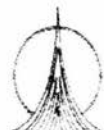
Co/C_R disminuirá y una corriente catódica fluirá debido a la reducción de **O** a **R**.

De esta manera podemos decir que la velocidad de reacción de la corriente es proporcional a la concentración del reactivo en el lugar donde la reacción se esta llevando a cabo, es decir en la superficie del electrodo.

Así la velocidad de reacción es $K(c)x = 0$ donde **k** es la constante de velocidad y **c** la concentración de la especie electro activa.

Al multiplicar $K(c)x = 0$ por **n F** obtenemos la velocidad como una densidad de corriente, esta velocidad tiene unidades de $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Es decir que la velocidad de reacción está determinada por ΔG necesario para formar el complejo activado.



La constante queda definida por $K = A \exp(-\Delta G/RT)$

Donde **A** es la frecuencia del complejo activado; por tanto la energía de activación esta relacionada con el arreglo de los ligandos o moléculas del solvente alrededor del átomo central.

Decimos que los factores que influyen en la constante de velocidad son:

La geometría de **O** y **R**, el número de coordinación, la ruptura de enlaces, la velocidad de sustitución de ligandos.

Cuando el complejo activado tiene una estructura molecular intermedia entre **O** y **R** sean dichas estructuras similares la velocidad de reacción se ve favorecida, por otro lado cuando las reacciones implican cambios o sustitución de ligandos la reacción es lenta.



TRANSPORTE DE MASA

Una parte esencial de los procesos electroquímicos lo constituye el movimiento de las especies electroactivas en el electrodo, el movimiento y transporte de masa es especialmente importante cuando la concentración de las especies electroactivas es baja, y se necesita una alta conversión del reactivo en la cercanía o en la superficie del electrodo existente, por lo que existen tres contribuciones al transporte de masa.

Difusión: Es el movimiento de las especies debido al gradiente de concentración dC/dx como la conversión de **O** a **R** en la capa cercana a la superficie del electrodo.

Si en la solución electrolítica la difusión es la única forma de transporte de masa que se lleva a cabo bajo la acción de movimientos a escala molecular, esta obedece a la primera ley de FICK³, para el transporte molecular estacionario, que dice que el flujo de cualquier especie *i* a través de un plan perpendicular al electrodo está dado por:

$$N_A = -D_A dC_{A(x)}/dx$$

Es decir que N_A es proporcional al gradiente del perfil de concentraciones C_A

Esto significa que la difusión actúa en el sentido de la homogenización de la concentración

De manera general existe un gradiente de concentración que tiene lugar en las tres direcciones ortogonales en el espacio, así la densidad de flujo, de **A** está dada por un vector.

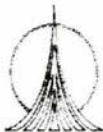
El signo negativo de la expresión significa que la difusión tiene lugar desde regiones de concentración alta hacia regiones de baja concentración.

Donde D_i es el coeficiente de difusión molecular o difusividad de materia expresado en $m^2 s^{-1}$ para la especie *i* transportado en el medio, considerando que este coeficiente depende de la temperatura.

A manera de simplificación asumiremos que la difusión se lleva a cabo en una sola dimensión, para una reacción del tipo $O + ne^- \rightarrow R$ el balance puede expresarse de la siguiente manera.

$$J = -n F D_O(dC_O/dx)$$

³ A. Fick (1855)



Convección: Es el movimiento de las especies químicas originado por una diferencia de velocidades.

Existen diferentes tipos de convección, una de ellas es la convección forzada y ésta se da cuando se induce el movimiento del electrodo o del electrolito mediante bombeo, agitación o aspiración, en general por todo medio que implique un aporte de energía mecánica al sistema.

Por otro lado la convección libre o natural es causado cuando el movimiento del electrolito se da por diferencias en la masa por unidad de volumen, o sea por diferencias de densidad debidos a cambios químicos o cambios locales de temperatura entre dos puntos del sistema.

Estas dos situaciones pueden encontrarse de manera combinada conociéndoseles como convección mixta.

Migración: Es el traslado de las especies químicas originado por un gradiente de potencial que existe entre ánodo y cátodo, se da cuando se presenta una alta concentración de iones inertes en el electrolito soporte, un aspecto relevante es que este tipo de transporte no posee una contribución importante al transporte de especies electroactivas.

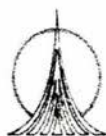
Otro aspecto a considerar es el fenómeno difusión convección que existe en los sistemas electroquímicos los cuales originan perfiles de concentración sumamente complicados.

Pero con la ayuda del modelo de capa de difusión de NERNST, este proporciona una buena aproximación, en este modelo se considera que la capa del electrolito cercanos al electrodo, pueden dividirse en dos zonas, una que es la capa cerca del electrodo donde la difusión es la única forma de transporte de masa y fuera de esta capa el transporte es principalmente por convección.

Es justo hacer notar que la demarcación entre el transporte de masa por convección y difusión no existe y lo que básicamente sucede es que se lleva a cabo un cambio gradual en el transporte donde la convección es más importante a medida que nos alejamos al electrodo.

Para un sistema queda establecido (por difusión, convección y migración) hacia o desde un electrodo que forma parte de un reactor electroquímico.

Para el vector de densidad de flujo \mathbf{A} se tiene \mathbf{N}_A , pero si solamente se expresa la componente N_A en la dirección normal al electrodo por ser la única de interés se tiene la siguiente expresión:



$$N_A = [- (D_A + D_A^t) dC_A/dx] + [C_A V_x] - [D_A C_A Z_A / RT * F d\phi_{s(x)}/dx]$$

Difusión

Convección

Migración

La densidad de flujo correspondiente a la difusión que es la resultante de un gradiente de potencial químico o gradiente de concentración dC_A/dx entre dos puntos.

En donde se lleva a cabo un transporte molecular D_A característico de A y de las propiedades del medio en que se difunde, y un transporte turbulento D_A^t que corresponde a una difusión de remolinos en medios agitados, pero en el electrodo la acción de los remolinos es mínima comparada con las fuerzas de viscosidad molécula, de tal forma que en las zonas vecinas al electrodo predominan las fuerzas de difusión molecular.

Para el término convectivo ($C_A \cdot V$) es caracterizado por la concentración local de A en el vector velocidad ya sea forzado o no el electrolito en el espacio interelectrónico.

Finalmente para el término migración asociado con la conducción iónica del ión A en el campo eléctrico existente en el espacio interelectrónico, donde $C_A(x)$ corresponde a la concentración local, Z_A es la valencia, el potencial eléctrico local en el electrolito es $\phi_{s(x)}$ y su gradiente es $d\phi_{s(x)}/dx$ y el término $Z_A F d\phi_{s(x)}/dx$ cuantifica el gradiente de la energía adquirida por el ión A bajo el efecto del campo eléctrico y F que está dado en FARADAY.



LEY DE NEWTON

Uno de los fluidos Newtonianos más comúnmente encontrados en condiciones estándar es el agua, por tanto si verificamos que las soluciones electrolíticas asuman esta ley básicamente obedecen a la siguiente expresión.

$$T_{xy} = -\mu d(\rho V_x) / \rho dy$$

En el que μ representa la viscosidad dinámica expresada en Newtons m^2 , para la relación μ / ρ representa la viscosidad cinemática ν expresada en $m^2 s^{-1}$ y ρ es la densidad.

Donde T_{xy} se denomina esfuerzo o tensión viscosa, también densidad de flujo de cantidad de movimiento, esta fuerza de rozamiento que actúa sobre unidad de área del plano en dirección x que posee cierta tendencia a arrastrar en el sentido del flujo.

Para las especies químicas que se encuentran situadas en la capa por encima de este plano que bien puede ser un electrodo, entonces la tensión de rozamiento recibe el nombre de tensión parietal de rozamiento.



TRANSPORTE MIXTO

Es de mencionar que en los sistemas reales intervienen un sin número de variables y parámetros a considerar en el que la especie química se desplaza de un punto a otro por la superficie del electrodo en donde es llevada a cabo la reacción electroquímica



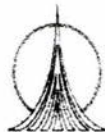
Donde la velocidad de la reacción total dependerá del paso más lento.

Existen básicamente tres regiones para el transporte de masa y carga la primera es la región controlada por la transferencia electrónica y podría decirse que esta es una zona de activación en la que la reacción es llevada a cabo por una barrera de energía de activación en la superficie del electrodo.

La segunda se le conoce como región mixta, ésta se encuentra caracterizada cuando la reacción es parcialmente controlada por la transferencia de carga y por el transporte de masa.

Por último la región controlada por la transferencia de masa donde la densidad de corriente es independiente del potencial, pero dependiente de las condiciones de flujo.

Cabe mencionar que el transporte de iones **A** será influenciado en su transporte al electrodo donde existirán gradientes de temperatura y velocidad en que el campo de velocidades de flujo del electrolito juega un papel determinante en que para una distribución de velocidades dadas pudiera ser el único gradiente a influenciar el perfil de concentración **C_A**.



BALANCES DE MASA

Si consideramos un sistema electroquímico en régimen permanente, donde la variable del tiempo no interviene, con un volumen V donde el balance microscópico de materia consiste en aplicar el principio de la conservación de la materia.

Para el Ion A se puede escribir:

[caudal de iones que entran] + [caudal de iones que aparecen o desaparecen por reacción] = [caudales de iones que salen]

$$QvC_{AE} [\text{ion s}^{-1}] + [\text{término de producción}] = QvC_{AS} [\text{ion s}^{-1}]$$

La cantidad de iones que aparecen o desaparecen como consecuencia de una reacción en un Volumen, es igual a la relación $I / (Vc F)$ que es la intensidad de corriente de electrolisis I y la cantidad de electricidad necesaria para transformar un equivalente químico de sustancia, F es un faradio = 96487 Colombios.

Para el caso en que el componente A es el que desaparece, el caudal de producción poseerá un signo negativo.

Si por otro lado, el componente A aparece o desaparece por acoplamiento simultaneo de una reacción, se deberá considerar tal situación y escribir el caudal adicional en el término de producción del balance.

El balance para el componente A sería el siguiente.:

$$Qv(C_{AE} - C_{AS}) = I/Vc \cdot F \cdot R_F$$

Donde R_F es el rendimiento Faradayco de la reacción, es decir la fracción de corriente eléctrica I utilizada para lograr la transformación de un reactivo A a un producto B , dicho rendimiento toma valores de ($0 \leq R_F \leq 1$).



BALANCE DE ENERGÍA

Se tiene para una solución electrolítica que la energía global de la unidad de masa de un fluido que se desplaza a una velocidad V dada, y ésta se encuentra localizada a una distancia Z del nivel de referencia.

Tenemos la conjunción de los siguientes terminos:

- Energía interna
- Energía cinética
- Energía potencial

La energía interna U es una medida macroscópica de las energías subatómicas, atómicas y moleculares, pero como no existen instrumentos capaces de medir la energía interna directamente, esta debe calcularse a partir de ciertas variables como la presión, el volumen, la temperatura y la composición.

La energía cinética es la energía que un sistema posee en virtud de su velocidad relativa respecto al entorno que se encuentra en reposo, esta se calcula a partir de la expresión:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

Para el caso de la energía potencial es la energía que un sistema posee debido a la fuerza que un campo gravitacional o electromagnético ejerce sobre el, respecto a una superficie de referencia.

Para el caso de un campo gravitacional la energía potencial se puede calcular como:

$$E_p = mgz.$$

Donde el principio de la conservación de la energía aplicado a un volumen en el que se tiene un sistema abierto, con entrada y salida de materia, a régimen permanente.

Establece que la variación macroscópica de energía global del sistema se debe a la cantidad de energía que la unidad de masa entrega o recibe desde o hacia el medio exterior, por tanto para el balance macroscópico se tiene:

$$\Delta [U + V^2 / 2 + g z] = W$$

Para el balance de energía mecánica, se toma en cuenta solamente las expresiones de energía mecánica como la cinética, potencial y presión, que relacionan el ΔP que sufre la solución electrolítica entre los puntos P_1 y P_2 , en las secciones 1 y 2 del fluido.



El aporte de energía por una bomba, y agitación del medio, considerando pérdidas por rozamiento, se tiene que para una solución electrolítica con densidad constante.

La expresión queda.

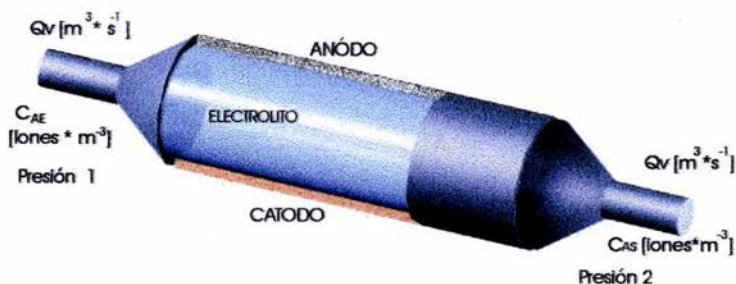
$$1/\rho \Delta(P) + \Delta(V^2/2) + g \Delta(Z) = W_F + W_M$$

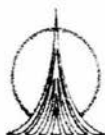
Donde el primer miembro de la expresión es la entrada menos la salida de la energía mecánica de la unidad de masa del electrolito entre las secciones 1 y 2 del circuito hidráulico.

En la que P_1 y P_2 es la presión estática del fluido, el segundo miembro es la suma de la pérdida por rozamiento por unidad de masa W_F , y W_M es la energía mecánica aportada o retirada por una bomba.

Un aspecto importante es la correcta aplicación del balance de energía donde el diseñador del reactor electroquímico deberá buscar la configuración adecuada, teniendo en cuenta la geometría, el volumen y las condiciones de circulación del electrolito, así como el cálculo de la potencia suministrada por la bomba, teniendo cuidado de no obtener ΔP muy elevados, ver figura 4.3

Figura 4.3





CONSIDERACIONES PARA UN REACTOR ELECTROQUÍMICO

Un aspecto importante a considerar en el funcionamiento del reactor electroquímico es el comportamiento hidrodinámico, así como también el tipo de reacción anódica o catódica y otros parámetros, entre los cuales se encuentran los siguientes:

- El tipo de funcionamiento, según la variación de la concentración de reactivos en función del tiempo.
- La productividad específica o espacio tiempo-volumen.
- El transporte de los iones en la solución y los fenómenos de transferencia de carga y masa debidos a la reacción sobre la superficie del electrodo.
- Tasa de conversión.
- Selectividad.
- Intercambios térmicos.
- Rendimiento Faradayco.
- Potencial eléctrico de los electrodos.
- Caída Óhmica consecuencia de las resistencias existentes en el reactor.
- Tensión global de la celda.
- Distribución de potencial y densidad de la corriente sobre los electrodos.
- Tipo de configuración eléctrica de los electrodos.

Para poder entender mas claramente los conceptos básicos para el diseño de un reactor electroquímico es necesario tener presentes los siguientes conceptos:

1. Tasa de Conversión.
2. Eficiencia de Corriente
3. Rendimiento Faradayco
4. Rendimiento Global
5. Rendimiento Instantáneo
6. Rendimiento Operacional
7. Selectividad Global
8. Voltaje de Celda
9. Energía Consumida
10. Área Activa del Electrodo
11. Coeficiente de Transferencia de Masa
12. Espacio Tiempo
13. Rendimiento Espacio-Tiempo



1. **Tasa de conversión:** Es la fracción del reactivo que se ha transformado en un tiempo t , este queda expresado como:

$$X_r = [m(0) - m(t)] / m(0) = 1 - m(t)/m(0)$$

Donde:

$m(0)$ es la concentración del reactivo al inicio del proceso

$m(t)$ es la concentración del reactivo después de un tiempo t del proceso.

2. **Eficiencia de corriente:** La reacción electroquímica es un proceso de superficie por lo que es conveniente expresar su velocidad por unidad de área A .

$$dm/A dt = I / (A n F)$$

Donde:

n es el número de electrones que intervienen en el proceso.

F es la constante de Faraday

A es el área

También es conveniente calcular un parámetro que indique la proporción de la corriente utilizada en la obtención del producto deseado, ya que existen reacciones secundarias que consumen parte de la corriente que pasa por el electrodo, de tal manera que la eficiencia de la corriente se calcula como:

$$f = Q / Q \text{ total}$$

Donde:

Q es la carga necesaria para el producto deseado.

$Q \text{ total}$ es la carga total

También es posible expresarla como:

$$f = I / I \text{ total}$$

3. **Rendimiento Faradayco:** Este parámetro es calculado bajo la suposición teórica de que toda la corriente que pasó por el electrodo en un periodo de tiempo se utilizó para cambiar la concentración del reactivo principal, este queda representado por:

$$R_f = \Delta m \text{ real} / \Delta m \text{ teórico}$$



4. **Rendimiento global:** Es el valor que representa la cantidad deseada de un producto obtenida por unidad de masa de reactivo consumido tomando en cuenta la estequiometría de la reacción.

$$\theta_p = n_r m_p / n_p [m(0) - m(t)]$$

En la que

n_r es el coeficiente estequiométrico del reactivo.

n_p es el coeficiente estequiométrico del producto.

5. **Rendimiento instantáneo:** Este valor como su nombre lo indica representa el producto obtenido en cualquier momento, el cual se calcula de la siguiente manera:

$$\theta_i = n_r d m_p / n_p d m_r$$

6. **Rendimiento operacional:** En caso de que el reactivo no transformado pueda recircularse, donde el rendimiento se basa en la cantidad de reactivo en el circuito de la solución, el rendimiento operacional está relacionado con el rendimiento del proceso por medio de la siguiente expresión:

$$\theta_o = \theta_p (1 - X_r)$$

7. **Selectividad global:** Describe la formación relativa del producto principal con respecto a otros, donde una buena selectividad da como resultado, un producto más "puro", este se calcula mediante la siguiente expresión:

$$S_p = (m_p / n_p) / \sum m_{pi} / n_{pi}$$

8. **Voltaje de celda:** Para que un reactor electroquímico pueda funcionar es necesario que opere lejos del equilibrio, en la que el voltaje de dicho reactor es una cantidad complicada que comprende varios términos a considerar como son: la diferencia de potencial en el cátodo y en el ánodo, la caída óhmica del reactor IR_{react} y circuito eléctrico IR_{circ} .

El cual se expresa:

$$E_{celda} = E_c - E_a - IR_{react} - IR_{circ} - \eta_{el} - \eta_a$$

Donde los sobre potenciales η pueden tener dos contribuciones del transporte de carga o de masa, en que se recomienda utilizar electrodos que catalicen la reacción o utilizar condiciones que favorezcan el transporte de masa para minimizar este valor, el hecho de solo considerar las dos contribuciones, no significa que no existan otros sobre potenciales a vencer como:



- η_{Ω} sobre potencial óhmico
- η_{ac} sobre potencial de activación
- η_{conc} sobre potencial de concentración
- η químico sobre potencial químico

9. **Energía consumida:** Si consideramos que $E_{celda} = IR_{total}$ donde R_{total} es la suma de todas las resistencias, entonces la energía consumida está dada por:

$$W_{celda} = IE_{celda} = I^2 R_{total}$$

La energía consumida puede expresarse por:

$$J \text{ mol}^{-1} \text{ Es mol} = W_{celda} / m = -n F E_{celda} / J$$

$$J \text{ Kg}^{-1} \text{ Es masa} = W_{celda} / m = -n F E_{celda} / M J$$

$$J \text{ m}^{-3} \text{ Es volumen} = W_{celda} / m = -n F E_{celda} / V m J$$

Donde la energía consumida para la electrólisis depende del voltaje de la celda y la eficiencia de la corriente.

10. **Área activa del electrodo:** Uno de los propósitos del diseño de reactores electroquímicos es el poder obtener una gran área para que se efectúe la reacción, en estos procesos la velocidad de reacción es directamente proporcional al área activa del electrodo con una densidad de corriente constante, de tal manera tenemos el área del electrodo A por unidad de volumen del reactor V_R .

$$A_s = A / V_R$$

Considerando el volumen del electrodo V_E

$$A_E = A / V_E$$

Donde es sumamente importante la distribución de potencial y de corrientes, puesto que es primordial garantizar una velocidad de reacción uniforme.

11. **Coefficiente de transferencia de masa:** Se tiene que para una reacción en condiciones de difusión convectiva, el coeficiente de transferencia de masa K_m está definido como:

$$K_m = I_L / n F A_E C$$



Un aspecto importante es el hecho de que el coeficiente de transferencia de masa aparece acompañado del área del electrodo A_E , por lo que es útil reportar coeficientes de transporte de masa multiplicados por el área específica activa.

12. **Espacio tiempo:** Es la relación del volumen del reactor con respecto a la velocidad de flujo volumétrico Q_v , la cual se expresa de la siguiente manera.

$$T_{st} = V_R / Q_v$$

Si se toma a V_R como la capacidad volumétrica del reactor T_{st} es equivalente al tiempo de residencia.

13. **Rendimiento espacio – tiempo,** ρ_{st} es la masa del producto por unidad de tiempo que se puede tener en un reactor unitario de volumen V_R , para los reactores en flujo continuo, en este caso para un flujo pistón se tiene:

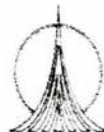
$$\rho_{st} = K_m A_s M [C_E - C_s] / \ln [C_E / C_s]$$

Donde:

C_E es la concentración de entrada

C_s es la concentración de salida

M es la masa molar



REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Si bien existen muchos tipos de reactores, es importante hacer notar que los reactores químicos difieren de los reactores electroquímicos, en que estos últimos resultan mucho más complejos, dado que la macro cinética resulta afectada no solo por la micro cinética (transferencia de carga y control difusional), sino que también por el control eléctrico.

Por tal motivo es recomendable poder crear modelos matemáticos que estimen de manera aproximada el comportamiento del reactor en diferentes condiciones de trabajo, por otro lado el modelado de dicho proceso es una tarea difícil, ya que es necesario buscar el mejor diseño desde el punto de vista del mejor funcionamiento en general, para posteriormente proponer el arreglo de expresiones matemáticas que describan el sistema.

Las configuraciones de reactores idealizados son:

Reactor de mezcla perfecta: Este tipo de reactor se caracteriza por presentar una concentración C_A uniforme en todo el volumen, éste puede funcionar a régimen no estacionario, o sea su rendimiento es función del tiempo, cuando el caudal volumétrico de entrada y salida son iguales, donde la concentración C_A a la salida es igual a la concentración uniforme existente dentro del reactor, exceptuando las zonas cercanas a los electrodos.

El tiempo en que los elementos del flujo permanecen en el interior de este reactor pueden tomar cualquier valor, ya que una partícula puede salir inmediatamente después que entro, o dar vueltas sin poder salir, de tal manera que se toma un valor promedio.

Si consideramos a nuestro reactor figura 4.4 la reacción de interés es llevada a cabo en la parte catódica, los diferentes términos del balance global del componente A para un caudal Q_v y una concentración C_{EA} de iones A.

Caudal

$$Q_v \cdot C_{EA} = Q_v \cdot C_{EA}$$

$$[m^3 \cdot s^{-1}] [iones \cdot m^{-3}] [iones \cdot s^{-1}]$$

la expresión

Reactivo que entra = Reactivo que sale – Reactivo transformado

$$Q_v \cdot C_{EA} = Q_v \cdot C_{SA} - I \cdot t / n \cdot F$$

CAPÍTULO

V

PROPUESTA DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES



Como la cantidad de la especie transformada bajo un régimen de difusión molecular se expresa como $Km A_E C_{SA}$ la relación queda:

$$C_{SA} / C_{EA} = [1 + (Km \cdot A_E / Qv)]^{-1}$$

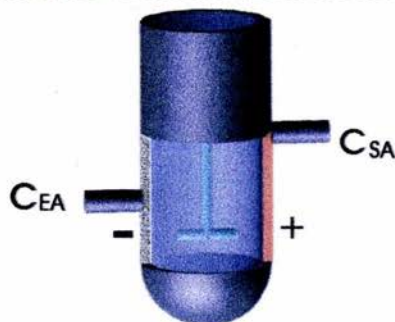
Para la tasa de conversión queda a través de compartimientos en que A_E es el área del electrodo

$$X_R = [(Km \cdot A_E / Qv) / (1 + (Km \cdot A_E / Qv))]$$

De esta manera inferimos que la superficie necesaria para realizar la transformación del flujo Qv de C_{EA} a C_{SA} corresponde a A_E , si por otro lado A_E es conocida, entonces la intensidad de corriente límite se puede calcular siempre y cuando se tenga un valor del coeficiente de transferencia de masa Km .

Figura 4.4

Reactor de mezcla perfecta ideal



Reactor flujo pistón, figura 4.5 se tiene para el balance de materia del componente A una diferencia de espesor dx situado en la distancia x y la distancia $x + dx$, en términos de caudal ion

$$Q_V \cdot C_A(x) = Q_V [C_A(x) - dC_A(x) \cdot dx / dx] + (Km \cdot l \cdot dx C_A(x))$$

Entra = sale + se transforma

Suponiendo que es válido hacer un promedio del coeficiente de transferencia de masa la expresión queda:

$$dC_A(x) / C_A(x) = - Km \cdot l \cdot dx / C_V$$



la integración nos lleva a:

$$C_A(x) = C_{EA} \cdot \exp(-K_m \cdot l \cdot x / Q_V)$$

Para la tasa de conversión

$$X_R = 1 - \exp(-K_m \cdot A_E / Q_V)$$

Si se comparan las tasa de conversión X_R obtenidas se observa que el reactor de flujo pistón ofrece mejores resultados que el reactor de mezcla perfecta, pero la realidad se encuentra entre los dos casos idealizados.

Al analizar las expresiones podemos observar que la tasa de conversión tiene dos maneras de aumentar, una con mayores áreas de electrodo y otra es aumentar el coeficiente de transferencia de masa.

Figura 4.5





CORRIENTE DE RECIRCULACIÓN

Se considera que existirá una fracción de flujo de salida que se recirculara hacia el reactor C_{EA} , la concentración real de la especie a que entra al reactor.

Se tiene entonces que para el reactor la expresión del balance global de materia sería.

$$C_{EA} = QV \cdot C_{EA} + f \cdot QV \cdot C_{SA} / QV \cdot (1 + f) = C_{EA} + f \cdot C_{SA} / (1 + f)$$

Para el caso de un flujo pistón

$$C_{SA} / C_{EA} = [(1 + f) \exp [Km \cdot A_E / QV \cdot (1 + f)] - f]^{-1}$$

ELECTRODOS COMO CATALIZADORES

Cuando son llevadas a cabo reacciones químicas en superficies llamadas comúnmente reacciones heterogéneas, en estas se observa una gran dependencia entre la velocidad y la naturaleza de la superficie de que se trate, para algunas la velocidad puede ser sumamente pequeña, en cambio para otras comúnmente metales la velocidad es grande, en dichas superficies se dice que catalizan la reacción, es decir que se efectúan más rápido de lo que se producirían sin su presencia.

Los conductores son la fuente de electrones durante las reacciones en las que existe una gran dependencia entre la velocidad de reacción y la superficie del electrodo.

Los electrodos se clasifican por el tipo de polarización en la que trabajan, tabla 4.0 esta muestra las reacciones más comunes, el tipo de electrólito, los materiales.

Tabla 4.0

| ELECTRODO | REACCIÓN | ELECTROLITO | MATERIAL DEL ELECTRODO |
|-----------|------------------------|-----------------------|--|
| Cátodo | Evolución de hidrogeno | Neutro o Básico | Acero al carbón, inoxidable, Niquel |
| | | Ácido o Básico | Aleaciones de Ni-Mo, Ni-Acero |
| | Reducción de O2 | Ácido o Básico | Platino disperso en fibras porosas de carbón |
| | Otras reacciones | Varios | Pb, carbón en partículas, óxidos de silicio |
| Anodo | Evolución de O2 | Ácido, Básico, Neutro | Pt-Ti, PbO2, Ni, Co, Acero, Acero inoxidable |
| | Evolución de cloro | Neutro, Ácido | Ti-RuO2, carbones |

Un aspecto relevante es la geometría que posea el electrodo, así como la búsqueda del área activa en la que se han propuesto la utilización de electrodos tridimensionales con áreas específicas grandes, lo que nos lleva a la utilización de materiales porosos.



No por esto los electrodos bidimensionales han dejado de ser prácticos, estos siguen manteniendo su lugar, ya que existen procesos en que se requiere este tipo de electrodos, tal es el caso de la electro-refinación.

Es de mencionar el gran interés que se tiene por los electrodos porosos percolados (E.P.P), en la que estos suelen ser utilizados cuando se tienen soluciones diluidas, y por tanto poder suministrar bajas densidades de corriente, dado que la densidad de corriente límite o densidad de corriente máxima admisible es proporcional a la concentración de tal manera que los electrodos porosos percolados permiten una:

- Alta productividad por unidad de volumen, ya que este es un parámetro que relaciona la productividad / inversión.
- Mejora la eficiencia, dado que aumenta notablemente el área y además puede actuar como promotor de turbulencia del electrolito que fluye entre los espacios libres, dando así valores de K_m altos.
- Cuantificar el espesor del compartimiento de la celda y como consecuencia sus costos.

A los electrodos también podemos clasificarlos con respecto al tipo de configuración que existe en la celda, esta se da cuando existen más de dos electrodos, estas son:

- Configuración monopolar, es aquella que en cada electrodo tiene su propia alimentación eléctrica la cual va a requerir bajos voltajes y altas corrientes, figura 4.6
- Configuración bipolar, se presenta cuando los electrodos terminales están conectados al circuito eléctrico, que por el contrario al monopolar, utiliza altos voltajes y bajas corrientes figura 4.7

Figura 4.6

Configuración monopolar de electrodos

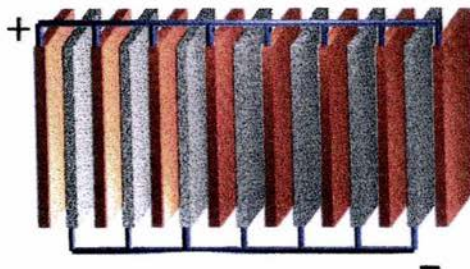
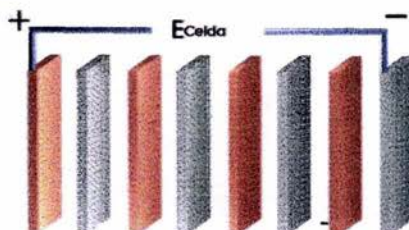




Figura 4.7

Configuración bipolar de electrodos



Otro aspecto importante por mencionar es la configuración de acuerdo con el sentido del campo eléctrico y del flujo de la solución.

Electrodos de flujo paralelo también conocidos como "flow-through" en que la dirección general de flujo del electrolito y la de la corriente eléctrica son paralelas, éste arreglo es poco compatible con el tratamiento de grandes caudales, es sumamente útil para pruebas de laboratorio en donde se corroboran los modelos teóricos sobre nuevos materiales.

Electrodo tipo cruzado también conocido como "flow-by" en este la dirección general del flujo del electrolito es perpendicular a las de las líneas de corriente eléctrica, éste arreglo es más compatible con el tratamiento de grandes caudales.

En cuanto a materiales de construcción de electrodos existe una variedad de nuevos materiales, así como texturas que permanentemente han mejorado brindando mayores eficiencias, tal es el caso de las nuevas configuraciones como electrodo poroso de configuración paralela "flow-through-porous-electrode" o el electrodo poroso de configuración cruzada "flow-by-porous-electrode".

Esto nos lleva a observar los grandes esfuerzos de investigación y aplicación en lo que respecta a electrodos, de esta manera tenemos los granulares, los de telas metálicas, metales desplegados, "espumas metálicas", carbono vitreo reticulado (R.V.C), fieltros de fibras metálicas, estos últimos considerados como secundarios frente a las tres categorías (electrodos granulares, metal desplegado y metal reticulado).



SISTEMA PROPUESTO PARA EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES

El desarrollo de este sistema parte de la técnica electroquímica como un método alternativo de tratamiento de aguas residuales.

La función principal del sistema, es el tratamiento de aguas residuales provenientes de zonas urbanas o industriales, el tipo de proceso sugerido es conocido como tratamiento electroquímico, el cual se prevé que opere únicamente con energía eléctrica y en caso de faltar el suministro eléctrico, este no operara, uno de los aspectos que vale la pena mencionar son los posibles aumentos de su capacidad, hasta en un 20 % de su capacidad normal, ya que el sistema por su naturaleza misma permitirá el intercambio de electrodos, y mediante ligeras modificaciones a las condiciones de operación, le permitirán tener una gran flexibilidad.

La alimentación de las aguas a tratar se toma de una composición típica de aguas residuales municipales en que los valores están expresados en mg/l, excepto los sólidos sedimentables, ver tabla 5.0

Tabla 5.0

| COMPOSICIÓN TÍPICA DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES | | | |
|--|------|-------|------|
| Constituyente | Alta | Media | Baja |
| Sólidos totales (ST) | 1200 | 720 | 350 |
| Disueltos totales (SDT) | 850 | 500 | 250 |
| Fijos | 525 | 300 | 145 |
| Volátiles | 325 | 200 | 105 |
| Suspendidos totales | 350 | 220 | 100 |
| Fijos | 75 | 55 | 20 |
| Volátiles | 275 | 165 | 80 |
| Sólidos sedimentables | 20 | 10 | 5 |
| DBOs | 400 | 220 | 110 |
| COT | 290 | 160 | 80 |
| DQO | 1000 | 500 | 250 |
| Nitrógeno total | 85 | 40 | 20 |
| Nitrógeno orgánico | 35 | 15 | 8 |
| Nitrógeno amoniacal libre | 50 | 25 | 12 |
| Fósforo total | 15 | 8 | 4 |
| Fósforo orgánico | 5 | 3 | 1 |
| Fósforo inorgánico | 10 | 5 | 3 |
| Cloruros | 100 | 50 | 30 |
| Alcalinidad | 200 | 100 | 50 |
| Grasas y aceites | 150 | 100 | 50 |



De lo cual se espera obtener agua que pueda ser reutilizada conforme a la normatividad NOM-003-SEMARNAT-1997. ver tabla 5.1

Tabla 5.1 ^h

| TIPO DE REUSO | LÍMITES | MÁXIMOS | PERMISIBLES | DE CONTAMINANTES | |
|---|-------------------------------|--------------------------|---------------------|------------------|----------|
| | PROMEDIO MENSUAL | | | | |
| | Coliformes Fecales NMP/100 ml | Huevos de Helminto (h/l) | Grasas y Aceites ml | DBO5 mg/l | SST mg/l |
| SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO DIRECTO | 240 | 1 | 15 | 20 | 20 |
| SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL | 1000 | 5 | 15 | 30 | 30 |

Con lo que respecta al tratamiento de residuos generados durante el proceso, que básicamente son lodos, éstos no están contemplados en la propuesta de tratamiento de aguas residuales; ya que darían origen a otro nuevo tema.

El sistema parte de un abastecimiento de flujo constante de agua residual, en que los reactores electroquímicos operan de manera continua, en circuito abierto, donde la densidad de corriente operatoria será inferior a la densidad de corriente límite, evaluada para las condiciones hidrodinámicas del sistema, donde el rendimiento electroquímico de la transformación, la selectividad y la cinética de reacción, son valores que se deben evaluar para cada tipo de agua que se pretenda tratar.

Asimismo es considerado el caudal de agua a tratar, para una capacidad normal de 10 litros por minuto, como también la temperatura promedio, el pH típico de las aguas residuales, las concentraciones de DQO y de DBO son las mostradas en la tabla 5.0.

Para este sistema no se considera un desgaste sustancial de los materiales utilizados como los electrodos (ánodo y cátodo).

También se proponen materiales para los reactores y electrodos, así como para su construcción de manera general.

Todas estas condiciones desde un punto de vista idealizadas, nos servirán para poder esbozar el funcionamiento final del sistema .

^h NOM-003-SEMARNAT-1997



En este sistema, se trata de direccionar las reacciones óxido reducción para poder cumplir con el tratamiento de agua residual de manera más eficiente.

Esta compuesto básicamente por tres módulos (módulo de acondicionamiento, módulo de tratamiento y módulo de acondicionamiento final), lo que le permitirá tener una mayor flexibilidad.

Módulo de acondicionamiento

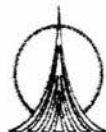
- Tanque de almacenamiento de agua a tratar **FB-01**
- Bomba para hidrociclones **GA-01**
- Hidrociclones **FC-01**
- Trampa de grasas y aceites **HA-01**
- Mezclador de corrientes **M-01**

Módulo de tratamiento

- Bomba del reactor electroquímico **GA-02**
- Reactor electroquímico "flow-by- sphere" **DC-01**
- Reactor de electrocoagulación "flow-through-plaque" **DC-02**
- Divisor de corriente **D-01**
- Fuentes de poder y tomas de corriente **PW-01**

Módulo de acondicionamiento final

- Bomba de filtro **GA-03**
- Batería de filtrado **FG-01**
- Luz ultravioleta **PA-01**
- Tanque de almacenamiento de agua tratada **FE-01**
- Tablero de control **CT-01**



DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

El agua residual proveniente de la zona urbana o industrial llega directamente (corriente 1) al tanque **FB-01**, el cual cumplirá la función de homogeneizar el agua, así como también será el encargado de eliminar todo tipo de basura, materiales gruesos y cierta cantidad de sólidos sedimentables, que serán desalojados por la corriente 16, que va directamente al área de lodos.

Posteriormente el agua será succionada del tanque, (corriente 2) por medio de la bomba **GA-01**, y ésta será mandada con suficiente presión (corriente 3), a la batería de hidrociclones **FC-01** que son llenados uno a uno, lo que permite a estos tres equipos, que se encuentran conectados en serie, tener una muy importante sedimentación de sólidos y partículas por el efecto centrífugo gravitacional, en que la materia sedimentada será enviada (corriente 17) al área de lodos.

Después es conducido por la corriente 4 hasta el separador de grasas y aceites **HA-01** donde son literalmente atrapadas las grasas que serán conducidas (corriente 18) al área de lodos, y el agua es mandada por la corriente 5 a un mezclador **M-01** en donde las corrientes 12 provenientes del divisor **D-01** y la corriente 5 proveniente del separador grasas y aceite se mezclan para así poder ser succionadas (corriente 6), por la bomba **GA-02** que manda a la descarga el fluido a una gran velocidad para ser recibido por el reactor electroquímico (corriente 7) "flow-by-sphere" **DC-01** mismo en que se lleva a cabo la oxidación y reducción de los compuestos orgánicos por medio de la actividad electroquímica provocada por un diferencial de energía eléctrica aplicado a los electrodos (ánodo y cátodo), que ayudan a eliminar un gran porcentaje de contaminantes.

Inmediatamente después el agua residual (corriente 8), entra con un comportamiento laminar debido a la caída de presión sufrida por el reactor **DC-01**, ésta es mandada al reactor de electrocoagulación "flow-through-plaque" **DC-02** en que se lleva a cabo una serie de reacciones de tipo óxido reducción entre el efluente y los diversos electrodos, a través de un diferencial de potencia, donde el efluente sufre una serie de modificaciones a nivel molecular, en que los electrodos son de sacrificio de acuerdo a las leyes de Faraday, por lo que se provocan diversos enlaces en que los elementos pesados se precipitan al fondo, donde son enviados al área de lodos (línea 19), y en la parte superior encontraremos los ligeros como espumas y natas que son arrastrados hacia la superficie por la acción del hidrógeno y oxígeno desprendidos durante la reacción, estos son conducidos por la corriente 20 para ser mandados a los lodos.



Para el flujo de agua (línea 9), esta es mandada a un divisor **D-01** en que parte de la corriente (corriente 12), es mandada al mezclador **M-01** y otra parte de la corriente (línea 10), es succionada mediante la bomba de filtrado **GA-03**, que hace pasar el agua (corriente 11), a una batería de filtrado **FG-01** de porosidad cerrada, cuyas características y dimensiones dependerán de la calidad del agua que se desee obtener, por otra parte los lodos recolectados del filtrado serán mandados al área de lodos (corriente 21)

Posteriormente de haber sido sometida al filtrado final el agua pasara a la unidad **PA-01** (corriente 13) que es una unidad de rayos ultravioleta, esto con la finalidad de eliminar todo tipo de microorganismos patógenos que pudieran presentar un foco de infección para aquellas personas que tuvieran contacto con esta agua.

Finalmente el agua es enviada al tanque de almacenamiento de agua tratada **FE-01** (corriente 14), donde se podrá disponer del agua (corriente 15), para fines conforme a la norma: NOM-003-SEMARNAT-1997. ver diagrama de proceso 5.0



REPRESENTACIÓN DE LOS EQUIPOS

Tanque FB-01

La función principal de este equipo consiste en la homogenización de las corrientes, ya que éstas pueden presentar un carácter ácido o alcalino, de esta manera se pretende obtener una neutralización y evitar fluctuaciones entre las corrientes, esto para conseguir un flujo constante, en este equipo se espera obtener cierto grado de sedimentación ya que presentará un fondo cónico donde se depositarán los lodos que posteriormente serán evacuados, el tanque presentará una salida lateral provista de rejillas para impedir el paso de objetos que puedan dañar las bombas, o a otros equipos. Ver figura 5.0

Figura 5.0

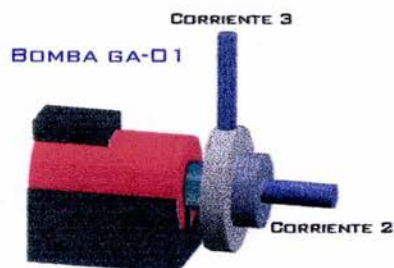
TANQUE FB-01



Bomba GA-01

La función principal es extraer el agua del tanque de almacenamiento, para mandarla con la velocidad requerida por la batería de Hidrociclones, para que éstos puedan desempeñar su función. Ver figura 5.1

Figura 5.1





Hidrociclones FC-01

Esta serie de equipos, nos permitirá tener una mayor separación de sólidos que los equipos convencionales que abarcan una gran superficie de terreno, éstos por el contrario son sumamente pequeños; ya que debido al efecto centrífugo, éste les permite obtener una buena sedimentación. Ver figura 5.2

Figura 5.2



Trampa de grasas y aceites HA-01

Como su nombre lo dice su función es separar las grasas y aceites contenidas en el agua, ya que estas presentan menos densidad, tiende a permanecer en la superficie, donde serán evacuados al área de lodos, mientras el agua residual será conducida al mezclador. Ver figura 5.3

Figura 5.3





Mezclador M-01 y Divisor D-01

Dispositivos que básicamente son accesorio; el mezclador permitirá unir las corrientes 5 y 12 para así darnos la corriente 6, que posteriormente será succionada por la bomba GA-02 del reactor; para el divisor, éste realizará la repartición de la corriente 9 para dar las corrientes 10 y 12, Ver figura 5.4

Figura 5.4



Bomba GA-02

Es la bomba que alimentará al reactor electroquímico, la cual debe poseer la suficiente potencia como para vencer las caídas de presión internas, debido al arreglo y configuración de los electrodos del reactor DC-01. ver figura 5.5

Figura 5.5





Reactor DC-01

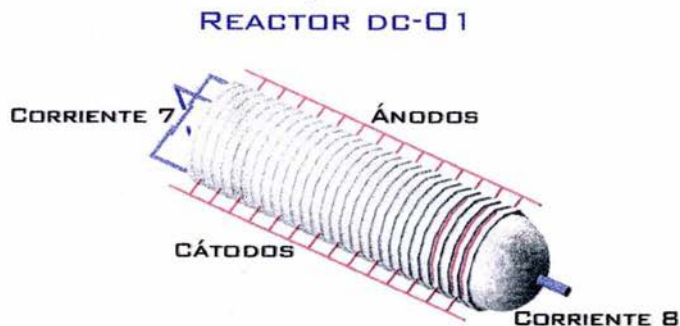
Este reactor es uno de los equipos más importantes ya que en él se llevará a cabo las reacciones de óxido reducción de los diversos compuestos contaminantes presentes en el agua, los internos están compuestos por arreglos de esferas que estarán sujetas a los marcos, que en conjunto cumplirán la función de electrodos, estos deberán estar separados uno de otro por no más de 0.5 cm alternándose ánodo cátodo, la configuración sugerida es de tipo monopolar, así como el arreglo debe ser "flow-by", el material de los electrodos es de Fe para el cátodo y acero inoxidable para el ánodo, pero se recomienda esferas de carbón vítreo. Ver figura 5.6

Figura 5.6



El material de la coraza debe ser de polietileno de alta densidad, la forma sugerida es cilíndrica, ya que ésta permite una mayor turbulencia por todos los marcos y evita las zonas muertas o áreas no activas, la alimentación debe proporcionar una distribución de flujo muy eficiente y no permitir caídas de presión sumamente grandes. Ver figura 5.7

Figura 5.7



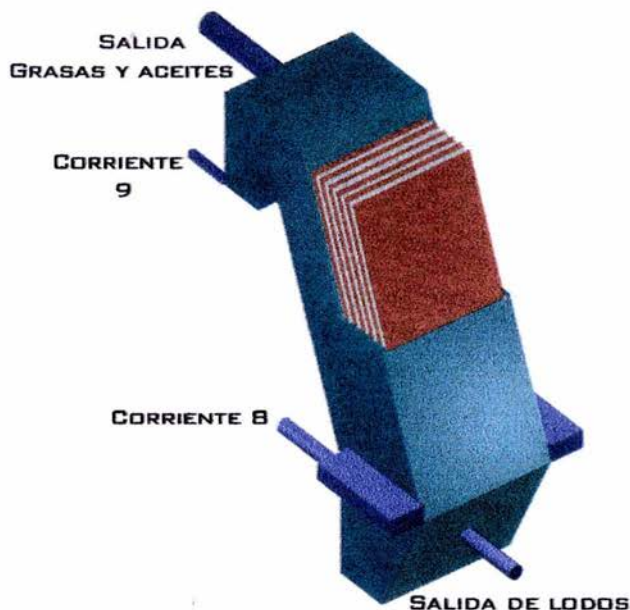


Reactor DC-02

Este reactor es responsable de la separación de los sólidos, líquidos y grasas, en este equipo se llevarán a cabo reacciones no solamente de óxido-reducción, sino que favorecerá la formación de sustancias como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ que formarán precipitados, los internos de este reactor están constituidos por arreglo de placas que tendrán la función de electrodos de sacrificio, los materiales sugeridos para el ánodo deben ser Al, y el cátodo Fe, estos deberán ir inclinados un ángulo de 60 grados y una separación uno de otro de no más de 0.5 cm alternándose, la configuración eléctrica es de tipo monopolar, el arreglo debe ser "flow-through" el material de la coraza debe ser de polietileno de alta densidad, el tipo de flujo a la entrada es de tipo laminar, ya que dicho patrón de flujo permitirá la formación de floculos que sedimentarán, las grasas y aceites tenderán a flotar por la acción de arrastre de las burbujas de oxígeno e hidrógeno, provocadas por la reacción, a la salida del reactor el agua tratada es enviada al divisor, donde es dividida, parte será recirculada en la corriente 12 y otra es enviada a la bomba por la corriente 10. ver figura 5.8

Figura 5.8

REACTOR DC-02



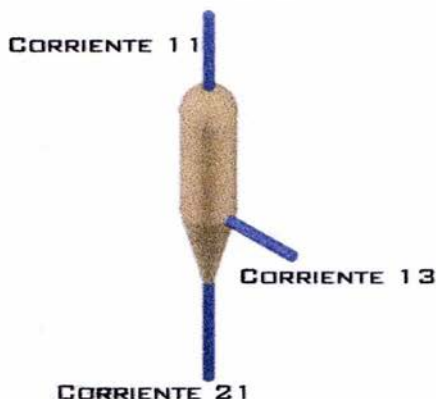


Bomba GA-03 y Filtros FG-01

Su función principal consiste en mandar un flujo constante a la batería de filtrado, éstos nos permitirán dar cierto grado de "pulimento" al agua, dicho afinado dependerá de uso final de esta. Ver figura 5.9

Figura 5.9

FILTRO FG-01

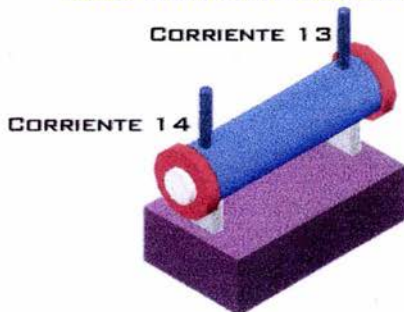


Luz ultravioleta PA-01

Este equipo nos permitirá eliminar todas aquellos microorganismos que se encuentren presentes en el agua tratada, esto con el fin de que las personas que se encuentren en contacto con dichas aguas no sufran algún tipo de contagio, para este dispositivo el fabricante recomendará el equipo más adecuado que cumpla con nuestras necesidades. Ver figura 5.10

Figura 5.10

LUZ ULTRAVIOLETA PA-01





Tanque de almacenamiento FE-01

Como su nombre lo dice nos permitirá recolectar nuestra agua tratada. Ver figura 5.11

Figura 5.11

TANQUE DE ALMACENAMIENTO FE-01

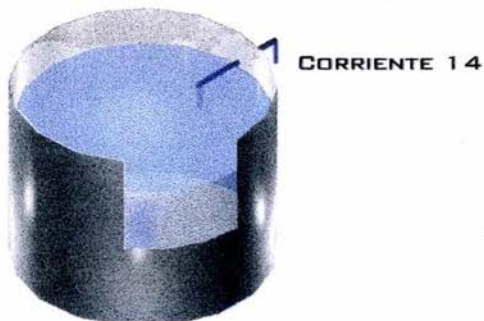
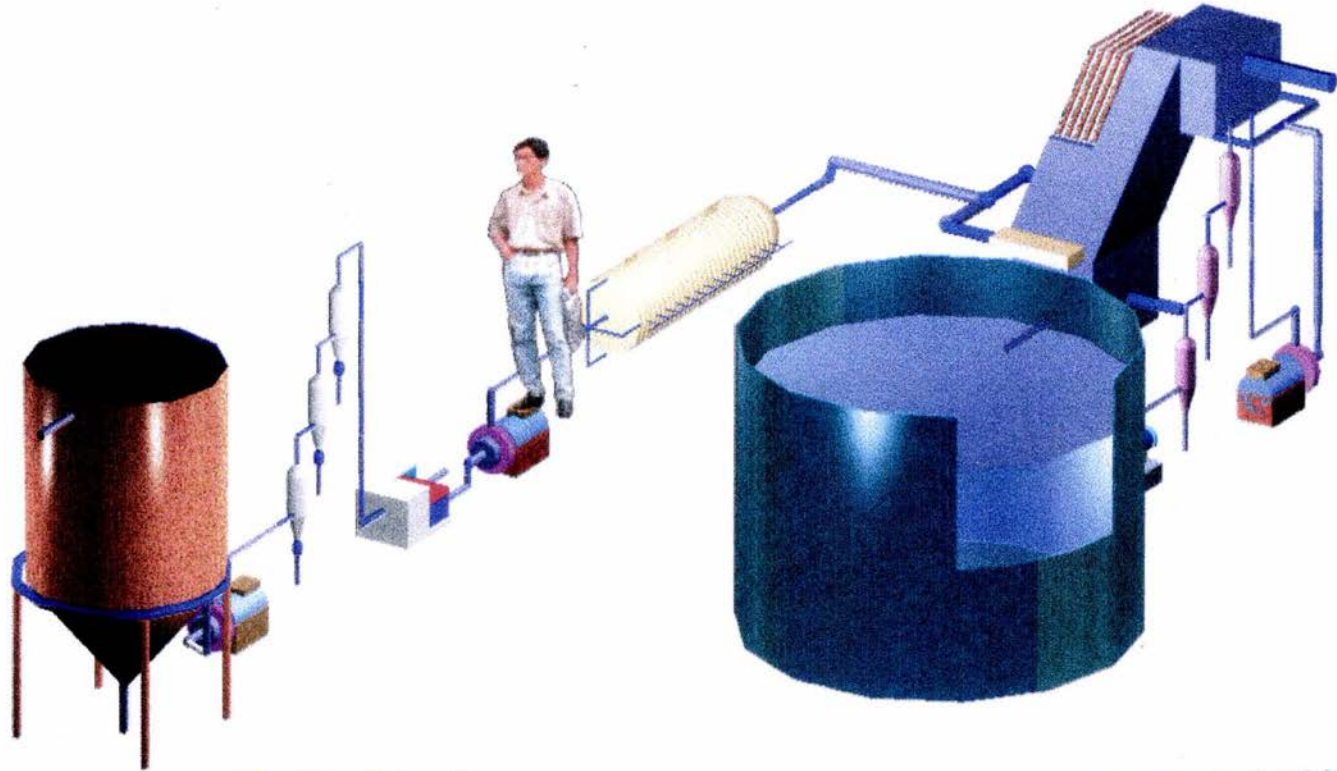


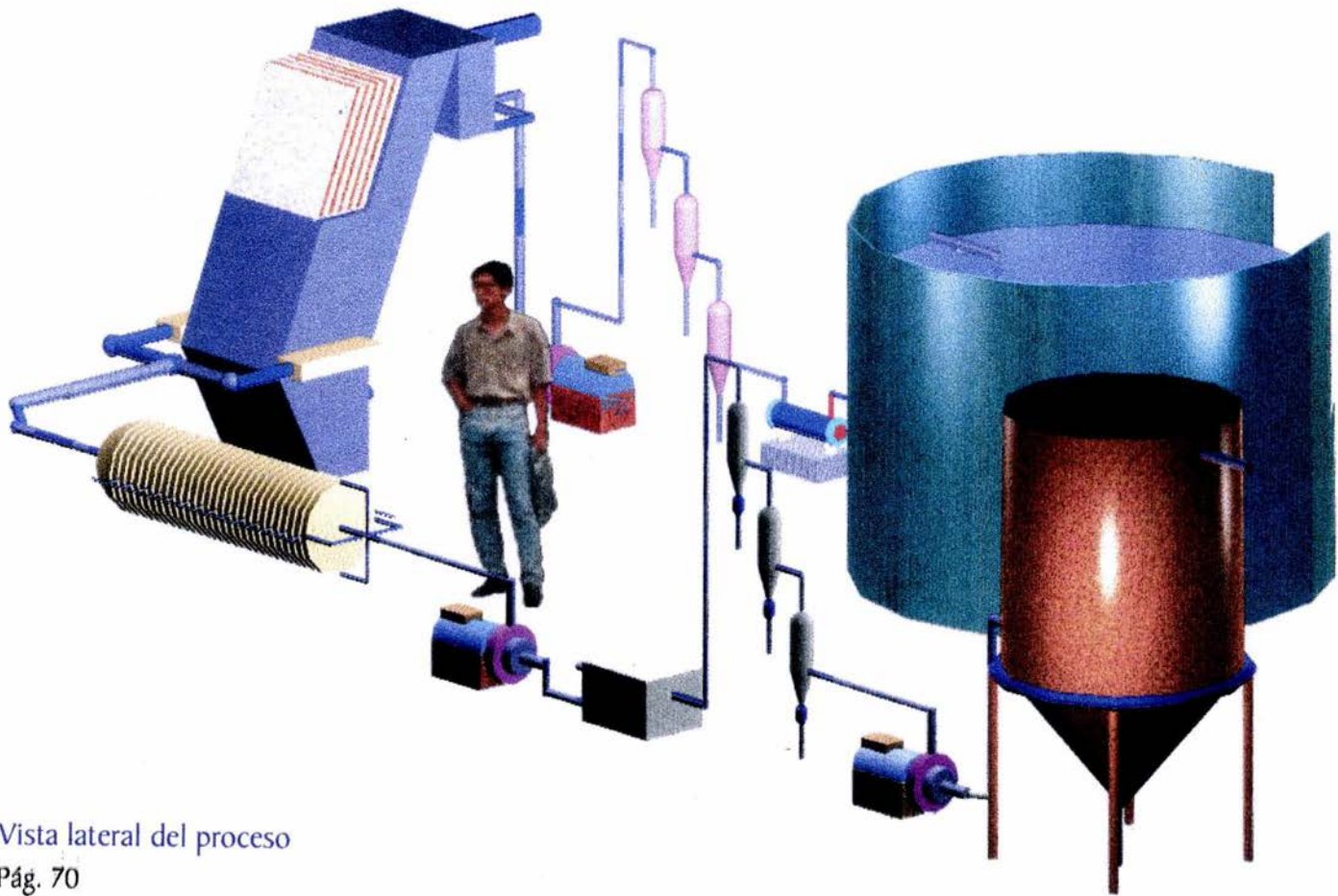
DIAGRAMA 5.1



Vista lateral derecha

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Diagrama 5.2



Vista lateral del proceso

Pág. 70



CONCLUSIONES

El tratamiento de aguas residuales, sanitarias e industriales por métodos electroquímicos es una excelente alternativa, principalmente por:

- Es capaz de tratar efluentes que contengan altas concentraciones de compuestos tóxicos ó compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad.
- Presenta gran eficiencia para la remoción de metales pesados
- Puede funcionar sin ningún inconveniente a altas temperaturas
- Presenta mayores eficacias que otros métodos para tratar efluentes con altas cargas de DQO.
- Genera una menor cantidad de subproductos.
- Los equipos son más compactos.
- Su funcionamiento considera presiones bajas.

Los diseños conceptuales propuestos para los reactores electroquímicos son:

Reactor flow - by -sphere, éste presenta las siguientes ventajas:

- Permite el tratamiento de grandes caudales.
- Requiere bajos voltajes debido a su configuración monopolar.
- Incrementa la transferencia de masa debido al diseño esférico de sus electrodos.

Reactor flow – through-plaque

- Favorece la formación de precipitados.
- Ayuda al desdoblamiento de los compuestos orgánicos complejos.
- Favorece la flotación de grasas y aceites.

La combinación de ambos equipos en el diseño conceptual permitirá aprovechar las ventajas de ambos procesos electroquímicos, permitiendo una mayor remoción de contaminantes.



| | |
|------------------------------------|---|
| Ae | superficie específica del electrodo, m^{-1} |
| A | superficie m^2 |
| A | componente A |
| B | componente B |
| C_{EA} | concentración de A a la entrada, $mol.m^{-3}$ |
| C_{EB} | concentración de B a la entrada, $mol.m^{-3}$ |
| C_{SA} | concentración de A a la salida, $mol.m^{-3}$ |
| C_{SB} | concentración de B a la salida, $mol.m^{-3}$ |
| C_{E(y)} | concentración de A según $0y$, $mol.m^{-3}$ |
| C_{AE} | concentración de A en el electrodo, $mol.m^{-3}$ |
| C_{BE} | concentración de B en el electrodo, $mol.m^{-3}$ |
| C_{A(t)} | concentración de A en el instante t , $mol.m^{-3}$ |
| C_(t) | concentración instantánea, $mol.m^{-3}$ |
| C_(T_s) | concentración para el tiempo de residencia t_s , $mol.m^{-3}$ |
| Cp | calor específico. |
| D | coeficiente de difusión molecular, $m^2.s^{-1}$ |
| D_A | coeficiente de difusión molecular de A, $m^2.s^{-1}$ |
| D_A^T | coeficiente de difusión turbulenta de A, $m^2.s^{-1}$ |
| DBO | demanda biológica de oxígeno. |
| DQO | demanda química de oxígeno. |
| ΔG | diferencial de energía de Gibbs |
| ΔH | diferencial de la entalpía |
| ΔS | diferencial de la entropía |
| ΔU | diferencial de la energía interna |
| δ | espesor de película difusional ficticia, m. |
| E | potencial de electrodo, V. |
| E_a | potencial del ánodo, V. |
| E_c | potencial del cátodo, V. |
| E_o | potencial estándar, V. |
| η | sobretensión, V. |
| η_a | sobretensión anódica, V. |
| η_c | sobretensión catódica, V. |
| f | coeficiente de fricción. |
| F_R | taza o razón de recirculación. |
| F | número de Faraday, 96500 Coulombio.eq ⁻¹ |
| h | espesor de un canal o distancia interelectródica, m. |
| i | densidad de corriente, $A.m^{-2}$ |
| i_a | densidad de corriente anódica $A.m^{-2}$ |
| i_c | densidad de corriente catódica $A.m^{-2}$ |
| i_o | densidad de corriente de intercambio $A.m^{-2}$ |
| i_L | densidad de corriente límite $A.m^{-2}$ |



| | |
|-------------------------|--|
| I | intensidad de corriente, A. |
| I_L | intensidad de corriente, A. |
| K | criterio de efectividad. |
| K_m | coeficiente de transporte de materia, m.s ⁻¹ |
| K_s | conductividad. |
| L | longitud de un electrodo plano, m. |
| M₁ | masa del metal liberada por la corriente. |
| M | masa atómica del metal, gr. |
| m | masa, kg. |
| μ | viscosidad dinámica, kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ |
| N_A | densidad de flujo de A en la dirección. O _y , mol.m ⁻² . |
| P | número de moles. |
| P₁ | presión 1 estática, N.m ⁻² |
| P₂ | presión 2 estática, N.m ⁻² |
| ρ | densidad kg.m ⁻³ |
| Q | caudales m ³ .s ⁻¹ . |
| q | caudales m ³ .s ⁻¹ . |
| Q | carga |
| q | carga |
| Q_v | caudales volumétricos, m ³ .s ⁻¹ . |
| r | caudal de recirculación m ³ .s ⁻¹ . |
| R | constante de los gases ideales (8.31) J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| R_F | rendimiento Faradayco. |
| Re | número de Reynolds. |
| R | resistencia eléctrica, ohm. |
| S | siemens. |
| t | variable tiempo, s. |
| t_r | tiempo de residencia medio, s. |
| T | temperatura, K o C ⁰ |
| U | energía interna por unidad de masa, J.kg ⁻¹ |
| v | valencia. |
| v | velocidad de flujo. |
| V_{x(y)} | velocidad de flujo. |
| V | volumen, m ³ . |
| W | trabajo neto |
| W_E | trabajo eléctrico, |
| W_M | trabajo mecánico, |
| x | coordenada sobre el electrodo, según O _x . |
| X | longitud característica, m. |
| X_A | conversión de A. |
| y | coordenada sobre el electrodo, según O _y |
| Z_A | valencia del ión A. |



- A. C. Fishers; "Electrode Dynamics; " Zeneca, USA, Pág. 13-24, 50-68, 1996.
- A. T. Kuhn; "Industrial Electrochemical Processes", Elsevier publishing company, printed in the Netherlands. Chapter 4, 5, 1971.
- B. E. J. Cisneros; "La Contaminación Ambiental en México", segunda reimpresión, Limusa, México DF, Pág. 33-65 y 76-110, 2002.
- B. H. Vassos; Y G. W. Swing; "Electroquímica analítica", Limusa, México DF, Pág. 263-273.
- C. E. Mortimer; "Química", quinta edición, Grupo Editorial Ibero América, México DF, Pág. 459-496, 1983.
- C. L. Mantell; "Ingeniería Electroquímica", cuarta edición, Reverte S.A, España, Capitulo 1,2 y 5, 1992.
- D. M. Himmelblau; "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química" sexta edición, Prentice Hall, México DF, Capitulo 5, 1997.
- E. Exposito, A Saez, E Herrero, A Aldaz; Water Environment Research. Vol 70, Pág. 306-315, May/June, 1998.
- E. V. Domínguez y S. B. Villareal; "Electroquímica parte 2 " Edicol, México DF, Pág. 13-36, 1975.
- "Gran Enciclopedia de la Ciencia y la Técnica", Electroquímica, Océano, España, Vol. 3, Pág. 1062-1065, 1985.
- G. Kortum; "Treatise on electrochemistry", Elsevier, N.Y, Pág. 1-15, 1965.
- H. S. Fogler; "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas", tercera edición, Prentice Hall, México DF, Pág. 2-56, 2001.
- H. Wend and G. Kreysa; "Electrochemical Engineering Science And Technology in Chemical and Other Industries", Springer, Germany, chapter 1,2,3 y 5, 1999.
- J. C. V. Kuyper; "Manejo de Residuos de la Industria Química y Afin", segunda edición, AlfaOmega, México DF, Capitulo 3, 1999.
- J. O. M Bockris and A.K.N Reddy; "Electroquímica moderna", Vol. 1 y 2, Reverte, España, Pág. 13-37 y 359-403, 1979.



J. Robbins; "Iones en solución: introducción a la electroquímica", el manual moderno, México DF, Pág.20-37, 1978.

J. R. Welty; "Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa", segunda edición, Limusa, México DF, Cáp. 7,8,13 y 22, 1999.

M. R. Lapeña; "Tratamiento de Aguas Industriales Aguas de proceso y Residuales", AlfaOmega, Colombia, Pág. 137-155, 1999.

Martin Paidar, Karel Bouzek, Michal Laurich, Jomar Thonstad; "Water Environment Research. Vol 72, Pág. 618-624, September/October 2000.

R. G. Compton and G. H. W Sanders; "Electrode potentials", Zeneca, USA, Pág. 1-62, 1996.

R. N. Adams; "Electrochemistry at solid electrodes" Dekker, N.Y, Pág. 5-16, 1969.

R. S. Ramalho; "Tratamiento de Aguas Residuales", Reverte, España, Capitulo 1, 1996.

R. W. Fox y A. T. McDonal; "Introducción a la Mecánica de Fluidos", segunda edición, Mc Graw-Hill, México DF, Capitulo 2 y 8, 1999.

S. H. Maron and C.F. Prutton; "Fundamentos de Físicoquímica", Vigésimo Quinta Edición, Limusa, México DF Pág. 405-431 y 479-546, 1998.

Sergio A Martínez, D. Marco A, Bermúdez C, Roberto Navarrete R y Sergio Pérez M; GYROS, Año 4 Número, Pág. 55-59, 1997.

Tena Suck A; "Manual de Investigación Documental Elaboración de Tesinas", Plaza y Valdez, México DF, 1995.

PÁGINAS ELECTRÓNICAS

www.cna.gob.mx

www.semarnat.gob.mx

www.acsmedioambiente.com

www.product-search.co.uk

www.uned.es/pea-electroquimica-y-medio-ambiente/



Agua residual: Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

Agua residual tratada: Son aquellas que mediante procesos individuales o combinados de tipo físicos, químicos, biológicos u otros, se han adecuado para hacerlas aptas para su reuso en servicios al público.

Ampere: Unidad básica del sistema internacional para la corriente eléctrica; una corriente de un Colomb por segundo, segundo.

Anión: Especie iónica negativa que migra hacia el ánodo por efecto de un campo eléctrico.

Ánodo: Electrodo internamente positivo hacia donde migran los aniones y en donde se da la oxidación.

Capa límite: Región de un líquido vecina a una superficie sólida, y en el interior de la cual una propiedad se encuentra distribuida entre el valor que toma contra la superficie y el valor a una distancia alejada de esta superficie.

Catión: Especie iónica positiva que migra hacia el cátodo por efecto de un campo eléctrico.

Cátodo: Electrodo internamente negativo hacia donde migran los cationes y en donde se da la reducción.

Conductividad: Es la habilidad de un material para conducir la corriente eléctrica.

Conducción eléctrica: Conducción de electricidad por el movimiento de iones a través de una solución o una sal fundida. Una corriente sostenida requiere que también ocurran cambios químicos en los electrodos.

Conducción metálica: Conducción de electricidad a través de un metal por desplazamiento electrónico.

Coulomb: Unidad de carga eléctrica; la cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente de un ampere.



Doble capa: En una solución electrolítica, los iones en ella contenidos difieren en su comportamiento dependiendo del lugar en que se encuentren en la solución. Los que están localizados en la parte más interna de la solución (si su carga es positiva, por ejemplo), suelen encontrarse rodeados por moléculas polares de solvente (comúnmente agua) y se dice que se encuentran solvatados (en el caso de los iones negativos, debido a su mayor tamaño, la solvatación es mínima). Un ion solvatado siempre está rodeado de otros iones, también solvatados, de forma que los de un signo y los de otro se hallan en un equilibrio dinámico de cargas, ya que diferentes zonas en la solución, en promedio, son eléctricamente neutras.

Densidad de flujo de una magnitud: Cantidad de esta magnitud que atraviesa la unidad de superficie por unidad de tiempo. Es también el caudal de esta magnitud a través de la unidad de superficie.

Distribución de tiempo de residencia: Función matemática que para el caso de un flujo líquido que atraviesa un volumen determinado, representa la dispersión de los intervalos del tiempo durante los cuales los elementos permanecen en ese volumen.

Ecuación de Nernst: Ecuación utilizada para determinar la *fem* de una pila en la cual los constituyentes se hallan presentes en concentraciones diferentes de la estándar.

Electrónica: Se refiere a la región entre un conductor electrónico y un conductor iónico y la transferencia de carga eléctrica que se da a través de ella.

Electrodo: Sistema o interfase metal-ion metálico en solución. Si es negativo se denomina cátodo y si es positivo, ánodo.

Electrólisis: Descomposición de una sustancia en una celda electroquímica, por el paso de una corriente eléctrica directa (o alterna de baja frecuencia, < 1000 Hz).

Electrólito: Sustancia que al ser disuelta en un solvente polar se disocia en iones.

Electrocoagulación: Emplea la electricidad para la generación de aniones que después son atraídos por las partículas en suspensión.

Faraday: Carga total de un Mol de electrones; $964846 \cdot 10^4$ C.

Fuerza electromotriz: La (*fem*) es la diferencia de potencial entre dos electrodos de una pila voltaica medida en voltios; medida de la tendencia para que se realice una reacción de oxidación-reducción.

Fem estándar: *fem* de una pila voltaica en la cual todos los reaccionantes y productos están en sus estados estándar, el estado estándar para un ión se aproxima a una concentración de 1 M.



Función de estado: Algunas funciones de estado importantes son las siguientes:

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U - TS + PV = H - TS.$$

La función H se define como contenido total de calor o Entalpía, F es la energía libre de Helmholtz (que incluye trabajo mecánico y no mecánico) y G es el trabajo máximo útil (no mecánico) o energía libre de Gibbs que en el caso de una celda galvánica (en forma de incremento, ΔG), es precisamente el trabajo eléctrico (W_e) producido por la celda.

Ion: Especie (átomo o molécula) cargada por pérdida ó ganancia de electrones. Se llama catión cuando es positiva y anión en caso de ser negativa.

Iónica: Se considera como el campo necesariamente adjunto de la electroquímica. Se refiere a los iones en solución y a los líquidos que surgen de la fusión de sólidos compuestos de iones.

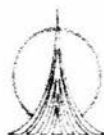
Ley de acción de masa: La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas(concentración o actividad) de las sustancias reaccionantes.

Líquido Newtoniano: Líquido cuyas propiedades verifican la ley de NEWTON.

Pasivación: Pérdida de reactividad química de un metal bajo ciertas condiciones ambientales. Se debe principalmente a la formación, en el metal, de capas de óxido protectoras.

Pila: También celda galvánica, puede definirse como la concepción física de un sistema espontáneo completo de oxido reducción. Es el acoplamiento de dos sistemas metal ión metálico (o material conductor-ión indiferente), electrodos o medias celdas, en los que, en uno se da la oxidación mientras que en el otro se da la reducción.

Polarización: El paso de una corriente eléctrica por una celda electroquímica, se encuentra asociada no solo con las reacciones químicas sino también con las características eléctricas de la celda, principalmente la *fem* y los potenciales de electrodo(comparados con los que la celda presenta en ausencia de corriente). Se llama polarización de electrodo o simplemente polarización, a la diferencia entre el potencial de operación del electrodo (a una corriente i) y el potencial de equilibrio (o reversible, a $i = 0$), es decir: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_p$



Potencial de superficie: Es el trabajo (ψ_M) realizado para llevar una carga unitaria, a lo largo del eje x, desde el infinito hasta un punto P, justo en el borde exterior que marca el alcance de las fuerzas de imagen desde el electrodo. Lo anterior se asocia a la fase sólida (metal) en el vacío. De igual manera en la fase líquida (solución), puede hablarse de un potencial externo (ψ_S), que involucra al electrolito en el vacío.

Potencial estándar: La imposibilidad de medir experimentalmente potenciales absolutos de electrodo, obliga a hacerlo en forma relativa, midiendo la *fem* entre el electrodo considerado y otro tomado como base (patrón o de referencia); el potencial despejado de la ecuación para el electrodo, es conocido como potencial estándar.

Primera ley de la termodinámica: Surge originalmente como un principio universal que postula que la energía no se destruye sino sólo se transforma. La primera ley de la termodinámica nos expresa la forma en que la energía de un tipo se transforma en otros tipos (comúnmente, calor en energía mecánica, por ejemplo), pero no nos dice nada acerca del 'sentido' en que debe proceder una reacción o, en otras palabras, acerca de la espontaneidad de la misma. Para ello, hay que recurrir a la segunda Ley.

Punte de conductividad: El circuito eléctrico para la medición experimental de la conductividad, está basado en un puente, (empleando corriente directa). En el, se conectan 3 resistencias de valor conocido, R_1 , R_2 y R_3 , de tal forma que, cuando las corrientes i_1 (que pasa por el punto c) y la i_2 (que pasa por el punto d), se igualan, el detector D, entre los puntos c y d, indica una corriente nula. En ese momento, la resistencia desconocida R_x puede ser determinada, de acuerdo con las leyes de Kirchhoff, utilizando la expresión

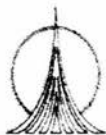
$$R_x = R_3(R_2/R_1)$$

El puente se emplea para mediciones en circuitos no polarizables. En el caso de la medición en soluciones electrolíticas (circuitos polarizables), se usa un puente modificado que funciona con corriente alterna (a una frecuencia no menor de 1000 Hz), en donde la resistencia R_3 es reemplazada con un arreglo en paralelo de una resistencia y un capacitor, variables.

Reacción parcial: También llamada reacción de media celda. Cada una de las reacciones (de reducción u oxidación) involucradas en un proceso electroquímico. Cuando el electrodo es el ánodo, la reacción (anódica) es de oxidación, en caso contrario la reacción es de reducción (catódica).

Reactor Electroquímico: Sistema o dispositivo en que se produce una transformación por reacción electroquímica en condiciones adecuadas.

Régimen laminar: Régimen de flujo de líquido caracterizado por el predominio de las fuerzas viscosas frente a las fuerzas de inercia, es decir a valores bajos del número de Reynolds.



Régimen turbulento: Se caracteriza por poseer valores elevados del número de Reynolds. El líquido es el asiento de "remolinos" o "turbulencias" que mezclan las diferentes partes del medio.

Resistencia: Es la oposición que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica.

Resistividad: La resistencia R de un conductor cilíndrico es proporcional a la longitud L e inversamente proporcional a su sección transversal de área A ; la resistividad, ρ , es la constante de proporcionalidad que relaciona estas propiedades, es decir: $\rho = R/(L/A)$.

Segunda Ley: Establece diciendo que: el calor no puede ser transferido, espontáneamente, de un cuerpo frío a uno más caliente, sin la intervención de un agente externo. Es decir, un cambio procederá (será espontáneo) si la energía total involucrada tiende a una mayor dispersión o un mayor caos. Así como en la primera ley existe una función de estado (U o energía interna) para saber si un cambio es factible, en la segunda ley, la función de estado que nos define la dirección de un cambio, es la entropía. De acuerdo con la segunda ley, a partir de las ecuaciones derivadas en un ciclo de Carnot, se puede definir la entropía como $S = Q/T$. En forma diferencial se puede expresar como sigue

$$dS = Q/T$$

y, como en el caso de otras funciones termodinámicas, S , sólo depende del estado del sistema.

Para un trabajo de expansión, por ejemplo, en condiciones de reversibilidad, se tiene

$$W = PdV$$

y, de acuerdo con la primera ley, la energía interna del sistema se expresa como

$$dU = Q - W$$

luego, reemplazando Q y W , tenemos

$$dU = TdS - PdV$$

Esta última ecuación combina la primera y segunda leyes de la termodinámica y es fundamental en la derivación de otras ecuaciones.

Sobre voltaje: Exceso de voltaje del teóricamente calculado como necesario, que se deben aplicar en ciertas electrólisis para que ocurran a velocidades apreciables.

Transferencia: Paso de una propiedad desde una fase hacia otra fase del sistema.

Transporte: Desplazamiento de la propiedad de un punto a otro dentro de la misma fase.