

67
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

PREPARACION DE ELECTRODOS DE ALTO
SOBREPOTENCIAL DE OXIGENO.

T E S I S
Q U E P R E S E N T A :
JOSE JESUS GARDUÑO MIRANDA
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

GRUPO ASIGNADO

PRESENTE:

Prof. Miguel Saloma Terrazas.

VOCAL:

Prof. Yolanda Frías Ruiz

SECRETARIO:

Prof. Luis F. Carrera Gamboa.

PRIMER SUPLENTE:

Prof. Martha Aguilar Martínez.

SEGUNDO SUPLENTE:

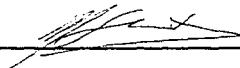
Prof. Ana Isabel Carranco Pérez.

LUGAR DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

Facultad de Química, CINAM, DEQ, Lab. 110. Electroquímica.


ASESOR DEL TEMA:

Dr. Miguel Saloma Terrazas.



ASISTENTE:

José Jesús Garduño Miranda.



INDICE.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.- Introducción.	1
-------------------	---

CAPITULO 2. ANTECEDENTES TEORICOS.

2.- Antecedentes teóricos.	3
2.1.- Características Generales del agua.	7
2.2.- Tipos de tratamiento de agua.	13
2.2.1.- Tratamiento fisicoquímico.	13
2.2.2.- Tratamiento biológico.	17
2.3.- Tratamiento electroquímico.	20
2.3.1.- Introducción.	20
2.3.2.- Sistemas electroquímicos.	20
2.3.2.1.- Conducción Metálica.	21
2.3.2.2.- Conducción iónica.	22
2.3.2.3.- Los electrodos.	23
2.3.2.4.- Potencial de descomposición.	29
2.3.2.5.- Electrólisis.	32
2.4.- Electrodo de dióxido de estaño.	36
2.4.1.- Introducción.	36
2.4.2.- Propiedades físicas del electrodo de dióxido de estaño.	36
2.4.3.- Preparación de electrodos de dióxido de estaño.	38
2.4.4.- Aplicaciones del electrodo de dióxido de estaño en aguas residuales.	42
2.5.- Electrodo de dióxido de plomo.	45
2.5.1.- Introducción.	45
2.5.2.- Propiedades físicas de electrodo de dióxido de plomo.	45
2.5.3.- Preparación de electrodos de óxido de plomo.	46
2.5.4.- Un nuevo tipo de ánodo de PbO_2/Tl .	49
2.6.- Aplicación en agua de colorantes.	53

2.6.1.- Introducción.	5 3
2.6.2.- Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.	5 3
2.6.3.- Método electroquímico.	5 4
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.	
3.1.- Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno.	5 8
3.1.1.- Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.	5 8
3.1.1.1.- Pretratamiento.	5 8
3.1.1.2.- Formación de capa de óxido.	6 0
3.1.2.- Electrodo de dióxido de estaño modificado.	6 7
3.1.2.1.- Pretratamiento.	6 7
3.1.2.2.- Formación de capa de óxido.	6 9
3.1.3.- Electrodo de dióxido de plomo sencillo.	7 2
3.1.3.1.- Pretratamiento.	7 2
3.1.3.2.- Electrodos de plomo modificado.	7 3
3.1.4.- Electrodo de dióxido de plomo modificado.	8 3
3.1.4.1.- Formación de la primera capa.	8 3
3.1.4.2.- Formación de la segunda capa.	8 8
3.1.4.3.- Formación de la tercera capa.	9 0
3.1.4.4.- Formación de la cuarta capa.	9 5
3.2.- Pruebas de los electrodos en agua de la industria textil.	1 0 0
3.2.1.- Pruebas efectuadas en agua cruda.	1 0 2
3.2.2.- Pruebas efectuadas en agua tratada.	1 0 9
3.2.3.- Pruebas finales del agua tratada.	1 1 5
3.3.- Tiempo de vida de los electrodos.	1 2 3
CAPITULO 4. CONCLUSIONES.	1 2 5
CAPITULO 5. BIBLIOGRAFIA.	1 2 8

1.- INTRODUCCION.

Los desechos industriales afectan, de muchas y muy diferentes formas, el curso normal de las fuentes de agua. Cuando estos efectos son lo suficientemente grandes como para considerar que esta fuente es inaceptable para ser usada, se dice que esta contaminada.

Para realizar el tratamiento de aguas residuales existen dos familias de proceso: los fisicoquímicos y los biológicos. Por razones técnicas y económicas, los primeros son aplicados en aguas con contaminantes inorgánicos o con materia orgánica no biodegradable, mientras que los segundos se utilizan cuando los principales componentes contaminantes son biodegradables.

El proceso fisicoquímico de coagulación-floculación y sedimentación requiere de insumos que precipitan la materia suspendida y coloidal, pero sin modificar sensiblemente el contenido de la materia orgánica soluble. El resultado es un lodo particularmente problemático por su facilidad para entrar en descomposición.⁽¹⁾

En los últimos años ha sobresalido el uso de técnicas electroquímicas para remover contaminantes contenidos en aguas residuales industriales. Estas técnicas tienen como principales ventajas oxidaciones y reducciones directas e indirectas, el principal "reactivo" es el electrón (el cual es un "reactivo limpio"), frecuentemente no hay necesidad de agregar ningún aditivo extra y tienen una alta selectividad que ayuda a prevenir la generación de productos secundarios indeseados.⁽²⁾

Todas estas características hacen ver que un proceso electroquímico puede ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales, con muchas ventajas sobre los tratamientos convencionales y por ello es de un gran interés el tratar de diseñar un tratamiento electroquímico que demuestre estas ventajas.

Uno de los elementos más importantes en un tratamiento electroquímico es sin duda alguna, los electrodos que se utilizan, debido a que es necesario utilizar un electrodo que permita destruir los contaminantes orgánicos que vienen en el agua residual sin causar la descomposición del disolvente agua, y por ello se requiere un tipo de electrodo especial denominado electrodo de alto sobrepotencial de oxígeno.

Existen una gran cantidad de electrodos que nos pueden satisfacer estos requerimientos, sin embargo hay dos tipos de electrodos que han llamado la atención por sus características oxidantes y su ya comprobado sobrepotencial de oxígeno, estos son el electrodo de dióxido de plomo y el electrodo de dióxido de estaño.

El presente trabajo de tesis tuvo como objetivo central desarrollar una técnica para preparar 4 tipos de electrodos. Los electrodos preparados fueron el de dióxido de plomo simple, dióxido de plomo modificado, dióxido de estaño simple y dióxido de estaño modificado.

Los cuatro tipos de electrodos preparados, se probaron en un agua residual de la industria textil cuyo principal componente es el colorante marino terasil (colorante tipo azo), con el fin de conocer sus características específicas como son el poder oxidante de los electrodos, la forma en que afectan al pH del agua, el consumo de energía del proceso, etc. Estas pruebas se realizaron con agua cruda (sin tratamiento previo) cuya DQO inicial promedio fue de 3200 mg/l y con agua tratada en un reactor biológico que tenía una DQO inicial promedio de 742 mg/l.

El electrodo de PbO_2 modificado logró una remoción del 77 % de la DQO contenida en el agua cruda y 78.84% de la DQO del agua tratada. Y en pruebas finales con el agua tratada, el electrodo removió el 99.75% de la DQO inicial. A partir de los datos obtenidos en las pruebas anteriores se calculo que el consumo de energía fue 2.712 Kw-hr/Kg. de DQO removida.

Debido a los altos porcentajes de DQO removida por los electrodos y por que el consumo de energía ha demostrado ser económicamente viable, se abre la posibilidad de aplicar una técnica electroquímica para reducir la materia contaminante presente en los efluentes, de modo que puedan llegar a reutilizarse o que simplemente sean desalojados al medio ambiente sin ningún peligro.

2.- ANTECEDENTES TEÓRICOS.

El desarrollo industrial acelerado del presente siglo, particularmente en los últimos 40 años, ha implicado un severo impacto ambiental que puede ser obvio a nivel local (contaminación de cuerpos de agua y atmósfera, deforestación, erosión, etc.) o bien menos evidente y con efectos a mediano y largo plazo (liberación de compuestos carcinogénicos, cambio climático global, destrucción de la capa de ozono, etc.).

El crecimiento económico se ha basado en un uso intensivo de materias primas y energía, que con criterios de eficiencia y rentabilidad económicas, maximiza ganancias aprovechando el subsidio ecológico que absorbe el costo de externalidad de la contaminación. En este contexto, recursos abundantes como el agua y el aire son utilizados indiscriminadamente, ya sea como insumos o como receptores de desechos (1)

El agua es un elemento vital para los organismos que pueblan el planeta. No solamente se encuentra sobre la superficie sino que parte de ella se infiltra al subsuelo y forma los acuíferos. De estos el agua puede brotar en forma natural por diferencia de presión (manantiales o por pozos artesianos) o a través de bombeo artificial.

Entre los diferentes usos del agua están los de escala doméstica (bebida, riego, etc.), los naturales (base para la vida de la flora y la fauna acuáticas), los recreativos (natación, remo, etc.) y los industriales (medio de enfriamiento o calentamiento, limpieza, materia prima, etc.).

Las fuentes acuíferas (superficiales o subterráneas) pueden asimilar una cierta cantidad de desechos antes de llegar al llamado "estado contaminado". Estos desechos pueden estar presentes en forma suspendida, disuelta o coloidal. Pueden incluso estar en forma de energía a temperaturas varios grados mayores que las del cuerpo de agua y que afectan a la flora y fauna presentes.

En la naturaleza, cuando la mano del hombre no ha creado compuestos tóxicos, esta separación de materiales contaminantes suspendidos, coloidales o disueltos se realiza por los propios ecosistemas.

Características generales del agua.

Por ejemplo, los materiales disueltos que son útiles para algunos sistemas vivos y pueden ser empleados como alimentos, son adsorbidos por las bacterias y otros microorganismos (consumidores primarios), que los usan como nutrimentos haciendo que éstas se reproduzcan quedando en forma suspendida y formando una nueva fuente de alimentos para otras especies (consumidores secundarios).

Por tanto, para decir que un acuífero o fuente de agua están contaminados, éste debe tener un exceso de agentes contaminantes, esto es, que los ciclos ecológicos naturales no puedan restablecer el equilibrio ya sea porque los contaminantes no son biodegradables o porque la cantidad de ellos que está siendo arrojada con respecto al tiempo excede la rapidez de asimilación del ecosistema.⁽²⁾

Como ya se mencionó, para realizar el tratamiento de aguas residuales existen dos familias de procesos: los fisicoquímicos y los biológicos.

Los procesos fisicoquímicos requieren de una cantidad de reactivos y coagulantes para precipitar la materia suspendida y coloidal; sin embargo al término del proceso se tienen productos secundarios (odos principalmente), que representan un grave problema por no saber realmente qué hacer con ellos, si desalojarlos al ambiente (contaminándolo) o guardarlo indefinidamente.

En los procesos biológicos, la materia orgánica contaminante es utilizada como alimento por los microorganismos presentes en tanques o reactores. De esta pueden obtener la energía necesaria para llevar a cabo sus funciones vitales. Con esto, los compuestos contaminantes son transformados en nuevas células y gases que pueden ser más fácilmente separados del agua.

Se puede considerar que las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo en estos procesos son las mismas que se realizan en el medio natural (río, lago, suelo, etc.) sólo que en forma controlada y a velocidades de reacción mayores.⁽¹⁾

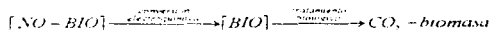
Características generales del agua.

Existe un tercer posible tratamiento para eliminar la materia orgánica de las aguas residuales (y el cual prácticamente no ha sido utilizado), este es el tratamiento electroquímico. Este tiene entre otras las siguientes ventajas:

- a) Su versatilidad. Oxidaciones y reducciones directas e indirectas, separaciones de fase, concentraciones o disoluciones, funciones biocidas, etc.
- b) Eficiencia de energía. Generalmente, los procesos electroquímicos tienen requerimientos más bajos de temperatura, que sus contrapartes no-electroquímicas equivalentes (como la incineración). Se puede controlar las diferencias en potencial eléctrico y los electrodos y celdas pueden ser diseñados para minimizar pérdidas de la corriente, caídas en voltaje y reacciones colaterales.
- c) Factibilidad de automatizarse. Las variables utilizadas en los procesos electroquímicos: corriente y voltaje (I,E) son apropiadas para facilitar la adquisición de datos, el proceso de automatización y control.
- d) Compatibilidad con el ambiente. El principal "reactivo" es el electrón, el cual es un "reactivo limpio" y frecuentemente no hay necesidad de agregar ningún aditivo extra. La alta selectividad de estos procesos ayuda a prevenir la generación de productos secundarios indeseados.
- e) Efectividad en costos. El equipo requerido y sus operaciones, son simples y, con un diseño apropiado, también son muy económicos.⁽²⁾

Hay dos principales aplicaciones para el tratamiento electroquímico.

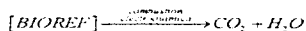
- 1) El método de "conversión electroquímica" en el cual los compuestos orgánicos "no biodegradables" (NO-BIO) son transformados a compuestos orgánicos biodegradables (BIO) antes del tratamiento biológico:



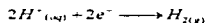
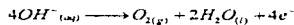
Características generales del agua.

El material del electrodo ideal, el cual puede ser utilizado en el método de "conversión electroquímica" (electrodo de dióxido de plomo), debe tener una actividad electroquímica alta para romper el anillo aromático (compuestos aromáticos no-biocompatibles) y actividad electroquímica baja para la posterior oxidación de los ácidos carboxílicos alifáticos, los cuales son en general biodegradables.

2) El método de "combustión electroquímica" u oxidación, es donde los compuestos orgánicos son completamente oxidados a CO_2 . En este caso, el material del electrodo (electrodo de dióxido de estaño) debe tener una alta actividad electrocatalítica hacia la combustión electroquímica de los compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O .



La oxidación electroquímica (conversión y/o combustión) de todos los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la generación de oxígeno (debido a la descarga de H_2O), pero en la práctica, la oxidación es lenta, como consecuencia de la cinética más que de las limitaciones termodinámicas (energía mínima requerida).⁽⁴⁾



2.1.- Características generales del agua.

2.1.1.- Aguas residuales.

Son todas aquellas aguas que han sido alteradas en su calidad original por algún uso específico a que ha sido destinada y que se descarga en un sistema de alcantarillado, comente superficial o subterráneo a algún cuerpo receptor determinado.

Las aguas residuales están compuestas por un conjunto de sustancias orgánicas e inorgánicas, formándose así una composición fisicoquímica, que es la que determina la supervivencia de los microorganismos típicos y la abundancia de algunos de ellos. Debido a la variable composición de aguas residuales, podemos encontrar diferentes tipos y números de microorganismos como pueden ser hongos, protozoanos, bacterias y virus.

En la actualidad existe una gran variedad de aguas residuales, de orígenes muy diversos, clasificandolas en tres grandes grupos como son: aguas residuales de origen urbano, industrial y agrícola.⁽⁵⁾

2.1.2.- Características físicas, químicas, biológicas y radiológicas del agua.

Dentro de los agentes que alteran la calidad del agua y que pueden desplazarse de una fase a otra, sus características son importantes ya que de ellas depende el tipo de tratamiento que debe darse al agua para depurarla. Estas características son

1. Físicas (color, turbiedad, temperatura, sabor y olor, conductividad y resistividad, sólidos totales).
2. Químicas (presencia de sustancias inorgánicas y orgánicas).
3. Biológicas (agentes que pueden cambiar las características químicas y físicas del agua).
4. Radiológicas (factores de contacto del agua con sustancias radiactivas)

Una descripción sumaria de estas características sigue a continuación

Características físicas del agua.

Color

El material orgánico e inorgánico disuelto en el agua puede darle color al agua. Esto no significa necesariamente que dichas sustancias sean dañinas para la salud humana pero, estéticamente, son indeseables y por ello es necesario eliminarlas por medios de tratamientos fisicoquímicos. En este caso la presencia de sustancias coloridas en fuentes hídricas naturales pueden afectar la fotosíntesis.

Turbiedad

La presencia de material suspendido, tanto inorgánico como orgánico, se conoce como turbiedad. Puede medirse con unidades empíricas como la turbiedad (UT) o nefelométricas de turbiedad (UNT), que se determinan por comparación con estándares reproducibles que miden la refracción de la luz. Aunque, en ocasiones, estas sustancias en suspensión no son dañinas para la salud humana, su presencia es estéticamente indeseable y por ello se eliminan mediante tratamiento, generalmente físico.

Por otro lado, en fuentes hídricas naturales los organismos vegetales requieren de la radiación solar para llevar a cabo sus reacciones fotosintéticas y este material en suspensión puede llegar a impedirlos.⁽²⁾

Olor y sabor

El sabor y el olor del agua son determinaciones organolépticas de determinación subjetiva, para los cuales no existen instrumentos de observación, ni registro, ni unidades de medida. Tienen un interés evidente en las aguas potables destinadas al consumo humano.

Las aguas adquieren un sabor salado a partir de los 300 ppm de Cl⁻, y un gusto salado y amargo con más de 450 ppm de SO₄²⁻. El CO₂ libre le da un gusto picante. Los olores en un desecho son debido a los gases producidos por la descomposición de la materia orgánica. Trazas de fenoles u otros compuestos orgánicos le confieren un color y sabor desagradables.⁽⁶⁾

Características generales del agua.

Sólidos totales.

Analicamente, el contenido de sólidos totales de un agua residual se define como la materia que queda como residuo después de la evaporación de 103 a 105 °C. Los sólidos totales se clasifican en:

1. Sólidos suspendidos. La fracción de sólidos suspendidos, incluye también los sólidos sedimentables (sólidos que se consideran como una medida aproximada de la cantidad de lodo que será removido por sedimentación).
2. Sólidos filtrables. La fracción de sólidos filtrables consiste en sólidos coloidales, la fracción coloidal no se puede eliminar por sedimentación.⁽⁵⁾

Conductividad y resistividad.

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad. Es indicativa de la materia ionizable total presente en el agua. El agua pura contribuye mínimamente a la conductividad, y en su casi totalidad es el resultado del movimiento de los iones de las impurezas presentes.

La resistividad es la medida recíproca de la conductividad. La unidad estándar de resistencia eléctrica es el ohm y la resistividad de las aguas se expresa convenientemente en megohms-centímetro. La conductividad se expresa en el valor recíproco, normalmente como microsiemens por centímetro. Para agua ultrapura los valores respectivos son de 18,24 Mohms-cm y 0.05483 $\mu\text{s/cm}$ a 25 °C.⁽⁶⁾

Características químicas del agua.

Materia orgánica.

El contenido orgánico de las aguas residuales domésticas, es el 70% en los sólidos suspendidos y 30% en los sólidos filtrables aproximadamente. Estos compuestos son combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, además del nitrógeno que puede estar presente en algunos casos, otros elementos importantes son el azufre, el fósforo y el hierro.

Las principales sustancias orgánicas encontradas en los desechos son las proteínas (40 a 60%), carbohidratos (25 a 50%) y grasas y aceites 10%, las aguas residuales contienen

Capítulo 2. Antecedentes teóricos.

Características generales del agua.

pequeñas cantidades de compuestos orgánicos sintéticos. ejemplos típicos son: surfactantes, fenoles y pesticidas agrícolas. La presencia de estas sustancias en los últimos años, ha complicado los sistemas de tratamiento de las aguas residuales, debido a que gran parte de ellos no son biodegradables o son muy lentamente descompuestos por los sistemas biológicos de tratamiento.

Materia inorgánica.

Los compuestos inorgánicos de las aguas naturales y de desechos son importantes para establecer y controlar la calidad del agua. Cuando la concentración de sustancias inorgánicas en el agua se incrementa se deteriora la calidad de las aguas naturales, por lo que es conveniente examinar el origen de éstos.

- a) pH. La concentración del ión hidrógeno es un parámetro importante de la calidad de las aguas naturales y de desecho. El rango de concentración adecuado para la existencia de gran parte de la vida biológica es pequeño y crítico.
- b) Cloruros. Es uno de los aniones inorgánicos que se presentan en mayor concentración en las aguas naturales y de desecho, dado que los métodos convencionales de tratamiento no eliminan cantidades importantes de cloruros.⁽⁵⁾
- c) Alcalinidad. Que es la habilidad de un agua residual para recibir protones, es tan significativa como la acidez para realizar el tratamiento biológico, aunque la propia formación de bióxido de carbono en un sistema biológico de depuración actúa como un agente amortiguador (se han hecho estimaciones de que una alcalinidad medida como 250g de carbonato de calcio puede ser neutralizada por la generación de CO₂ durante la remoción de 500 g de materia orgánica, medida como demanda bioquímica de oxígeno, DBO).⁽²⁾
- d) Nitrógeno y fósforo. El nitrógeno y el fósforo son elementos necesarios para el crecimiento biológico de las plantas, el nitrógeno es esencial para la síntesis de proteínas, cuando esta presente en las aguas negras frescas, se encuentra principalmente en la urea, la bacteria la descompone fácilmente formando amoniaco

El envejecimiento de las aguas de desecho domesticas nos indica la cantidad de amoniaco presente. El fósforo orgánico generalmente es de menor importancia en los

Capítulo 2. Antecedentes teóricos.

Características generales del agua.

desechos domésticos, pero es un importante constituyente de los lodos de las aguas de desecho domésticas y de algunos desechos industriales.

e) Azufre. Los sulfatos son compuestos naturales de las fuentes de suministro de agua y de las aguas de desecho domésticas. El azufre se emplea en la síntesis de proteínas y se elimina en su degradación. Los sulfatos son reducidos químicamente por las bacterias a sulfuros y ácido sulfídrico bajo condiciones anaeróbicas, además el ácido sulfídrico es oxidado biológicamente a ácido sulfúrico, corrosivo para las alcantarillas.

f) Gases. Los gases más comunes encontrados en las aguas residuales son: nitrógeno, oxígeno, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y metano. Los tres primeros son gases que se encuentran en la atmósfera y en todas las aguas expuestas al aire y los últimos tres se originan por la descomposición de la materia orgánica presente en las aguas de desecho.⁽⁵⁾

h) Dureza. La dureza, debida a la presencia de sales disueltas de calcio y magnesio, mide la capacidad de un agua para producir incrustaciones. Afecta tanto a las aguas domésticas como a las industriales, siendo la principal fuente de depósitos e incrustaciones en calderas, intercambiadores de calor, tuberías, etc. Por el contrario, las aguas muy blandas son agresivas y pueden no ser indicadas para el consumo humano.

La dureza se puede expresar como meq/l, en ppm de CaCO_3 , o en grados hidrométricos de los cuales el más común es el francés. Las aguas con menos de 50 ppm en CaCO_3 se llaman blandas, hasta 100 ligeramente duras, hasta 200 moderadamente duras, y a partir de 200 ppm muy duras.

i) Metales. El ión hierro se puede presentar como ión ferroso, Fe^{+2} , o en la forma más oxidada de ión férrico, Fe^{+3} . La estabilidad de las distintas formas químicas depende del pH, condiciones oxidantes o reductoras del medio de composición de la solución, presencia de materias orgánicas complejadas, etc. La presencia de hierro puede afectar a la potabilidad del agua y, en general, es un inconveniente en las aguas industriales por dar lugar a depósitos e incrustaciones.

Capítulo 2. Antecedentes teóricos.

Características generales del agua.

El ión manganeso se comporta en muchos aspectos de forma similar al hierro. Además de actuar con 2 y 3 cargas positivas, actúa con valencia +4 formando el MnO_2 insoluble. Rara vez el agua contiene más de 1 ppm. y entonces requiere un pH ácido.

Entre los metales tóxicos más comunes son el arsénico, el cadmio, el plomo, el cromo, el bario y el selenio. Todos ellos deben ser estrictamente controlados en el origen de la contaminación. Las mediciones analíticas se realizan en general por espectrofotometría de absorción atómica.⁽⁶⁾

Características biológicas del agua.

Los contaminantes biológicos más importantes de las aguas negras no tratadas, son indudablemente la presencia de organismos patógenos dañinos al hombre. Generalmente se encuentran en las aguas residuales o en las aguas negras, algunos sobreviven durante un largo tiempo en su formas juvenil o adulta, pero si no se encuentran en su camino al huésped necesitan, mueren. Para poder estudiar estos organismos los dividimos en cuatro grandes grupos que son: bacterias, virus, hongos, protozoanos y helmintos.⁽⁶⁾

Características radiológicas del agua.

Un gran número de radionúclidos (actividad de partículas alfa, beta y radioactividad de fotones, uranio natural, radio 226 y 228, radón) son liberados por plantas nucleares al medio ambiente. Con respecto a la contaminación global, solamente núclidos con un gran tiempo de vida media y con suficiente movilidad para dispersarse en el ambiente son importantes 3H , ^{14}C , ^{85}Kr , y ^{129}I pertenecen a este grupo.

La presencia de materiales radioactivos en las aguas es un riesgo de importancia creciente. Al estar sometidas las fuentes de suministro a un creciente peligro de contaminación, las autoridades han establecido valores límites de aceptación. Suelen medirse las actividades alfa y beta mediante contadores de centelleo. Su importancia es más sanitaria que industrial.⁽⁶⁾

2.2.- Tipos de tratamiento de agua.

2.2.1.- Tratamiento fisicoquímico.

Este involucra tanto el llamado tratamiento externo como el interno.

Tratamiento externo.

Sedimentación

Que se llama subsidencia o pre-decantación para eliminar la arena fina y el barro presente en aguas crudas, cuando el contenido de materia en suspensión es superior a los 10, 000 mg/l. Cuando se agrega un reactivo (poli-electrolitos) para la eficiencia del proceso y acelerarlo se le nombra floculación.

Cuando las partículas en suspensión están en estado coloidal, por su tamaño y la carga generalmente electronegativa que poseen, el tiempo que tomarían para asentarse sería de varios años, entonces se agrega un producto capaz de neutralizar la carga del coloide y formar un precipitado. Los coagulantes más comunes son: sulfato de aluminio, aluminato sódico, cloruro férrico, sulfato ferroso y cloruro de aluminio.

El mismo principio aplicado buscando abatir la dureza y la sílice en frío o en caliente (94 °C) usando cal, carbonato de sodio y óxido de magnesio se le llama suavización. Todos los procesos anteriores se caracterizan por un denominador común, Precipitado. Este obviamente debe removerse, y parte se logra por decantación o sea dejar el agua en reposo o fluyendo a una velocidad muy baja, que permita que las partículas en suspensión se asienten y se separen por medio de rastras o purgas de lodos. Sin embargo hay partículas pequeñas que es necesario separar por otro medio y este se llama filtración.

Filtración

La filtración es un procedimiento en el que se utiliza el paso de una mezcla sólido-líquido a través de un medio poroso (filtro) que retiene los sólidos y deja pasar los líquidos (filtrado).

Si las materias en suspensión que deben separarse tienen una dimensión superior a la de los poros, quedarán retenidas en la superficie del filtro. La filtración se denomina, en ese

Capítulo 2. Antecedentes teóricos.

caso, superficial o en torta, o también sobre soporte. En caso contrario, las partículas quedarán retenidas en el interior de la masa porosa y la filtración se denomina en volumen o en profundidad, o también sobre lecho filtrante.

Osmosis inversa.

Este es un proceso en el cual, el agua es forzada a través de una membrana semipermeable, cuando la diferencial de presión entre los dos lados de la membrana es mayor que la presión osmótica, y no es simplemente el flujo a través de un poro más o menos pequeño, sino la difusión de una molécula de agua a la vez a través de huecos en la estructura molecular de la membrana, de polímero amorfo que normalmente la forma.

El producto obtenido aproximadamente es del orden de los 10% del total de sólidos disueltos contenidos en el agua inicialmente, mientras que el resto de ellos quedan en lo que se llama el rechazo. Sin embargo para obtener esta pureza hay que rechazar una cantidad muy elevada de agua ya que si se disminuye el rechazo o purga permitiendo alta concentración en ese lado de la membrana la calidad del efluente disminuye considerablemente.

De esta forma, en general si se desea una agua con 100 ppm de sólidos totales a partir de 1000 ppm originales, de cada 1000 L. de agua original se obtendrán entre 150 y 200 L. de agua de buena calidad, rechazándose el resto.⁽⁷⁾

Intercambio iónico.

Un material de intercambio iónico es un sólido con una estructura de red molecular que contiene centros eléctricamente cargados, de un determinado signo, y iones móviles de signo opuesto. En un intercambiador catiónico, la red molecular inmóvil es aniónica; los iones móviles son cationes. En un intercambiador aniónico, los signos se invierten.

Como el nombre lo implica, el intercambio de iones puede usarse para sustituir un ion por otro, en una solución. Por ejemplo, si a través de una columna de intercambiador catiónico (que generalmente contiene iones Na^+) se pasa agua, que contiene iones Ca^{2+} , se produce un desplazamiento, y aparecen iones Na^+ en el efluente. Este proceso se llama ablandamiento de aguas, pues evita la subsecuente precipitación de un jabón de calcio insoluble.

Una resina catiónica que se trate con agua acidificada se enriquece en iones H^+ (aq); una resina aniónica, tratada con una solución básica, toma iones OH^- (aq). Cuando una cierta agua que contenga impurezas minerales, se trata con dos de estas resinas en serie, los cationes y aniones salinos se eliminan y quedan sustituidos por H^+ y OH^- , respectivamente. Esta combinación de sustituciones reemplaza las sales con agua, por lo que se puede considerar como una acción desmineralizante comparable a la destilación.

Entre los materiales de intercambio iónico podemos citar los silicatos naturales (zeolitas: por ejemplo, $CaAl_2Si_2O_7 \cdot (H_2O)_6$, y $Na_5Al_3Si_3O_{14}Cl_2$) y una gran variedad de resinas sintéticas.

El uso de resinas de intercambio catiónico hace posible obtener separaciones rápidas y eficientes de grupos de cationes muy similares, que difícilmente podrían separarse con otros métodos. Como por ejemplo podemos citar los cationes de los metales alcalinos, de los elementos lantánidos (tierras raras) y de los actínidos (tierras raras pesadas) ⁽²⁾

Tratamiento interno.

Llamados también tratamientos químicos, complementan normalmente los tratamientos externos vistos anteriormente y terminan de acondicionar el agua para el uso al cual se va a destinar

En el tratamiento de las aguas potables, que debe responder a unos fines comunes, se utiliza un número relativamente limitado de procedimientos, aunque éstos ciertamente se perfeccionan cada vez más. La industria requiere, en cambio, para unas necesidades múltiples, unas calidades de agua para cuya obtención no siempre pueden adoptarse unos procesos comunes de depuración.

La mayor parte de las aguas, aun en el caso de que sean totalmente claras, o hayan sido sometidas a un tratamiento previo, se encuentran generalmente, contaminadas por microbios nocivos para el organismo humano. Puede obtenerse una depuración bacteriológica no despreciable, con algunos filtros que trabajan a muy pequeña velocidad, pero su acción debe completarse siempre con una esterilización eficaz.

Los principales agentes de esterilización empleados industrialmente son:

- El cloro y sus derivados.
- El ozono.
- Los rayos ultravioleta.

Esterilización por cloro y sus derivados.

El cloro, debido a su gran eficacia, incluso en dosis extremadamente pequeñas, y a su facilidad de empleo, es el reactivo más utilizado para la esterilización del agua. Posee un poder oxidante muy elevado, que favorece la destrucción de las materias orgánicas. Su acción microbicida puede explicarse por la destrucción de las diastasas indispensables para la vida de los gérmenes microbianos.

Como fuente de obtención de este reactivo se utiliza normalmente cloro gaseoso o hipoclorito de sodio o de calcio. La esterilización se efectúa mejor en medio ácido que en medio alcalino, y es más eficaz cuanto mayor es el tiempo de contacto entre el agua y el reactivo. Si el tiempo de contacto es pequeño, se puede compensar con el empleo de una dosis mayor de reactivos.

También existen las cloraminas que son antisépticos muy estables, cuya acción es menos rápida que la del cloro, pero que subsisten en el agua durante un tiempo mayor. Se preparan, generalmente, a partir de cloro y de amoníaco, la dosis de amoníaco esta comprendida entre 1/4 y 1/2 de la dosis de cloro. Se utiliza poco actualmente.

Esterilización por Ozono.

El ozono es un gas ligeramente azul de olor acre, es inestable y se descompone fácilmente en oxígeno normal, que es un potente oxidante. Inmediatamente que se genera se dispersa en el agua bajo tratamiento, en concentración suficiente es un bactericida efectivo, pero el gas debe tener contacto directo con los organismos para destruirlos. Sólo un pequeño porcentaje del oxígeno se convierte en ozono (alrededor del 1%). La planta de generación es elaborada, costosa y requiere ser operada por expertos.

Sirve como desinfectante en plantas de tratamiento de aguas, su uso es limitado, se usa principalmente para controlar olores y sabores.

Esterilización por rayos ultravioleta.

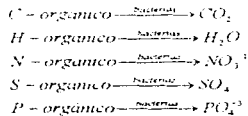
Los rayos ultravioleta se producen por lámparas de vapor de mercurio a muy baja presión. Su potencia es de 200 watts y la duración media de vida es de 2000 a 4000 h. El agua que se ha de esterilizar debe circular por las proximidades de la lámpara, en una corriente de menor espesor posible, ya que los rayos ultravioleta son absorbidos rápidamente por el agua.

Una ampolla de 25 watts puede esterilizar unos 2000 L de agua por hora, con un espesor de capa de 15 a 20 cm. pero, en la práctica, para obtener una esterilización suficientemente rápida, debe contarse con un consumo del orden de 40 Wh por metro cúbico de agua tratada.

El tratamiento se efectúa generalmente a presión. Se hace pasar el agua a tratar por el interior de un tubo en cuyo centro se encuentra otro tubo de cuarzo que envuelve la lámpara emisora de la radiación ultravioleta. De esta forma, el agua que debe esterilizarse se encuentra expuesta a las radiaciones germicidas en las condiciones indicadas de paso por una lámina delgada.⁽⁷⁾

2.2.2.- Tratamiento biológico.

Desde el punto de vista del tratamiento biológico, las bacterias pueden considerarse como diminutos reactores químicos automáticos. Son bastante más baratos de operar que los reactores hechos por el hombre; son autoajustables y se dan automantenimiento. La oxidación biológica es la conversión bacteriana de elementos de sus formas orgánicas a sus formas inorgánicas más oxidadas. Este proceso se conoce como mineralización:



Las bacterias oxidan los contaminantes orgánicos disueltos en las aguas residuales para suministrarse suficiente energía que les permita sintetizar moléculas complejas como las de las proteínas y polisacáridos (carbohidratos), necesitan para construir nuevas células.

El metabolismo bacteriano tiene dos mecanismos, el catabolismo (que significa ruptura) para obtener energía y el anabolismo (que significa construcción) para síntesis. La oxidación de desechos se conoce como aerobia cuando se usa oxígeno molecular como el agente oxidante.

El balance de nutrientes requeridos para el crecimiento bacteriano es de 20 partes de materia orgánica carbonosa medida como DBO por una parte de N y 0.2 partes de P. Los desagües domésticos, en general, tienen esta composición por lo que resultan ideales para el cultivo microbiano (o sea, para su degradación biológica en plantas de tratamiento). Sin embargo, los efluentes industriales carecen casi siempre de alguno de estos nutrientes básicos.

Cuando no se tiene oxígeno molecular para realizar estas reacciones de mineralización, al proceso se le conoce como anaerobio. En éste, haciendo una abstracción muy simplista puede decirse que la materia orgánica es degradada en dos etapas por dos grupos de bacterias anaerobias: las que convierten la materia orgánica a ácidos grasos, principalmente ácido acético y las que convierten estos ácidos en metano.

Las bacterias que producen ácido proliferan mucho más rápidamente que las que producen metano ya que tienen tiempos de duplicación de pocas horas en comparación con las metanogénicas que los tienen de varios días. Por ello es importante asegurar que se tienen poblaciones mucho más grandes y saludables de estas últimas ya que sin ellas no se completa el ciclo y se tiene un proceso solamente de acidogénesis (conocido como putrefacción).

Cabe mencionar que las bacterias metanogénicas son sensibles a la acidez y/o alcalinidad y que cuando se tienen alcalinidades medidas como carbonato de calcio mayores de 1000 mg/L, el sistema las favorece.

Residuos principales generados en plantas de tratamiento de aguas residuales.(2)

Residuos sólidos-líquidos:

* Tratamientos químicos:

1. Lodos con alumbre.
2. Lodos con hierro.
3. Lodos poliméricos.
4. Lodos de suavización de agua.
5. Lodos de retrolavados.
6. Carbón activado gastado o descargas de estos sistemas.
7. Residuos de filtros de arena lentos.
8. Residuos de sistemas de remoción de hierro y manganeso.
9. Residuos de ayudafiltros.

* Tratamiento biológicos:

10. Lodos biológicos.

Residuos líquidos:

11. Salmueras de regeneración de sistemas de intercambio iónico.
12. Residuos de regeneración de alúmina activada.
13. Residuos de la ósmosis inversa.
14. Aguas de lavado de gases generados (biogases, gases desorbidos o gases de incineración).

Residuos gaseosos:

15. Gases desorbidos con aire.
16. Biogases
17. Gases de sistemas de incineración.

2.3.- Tratamiento electroquímico.

2.3.1.- Introducción.

La electroquímica es la ciencia que estudia las interacciones entre la corriente eléctrica y los sistemas químicos. La ingeniería electroquímica es el conjunto de conocimientos y habilidades mediante los cuales se diseña la infraestructura productiva en el ambiente de la tecnología electroquímica.⁽⁹⁾

La electroquímica es la ciencia básica en que se han de fundar muchos de los avances orientados eléctricamente durante las próximas décadas. Incluye las síntesis de energía alimentadas eléctricamente, las extracciones (incluyendo la agua dulce a partir de aguas saladas), mecanización, estabilización de materiales, almacenamiento de energía en forma de electricidad, conversión eficiente en electricidad de los combustibles fósiles remanentes y la base para los desarrollos prácticos en biología celular.

De forma correspondiente con este desarrollo básico se producirá una necesidad creciente de la inversión para la recuperación de la contaminación atmosférica y del agua (incluso del mar) y un creciente agotamiento de los recursos.

Los líquidos que hayan sufrido contaminación se regenerarán por electrodiálisis. "Las aguas residuales se tratarán electroquímicamente". Podríamos mencionar otras muchas áreas de avances probables. Durante las próximas décadas una parte creciente de lo que nos rodea tendrá un aspecto electroquímico.⁽¹⁰⁾

2.3.2.- Sistemas electroquímicos.

El objetivo de la electroquímica es el estudio de la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica. La naturaleza eléctrica de la materia y el carácter eléctrico de las interacciones químicas a nivel atómico ponen de manifiesto la dificultad de limitar el campo de la electroquímica dentro de las ciencias físico-químicas.

Así, mientras algunos autores reservan a la electroquímica el estudio de los procesos que tienen lugar en los electrodos, otros consideran como electroquímica todo fenómeno eléctrico que implique materia.

La tendencia actual es reunir en la electroquímica los resultados de la aplicación de la electrostática, a determinados campos de la teoría de la estructura de la materia. En realidad, esta aplicación queda restringida a los iones en sistemas fluidos, a la superficie en contacto con éstos y a las reacciones de transferencia de carga a través de la interfase entre tales fluidos y superficies.

De este modo, se configura la electroquímica de los iones en disolución y de las sales fundidas, llamada iónica, y la electroquímica de los procesos heterogéneos de transferencia de carga en la superficie del electrodo, llamada electrodoica, con lo que quedan definidas las dos ramas principales de la electroquímica.

En las últimas décadas, la investigación electroquímica se ha orientado principalmente hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos. Estos trabajos se han desarrollado a un ritmo sin precedentes, como resulta evidente por el número y extensión de las experiencias publicadas en las revistas especializadas.⁽¹¹⁾

2.3.2.1.- Conducción Metálica.

Desde los tiempos del descubrimiento del electrón se sabe que una corriente eléctrica en un metal es un flujo de electrones. En un metal, los electrones internos de cada átomo permanecen con sus respectivos núcleos, pero uno o más electrones externos de cada átomo están deslocalizados y son compartidos por todos ellos, y estos electrones de conducción pueden moverse libremente bajo la influencia de un campo eléctrico.

Los núcleos no migran durante este proceso. Cada electrón que sale del metal en un extremo es reemplazado por un electrón idéntico que entra en el otro extremo. A este tipo de conducción se le llama conducción electrónica o metálica, y puede continuar indefinidamente sin producir ningún cambio observable en el metal.

2.3.2.2.- Conducción iónica.

Las notables propiedades de las soluciones de electrólitos pueden comprenderse al suponer que el soluto está presente en forma de partículas cargadas, esto es, iones. Cuando a un líquido que contiene iones se le aplica un campo eléctrico, los iones positivos se moverán hacia el electrodo de carga negativa, y los negativos hacia el de carga positiva. Este movimiento de cargas constituye una corriente eléctrica.

En un metal, las únicas partículas cargadas móviles son electrones negativos, pero, en las soluciones existen ambos tipos de iones; positivos y negativos.

El movimiento de una carga positiva en una dirección cumple el mismo propósito en cuanto a la conducción de corriente, que el movimiento de una carga negativa en dirección opuesta. Se dice entonces que los metales tienen portadores de carga de un sólo signo, mientras que las soluciones contienen transportadores de carga de ambos signos.

La dependencia conductividad-temperatura en las soluciones concuerda con esta idea; puesto que la viscosidad de un líquido disminuye al aumentar la temperatura, los iones pueden moverse con mayor facilidad a través de la solución mientras mayor sea la temperatura, y la conductividad debe aumentar al aumentar la temperatura, como efectivamente sucede.⁽⁸⁾

Al disolver compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones en solución. En los compuestos iónicos, los iones están presentes en el cristal, y por la acción del disolvente pasan a la disolución, mientras que en las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente. En el primer caso se habla de electrolitos intrínsecos, y en el segundo, de electrolitos potenciales.

La estructura de la disolución iónica formada se puede explicar mediante las fuerzas intermoleculares que actúan en el sistema, es decir, las interacciones entre las moléculas del disolvente, las interacciones entre iones y moléculas del disolvente y las interacciones entre los iones.

El estudio de las interacciones ion-disolvente da cuenta de los fenómenos de solvatación. La solvatación del protón es el fundamento de las reacciones de transferencia

protónica y permite establecer la teoría de ácidos y bases. Estos fenómenos contribuyen a explicar el equilibrio iónico, incluida la problemática de la solución iónica que, a su vez, esta subordinada a las consecuencias de las interacciones iónicas.

La interacción ión-ión es responsable, en parte, del comportamiento no ideal de los electrolitos, en cuanto origina una distribución preferencial de iones alrededor de un ión central, y cuyo estudio permite calcular el coeficiente de actividad del electrolito.

Quando el electrolito está sujeto a diferencias de fuerzas mecánicas ó de temperatura, a diferencias de potencial eléctrico ó diferencias de potencial químico, se producen fenómenos de transporte en la solución. Este transporte puede tener lugar por convección, por migración ó por difusión.

Al sumergir un metal en un electrolito, por ejemplo, un metal en una disolución de sus iones, se establece un equilibrio electroquímico entre el metal y los iones. La región interfacial entre el metal y la disolución presenta gran interés, pues en dicha interfase se establecen diferencias de potencial, a partir de las cuales se puede estudiar teóricamente el concepto de potencial de electrodo ⁽¹⁾

2.3.2.3.- Los electrodos.

Introducción.

Quando se producen reacciones químicas en las superficies (llamadas reacciones heterogéneas), generalmente se observa que hay una gran dependencia entre la velocidad y la naturaleza de la superficie de que se trate.

Sobre algunas superficies la velocidad puede ser tan pequeña que se dice que la reacción no tiene lugar. Sobre otras, frecuentemente de metales, pero también de óxidos, la velocidad es grande; tales superficies se dice que catalizan la reacción en cuestión, es decir hacen que tengan lugar más rápidamente de lo que se produciría sin su presencia, sin que la superficie experimente ninguna variación después de la reacción.

Los conductores electrónicos, que son la fuente y el sumidero de los electrones en las reacciones de transferencia de electrones entre las fases, se llaman electrodos y se considera, como ya se dijo antes, que son catalizadores. (10)

Tipos de electrodo.

Electrodo de metal. El electrodo de metal, como su nombre lo indica, es una pieza metálica que se pone en contacto con una solución de iones de ese mismo metal.

Electrodo de amalgama. La amalgama líquida tiene la propiedad de eliminar los efectos no reproducibles debido a tensiones que en los electrodos de metal sólido si se presentan.

Electrodo de gas. Este electrodo se halla conformado por un metal inerte (platino u oro) en contacto con una solución y un flujo gaseoso.

Electrodo de oxido-reducción. Consta de un metal inerte que se pone en contacto con las especies iónicas, mismas que cambian su estado de oxidación al efectuarse el intercambio electrónico en los límites con la solución.

Electrodo de sal insoluble-metal. En estos electrodos, el metal se recubre con una de sus sales de baja solubilidad, y se le pone en contacto con una solución que contenga el mismo anión que la sal.

Procesos de electrodo.

Cuando se pasa una corriente directa a través de una solución de NaCl, se produce desprendimiento de gases en los electrodos (conductores metálicos en contacto con la solución), y la composición química de la solución sufre cambios en las cercanías de dichos electrodos.

Nota: Con una corriente alterna, la reacción que ocurre en un hemicio se nulifica en el siguiente hemicio, a menos que la frecuencia sea lo suficientemente baja como para permitir el escape de gases antes que la corriente se invierta.

Tratamiento electroquímico.

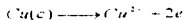
Todo parece indicar que, el simple paso de una corriente eléctrica a través de una solución conductora, debe ir acompañado de una reacción química (el desprendimiento de gases es la más común aunque no la única de estas reacciones). A este par de reacciones (una en cada electrodo) causadas por la electricidad se le llama electrólisis. A un soluto que pueda disolverse en un disolvente adecuado (generalmente agua) para formar una solución conductora se le llama electrólito.

Dijimos que el paso de corriente a través de un conductor electrolítico va siempre acompañado de reacciones en los electrodos. En uno de ellos, el electrólito toma electrones, y alguna molécula o ión debe aceptarlos y reducirse. El electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo. En el otro electrodo, el electrolito cede el mismo número de electrones, y una especie química se oxida; este electrodo es el ánodo. Las reacciones posibles en los electrodos pueden ser de diversos tipos; la siguiente lista cubre los más comunes aunque existen muchos más.

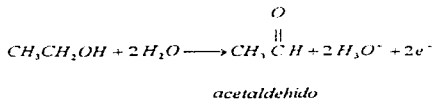
Reacciones de ánodo

Entre las reacciones de ánodo se incluyen las siguientes:

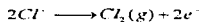
- a) El metal del cual está hecho el electrodo se puede oxidar formando iones positivos.



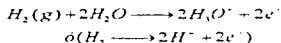
- b) Uno de los constituyentes de la solución, neutro o cargado, puede oxidarse y permanecer en solución.



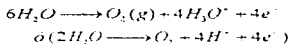
c) Un ión negativo de la solución puede transformarse en una molécula neutra y escapar en forma de gas.



d) Un gas en contacto con el electrodo puede oxidarse formando un ión positivo.



e) En una solución acuosa, el agua puede oxidarse a oxígeno gaseoso.



Puesto que el agua es la especie predominante en una solución acuosa diluida, la reacción e) siempre es posible. Casi siempre se verifica, cuando menos hasta cierto grado, y resulta la reacción principal, a menos que alguna otra oxidación sea más fácil.

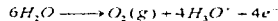
Reacciones de cátodo

(a) Un ión positivo en solución puede reducirse al elemento, que se deposita en el electrodo. (b) Un constituyente de la solución puede reducirse y permanecer en solución. (c) Un gas en contacto con el electrodo puede reducirse a un ión negativo. (Las inversas de las reacciones de ánodo en (a), (b) y (c) pueden servir como ilustraciones) (d) En una solución acuosa, el agua se puede reducir a hidrógeno gaseoso



Como en el caso del O_2 en el ánodo, esta reacción es siempre una posibilidad en solución acuosa. Las ecuaciones de las reacciones de ánodo y de las reacciones de cátodo de una misma solución pueden sumarse para obtener la ecuación de la reacción general. El número de electrones cedidos en un electrodo debe ser igual al número de electrones aceptados por el otro electrodo, y por consiguiente, es posible que cada ecuación tenga que

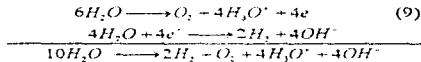
multiplicarse por un coeficiente que haga que el número de electrones sea igual en ambas. Si las ecuaciones parciales son:



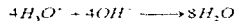
y



Tenemos que duplicar la segunda, o dividir entre dos la primera, para indicar que existe conservación de electrones en el proceso total:



Este es el resultado final cuando, en las cercanías de los electrodos, las soluciones no se mezclan entre sí. Sin embargo, si se agita la solución, los iones H_3O^+ y OH^- reaccionan para formar agua.



El proceso total es



que equivale a la simple descomposición del agua en sus elementos. Una separación de la carga negativa de la positiva en cantidades apreciables (superior a unos cuantos iones), a distancias considerables (más de unos cuantos diámetros moleculares), requeriría una enorme cantidad de energía.

Tratamiento electroquímico.

Por lo tanto, todas y cada una de las partes de la solución deben ser eléctricamente neutras. La reacción (9) produce iones positivos alrededor del ánodo; estos iones se alejarán, pero no podrán cruzar hacia el cátodo instantáneamente.

Para preservar la neutralidad eléctrica en los alrededores del ánodo, debe haber iones negativos que puedan moverse cerca de dicho electrodo para compensar los iones H_3O^+ que se han alejado. Análogamente, algunos iones positivos migran a la proximidad del cátodo para compensar la carga de los iones OH^- que ahí se producen.

Signo de los electrodos

En una celda galvánica, los electrones son alimentados al ánodo por la oxidación (pérdida de electrones) que esta ocurriendo. El ánodo empuja estos electrones al circuito externo y se considera como el electrodo negativo (la fuente de carga negativa). El cátodo es una pila de electrones y constituye el electrodo positivo.

En una celda de electrólisis, el cátodo es también la pila de electrones, pero los electrones son alimentados al cátodo conectándolo a la terminal negativa (fuente de electrones) de un generador o de una celda galvánica. Por lo tanto, el cátodo de una celda de electrólisis constituye el electrodo negativo. La terminal positiva de la fuente de energía extrae electrones del ánodo, y éste constituye el electrodo positivo.

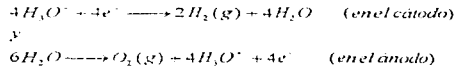
Cualquiera que sea el tipo de celda, la oxidación ocurre en el ánodo y la reducción en el cátodo. La única diferencia estriba en cual será el electrodo positivo y cuál será el electrodo negativo.

La siguiente tabla resume los diferentes usos descritos:

	Anodo	Cátodo
Celda galvánica (fuente de energía).	-, oxidación	+, reducción
Celda electrolítica (consume energía).	+, oxidación	-, reducción

2.3.2.4.- Potencial de descomposición.

Considérese la electrólisis, con electrodos de Pt, de agua que contiene algo de ácido sulfúrico para hacerla conductora. Las reacciones son:



Tan pronto como comienza a fluir la corriente, la liberación de O_2 y H_2 convierte al aparato en una celda galvánica

$$\text{La fem de la celda es: } \mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E}_1^0 = 0 - 1.229 = -1.229 \text{ V}$$

Si todas las concentraciones y presiones son 1, y no difieren grandemente de este valor en la situación real.

La celda está tratando de hacer fluir corriente, en dirección opuesta a la corriente con la cual estamos tratando de electrolizar la solución. Para poder contrarrestar esta fem de oposición, la fem aplicada debe ser de cuando menos 1.2 V.

Por cada coulomb que pasa, el agua utiliza 1.2 joules para transformarse en la forma menos estable de hidrógeno y oxígeno. La energía en exceso a este valor es la única disponible para contrarrestar la resistencia eléctrica del circuito. Si la fem aplicada se aumenta gradualmente desde cero, no habrá flujo de corriente hasta que se llegue a 1.2 V. Después de esto, la corriente aumenta siguiendo una línea recta, cuya pendiente está determinada por la resistencia del circuito.

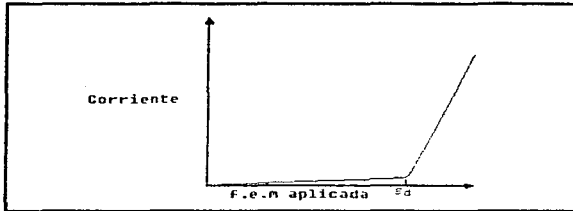


Fig.2.3.1 Relación entre la corriente y la fem en una celda electrolítica; E_d voltaje de descomposición.

La fem con la cual comienza el aumento de línea recta se llama potencial de descomposición de la solución, y se representa con e_d . El potencial de descomposición debe ser cuando menos igual a la fem reversible de la celda cuya reacción es opuesta a la reacción de electrólisis deseada.

Sin embargo, frecuentemente es necesario aumentar la fem hasta un punto considerablemente superior a este valor, para poder provocar la reacción con velocidad apreciable. Este exceso de potencial se llama sobrepotencial, y depende de la naturaleza de la superficie de los electrodos, de la corriente por unidad de área, y de la composición de la solución.

Los sobrepotenciales de gran magnitud se presentan solamente cuando los productos de la reacción son gases. Los valores típicos de sobrepotencial varían desde cero a un volt. Entonces, el potencial de descomposición es el valor mínimo calculado a partir de valores de e^0 , más el sobrepotencial.

Aun en ausencia de sobrepotencial, el potencial necesario para causar la electrólisis a velocidad apreciable puede ser considerablemente mayor que el calculado a partir de valores de e^0 . Estos valores se aplican a concentraciones unitarias de todas las especies, y la electrólisis provoca faltas de uniformidad en la concentración del electrolito, de tal manera que

el efecto es siempre de aumento en el potencial requerido. Este efecto se llama polarización y frecuentemente puede disminuirse por medio de una simple agitación de la solución.⁽⁸⁾

El sobrepotencial del ánodo o del cátodo es función de las siguientes variables:

- 1.- De la naturaleza y estado físico del metal empleado en los electrodos
- 2.- Del estado físico de la sustancia depositada. Si es un metal, el sobrepotencial es generalmente pequeño; si es un gas, oxígeno o hidrógeno, el sobrepotencial es relativamente alto.
- 3.- De la densidad de corriente empleada. Para densidades de corriente hasta de 0.01 amperios por centímetro cuadrado, el sobrepotencial aumenta muy rápidamente con la densidad de corriente; por arriba de este valor, el sobrepotencial sigue aumentando, pero menos rápidamente.
- 4.- De la variación de concentración, o del gradiente de concentración, en las proximidades de los electrodos, el sobrepotencial es tanto mayor cuanto mayor es el gradiente de concentración. El gradiente de concentración depende de la densidad de corriente, de la temperatura y de la agitación de la solución.

Como regla general, para los metales, los sobrepotenciales son pequeños. Al oxígeno le corresponde un sobrepotencial en el ánodo de aproximadamente 0.45 voltios, en solución ácida, y de aproximadamente 1 voltio en solución alcalina, con electrodos de platino con superficie pulida y para una densidad de 0.02-0.03 amperios por centímetro cuadrado.

El sobrepotencial del hidrógeno tiene gran importancia en las separaciones y determinaciones del electroanálisis. En soluciones alcalinas, el sobrepotencial del hidrógeno es algo más alto (0.05-0.3 voltio) que en soluciones ácidas.⁽¹²⁾ La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida. Las leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase

La transformación electroquímica de 1 mol de especie electroactiva requiere el paso de nF culombios, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday. Esta constante es igual a 96497 C mol^{-1} , es decir, la carga necesaria para transformar 1 mol de especie electroactiva con transferencia de un número de carga unidad. Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It , la relación It/nF da el número de moles transformados durante el tiempo considerado.

De este modo, la extensión de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo. La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especies electroactivas transformadas por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Así, se puede escribir:

$$\text{velocidad} = \frac{I}{nF}$$

de acuerdo con las leyes de Faraday.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende de dicha interfase, y, en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente, "i", esto es, la corriente por unidad de área aparente de la superficie del electrodo.⁽¹¹⁾

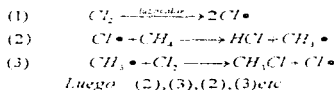
2.3.2.5.- Electrólisis.

La electrólisis es un proceso químico por el cual reacciones químicas son producidas eléctricamente en soluciones. Las aplicaciones más importantes de la electrólisis en la industria, caen dentro de tres categorías: recuperación de metales y electroextracción; síntesis orgánica, y electroconcentración de sólidos, limpieza y desinfección de líquidos.⁽¹²⁾

La electrólisis que tiene lugar en los procesos de electrodos da como resultado una serie de reacciones que son en especial de una gran importancia en el tratamiento de aguas residuales, porque contribuyen a la descomposición de la materia orgánica, cada una en distinta medida. De aquí que se hace indispensable estudiarlas lo mejor posible, esta son.

Formación de radicales libres.

Cuando una molécula se disocia de manera que los electrones de un enlace covalente se desaparean y separan, como en la ecuación (1), la reacción se denomina homólisis. Los fragmentos que de esta manera tienen un electrón impar o desapareado cada uno, se llaman radicales libres. Estos son extremadamente reactivos. De aquí que ordinariamente los radicales libres tengan una existencia transitoria.



El primer paso lo constituye la disociación de una molécula de cloro en dos átomos. Al igual que la ruptura de cualquier enlace, esto necesita energía, la energía de disociación de enlace. La energía se aporta en forma de luz o calor.



La molécula de cloro sufre homólisis, es decir, la ruptura del enlace cloro-cloro, se produce simétricamente, de modo que cada átomo retiene un electrón del par que constituía el enlace covalente. (14)

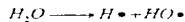
Este electrón impar no está apareado como el resto de los electrones del átomo de cloro, o sea, no tiene compañero con espín opuesto. Al escribir el símbolo de un radical libre, generalmente se incluye un punto para representar al electrón impar, igual que un signo mas o menos forma parte del símbolo de unión.

Este es extremadamente reactivo, debido a que tiende a adquirir un electrón adicional para completar así su octeto; desde otro punto de vista, a cada átomo de cloro se le aportó energía durante la ruptura de la molécula, por lo que esta partícula muy energética tiene una fuerte tendencia a perder energía mediante la formación de un nuevo enlace químico. (15)

Los radicales pueden reaccionar con otros átomos como oxígeno, formando así el radical peróxido el cual es muy reactivo y representa una nueva molécula en el sistema:

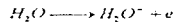


La reacción general aceptada para la radiólisis del agua es:

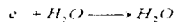


Los planteamientos más probables en la formación de radicales libres, son:

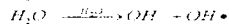
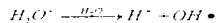
1) Un electrón expulsado de la molécula de agua.



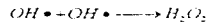
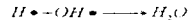
2) Un electrón capturado por otra molécula de agua.



3) El ión positivo (H_2O^+) y el ión negativo ($H_2O^{\bullet -}$), que son formados en presencia de otras moléculas de agua, se descomponen en iones y radicales libres.



Los iones H^+ y OH^- , no contienen una cantidad excesiva de energía y pueden recombinarse para formar H_2O . En cambio los radicales libres $HO\bullet$ y $OH\bullet$ son altamente reactivos, pueden reaccionar para dar: H_2O , H_2 y H_2O_2 .



La probabilidad de las tres reacciones anteriores, depende de la distribución espacial de los radicales, un radical es más probable que reaccione con otro próximo, que con uno que tenga gran distancia respecto a él.

El mecanismo sugiendo para la formación de radicales libres, es suponer que el electrón expulsado no se mueva suficientemente rapido para escapar de la vecindad de los iones (H_2O^+) de los cuales fueron expulsados, la recapturación del e^- por (H_2O^+), forma una molécula muy energética (H_2O^*), la cual inmediatamente se disocia en radicales libres OH^- y H^+ , que son altamente reactivos y puede reaccionar para formar H_2O , H_2 y H_2O_2 . El agua oxigenada es un agente oxidante activo, es capaz de destruir enzimas en sistemas biológicos, por lo que es deseable generar esta sustancia en el medio hasta cierto limite.⁽¹⁶⁾

Formación de ozono.

El ozono es formado por la oxidación anódica del agua en ánodos PbO_2 . No existen estudios de este proceso, mas allá del registro de ciertas eficiencias de corrientes. En ánodos PbO_2/Pb , el alto potencial requiendo puede dar como resultado una severa corrosión durante el proceso, el cual demuestra el limitado interés comercial.

Stender⁽¹⁷⁾ reporta una presencia del 3% de O_3 en agua cuando Na_2SO_4 a 50-60°C es electrolizado a 80 mA cm^{-2} , 2.2% a 70 mA cm^{-2} y 0.33% a 48 mA cm^{-2} . Wabner⁽¹⁷⁾ encuentra datos similares para ánodos PbO_2/Ti a 25°C, 5.3% a 200 mA cm^{-2} y 3.1% a 100 mA cm^{-2} . Otros trabajos han sido hechos por Semchenko⁽¹⁸⁾ quien dice que se alcanza 12% de ozono a 1.2 A dm^{-2} en ácido ortofosforico, además de que la corrosión se pudo controlar bajo ciertas condiciones.

Ha sido demostrado por Folier y Tobias⁽¹⁹⁾ que la generación de ozono ocurre también sobre SnO_2 en altas densidades de corriente. Estos resultados fueron reproducidos en laboratorio y demostraron que la eficiencia de corriente para generación de ozono es siempre más alta sobre SnO_2 que sobre PbO_2 . Los electrodos de SnO_2 no son tan estables en condiciones de generación de ozono y no es claro si la reacción de ozono procede a bajas densidades de corriente y esta involucrada con la oxidación anódica de compuestos organicos.⁽²⁰⁾

2.4.- Electrodo de dióxido de estaño.

2.4.1.- Introducción.

En muchas áreas de aplicación, incluyendo sistemas sólidos (capas en ventanas, celdas solares, electrocromados, pantallas), se requieren conductores transparentes. En lugar de capas de metal muy delgadas; se utilizan óxidos de amplitud de onda, como indio y óxidos de estaño que a menudo satisfacen el compromiso entre una buena transparencia óptica en el espectro de luz visible y un alta conductividad eléctrica.⁽²¹⁾

Las propiedades únicas del SnO₂ hacen que se pueda utilizar en múltiples aplicaciones. Películas delgadas policristalinas y cerámicas con SnO₂ han sido extensamente usadas para la fabricación de resistores. Películas de SnO₂ son usadas para la producción de transistores y otras partes de equipo electrónico donde se requiere transparencia.⁽²²⁾

El SnO₂ dopado ha sido usado como material para electrodos transparentes en fotoelectroquímica. El SnO₂ es un electrodo con un alto sobrepotencial de oxígeno que se puede utilizar para la oxidación de biorefractos orgánicos, los cuales no pueden ser degradados por microorganismos bajo condiciones normales.⁽²³⁾

2.4.2.- Propiedades físicas del electrodo de dióxido de estaño.

El cristal de SnO₂ tiene una estructura rutilo tetragonal. La unidad celular contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno como se observa en la figura siguiente. Cada átomo de estaño está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un octaedro regular, y cada átomo de oxígeno es rodeado por tres átomos de estaño aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero.⁽²²⁾

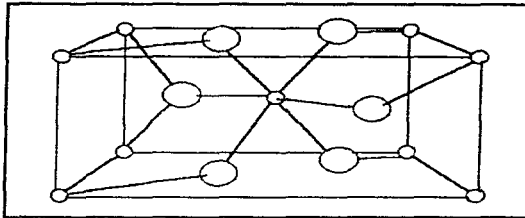


Fig.2.4.1 Célula unitaria de la estructura cristalina de SnO_2

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas dentro de un cristal semiconductor puro es posible obtener un exceso de electrones o huecos, de acuerdo con la naturaleza de dichas impurezas. Por ejemplo, la introducción de un átomo de antimonio por cien millones de átomos de germanio es suficiente para cambiar la resistividad de 47 a 0.038 Ohms-cm.

Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como son el Ge, Sn, C, etc.), se le introduce otro elemento de la quinta columna (Sb, As, P, etc.), los átomos de este último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna formarán uniones covalentes con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna. El quinto electrón de valencia quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece, y su comportamiento será igual al de un electrón libre dentro del cristal.

La impureza que puede producir un electrón de esta manera, se denomina impureza donadora y el semiconductor se llama de tipo "N", debido a que tiene un exceso de electrones (portadores de carga negativa). El SnO_2 dopado es un semiconductor tipo "N" con una amplitud de banda de aproximadamente 3.5 eV y puede ser usado como un material de electrodo con alta conductividad.

Electrodo de dióxido de estaño.

Las propiedades ópticas, de la misma manera que las eléctricas de un semiconductor, dependen de la cantidad de impurezas que existen dentro de su red cristalina. Cuando dicha cantidad alcanza valores muy elevados, las interacciones entre los diferentes átomos de impurezas hacen variar notablemente las propiedades del semiconductor.⁽²²⁾

La combinación de una estabilidad electroquímica alta como consecuencia de la más grande amplitud de banda, la alta conductividad eléctrica del SnO_2 dopado y el alto sobrepotencial de oxígeno, hacen al SnO_2 un material atractivo para la fabricación de electrodos, para la oxidación anódica de compuestos orgánicos en soluciones acuosas.⁽²³⁾

2.4.3.- Preparación de electrodos de dióxido de estaño.

Existen una gran variedad de métodos de deposición, la pirólisis en spray es la más atractiva debido a su relativa simplicidad, es reproducible y existe la posibilidad de variar las condiciones de la película.⁽²⁴⁾

En la pirólisis en spray una solución alcohólica de $\text{SnCl}_4 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ se utiliza para esparcirla sobre un sustrato de titanio calentado a temperaturas de alrededor de 500°C usando pistolas de spray comercialmente disponibles. Se utiliza nitrógeno como gas transportador. El sustrato titanio deber ser previamente tratado, una alternativa es atacarlo con ácido oxálico al 10%.

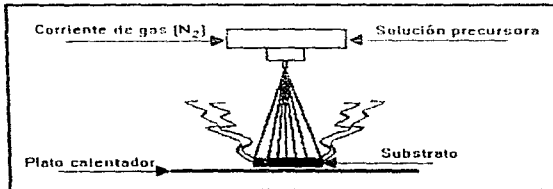
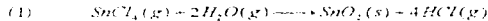


Fig.2.4.2 Esquema simplificado de la técnica de pirólisis en spray

Usualmente la alta conductividad de la película de SnO_2 se obtiene por dopantes como el antimonio, fluor u otros elementos. Antimonio o fluor se pueden introducir por adición de SbCl_3 o NH_4F a la solución rociada. La mejor composición de solución encontrada por algunos investigadores fue de 10 g $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g de SbCl_3 en 100 ml de etanol.⁽²⁰⁾



Cuando se rocía la mezcla aromizada de esta solución sobre el sustrato caliente, la reacción no 1. ocurre en dirección hacia adelante y el resultado es la formación de la capa de SnO_2 en forma uniforme y transparente. La reacción procede lentamente a 500°C y ocurre muy rápidamente a temperaturas por encima de 800°C. Si la temperatura del sustrato es amba de los 1000°C se forma el estaño metálico.

El rango óptimo de temperaturas para la formación de SnO_2 parece ser diferente para cada investigador. Aboaf y Marcotte⁽²⁴⁾ afirman tener buenos resultados en un rango de temperaturas de 377-600°C, mientras que otros autores prefieren temperaturas de 500-800°C y 500-800°C.

El tiempo de vida del electrodo puede ser influenciado por un templado a elevadas temperaturas. El mejor templado gira entorno a 1 h a 600°C en aire. En adición, el tiempo de vida del electrodo SnO_2/Tl se incrementa con el incremento del pH del electrolito.⁽²⁰⁾

Influencia de la concentración de antimonio sobre la resistividad de la película de SnO_2 .

Películas de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, han sido preparadas sobre cuarzos, de soluciones que contienen diferentes concentraciones de Sb. Los resultados se pueden apreciar en la figura 2.4.3. Puede observarse que la resistividad decrece rápidamente para pequeñas adiciones de Sb, hasta alcanzar un valor mínimo, en una cantidad de aproximadamente 3% de Sb en la solución precursora (que corresponde a un valor de 6% en la capa de óxido).

Influencia de la temperatura del sustrato sobre la resistividad de la película de SnO₂.

La figura 2.4.4 muestra los efectos de la temperatura de preparación sobre la resistividad de la película SnO₂-Sb₂O₅ (el contenido de Sb en la solución precursora fue de 3%), medida la resistividad a 25°C. Un valor mínimo es observado a 550°C

El decrecimiento de la resistividad entre 400 y 550°C puede ser debido a la mejor incorporación de Sb(V) en los cristales de SnO₂, cuando la temperatura de preparación está por arriba de los 550°C las especies de Sb empiezan a desaparecer de la película de óxido.

Formación de SnO₂ con respecto a la temperatura de deposición.

Se han preparado películas de SnO₂ sobre cuarzo y titanio por pirólisis en spray, en nueve diferentes temperaturas, entre 350 y 750°C. Abajo de 350°C no hay formación de SnO₂, a temperaturas mayores de 570°C, en el sustrato titanio, la velocidad de formación de TiO₂ es muy grande, causando la pobre adhesión de la película de SnO₂.

El método de pirólisis en spray permite tener una velocidad de deposición tan alta como 0.8 μm min⁻¹(25)

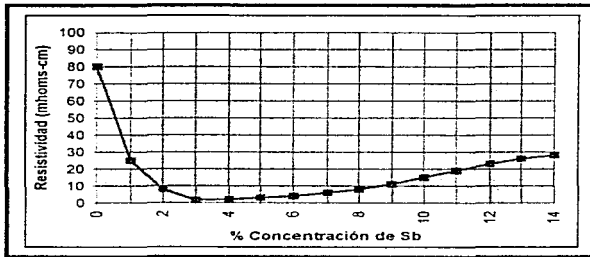


Fig. 2.4.3. Efectos de la concentración de antimonio sobre la resistividad de la película de dióxido de estaño.

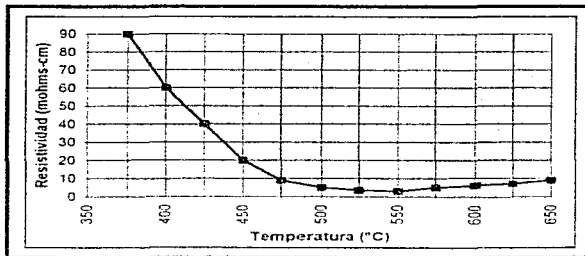


Fig. 2.4.4. Efectos de la temperatura de preparación sobre la resistividad de la película de dióxido de estaño.

2.4.4.- Aplicaciones del electrodo de dióxido de estaño en aguas residuales.

La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en aguas residuales esta siendo estudiada recientemente. Principalmente en aquellas aguas que presentan contaminantes fenólicos o sus derivados aromáticos que contienen uno o más grupos hidroxilo. Esto es por su baja biodegradabilidad y alta toxicidad.

La figura 2.4.5 muestra como desaparece el fenol y el carbon organico total, usando el ánodo de SnO_2 en una solución de Na_2SO_4 0.5N (pH = 12) como función de la carga consumida. Mientras el fenol desaparece despues de 1 Ah, la completa remoción de COT (Carbon Organico Total) toma aproximadamente 8 Ah. De hecho el COT puede ser eliminado casi completamente, lo que indica que el fenol es principalmente oxidado a CO_2 .

Una comparacion entre electrodos de titanio platinizado, dióxido de plomo y dióxido de estaño, para la remoción de COT durante la oxidación del fenol, se muestra en la figura 2.4.6. El electrodo de SnO_2 exhibe una mas alta eficiencia para la eliminación de COT que en el caso del Pt o del PbO_2 .

Para la eliminación total del COT en el caso de SnO_2 se necesitaron 8 Ah, mientras que para el Pt o el PbO_2 la eliminación del COT, es bastante ineficiente para ese mismo tiempo.

La baja eficiencia del Pt y del PbO_2 es debido a la gran fuga de energia que existe por generación de oxígeno. En adición a esto, ya se ha demostrado que en el caso del ánodo de Pt, la reacción de oxidación se detiene en productos como ácido maleico o ácido oxálico.

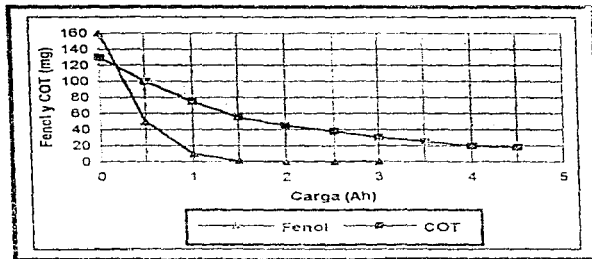


Fig. 2.4.5. Remoción de 1000 p.p.m de fenol y su respectivo carbón orgánico total COT por oxidación anódica usando un ánodo de dióxido de estaño, a 30 mA/cm^2 en un electrolito pH 12 como función de la carga consumida.

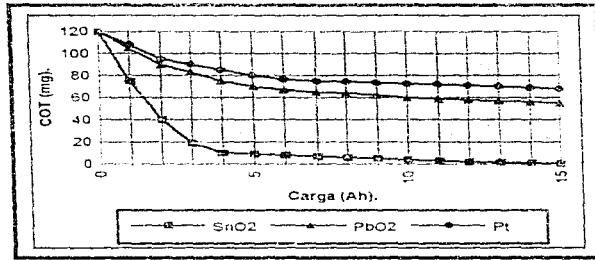


Fig. 2.4.6. Remoción de carbón orgánico total originado de 1000 p.p.m de fenol en el electrolito como una función de la carga consumida para diferentes materiales de electrodos: dióxido de estaño, dióxido de plomo y platino, la densidad de corriente es de 30 mA/cm^2 .

Recientemente Stucki⁽²⁰⁾ junto con sus colaboradores, han mostrado que los ánodos de SnO_2 dopados oxidan en un amplio intervalo de compuestos orgánicos con una eficiencia casi cinco veces mayor que con los ánodos de platino.

Asumiendo que tenemos una celda de 4 V, el cual es realista para el tipo de técnica aplicada, para la eliminación de 1 kg de fenol (1 m³ contiene 1000 p.p.m) se consumen 20 kWh, y para la eliminación de 1kg de COT, 110 kWh son necesarios.

El resultado con fenol muestra que el uso de un ánodo de SnO_2 incrementa la eficiencia de corriente para la remoción de COT en aguas de desecho significativamente, y potencialmente hará que el uso del proceso electroquímico sea bastante interesante para el tratamiento de aguas con compuestos orgánicos.⁽²⁰⁾

2.5.- Electrodo de dióxido de plomo.

2.5.1.- Introducción.

Aunque los ánodos base grafito están en uso, por algunas industrias para la producción de cloro e hipoclorito de sodio, el crecimiento parece ser ahora hacia electrodos con base de titanio, los cuales permiten construir celdas metálicamente superiores y electrodos más delgados.

El concepto de un electrodo sobre un sustrato de titanio (un metal fuertemente reductor), con una capa de PbO_2 ha estado siempre presente. La capa de PbO_2 es altamente oxidante y por ello también se le ha tenido en mente para ser utilizado en tratamiento de aguas residuales.

2.5.2.- Propiedades físicas de electrodo de dióxido de plomo.

El coeficiente térmico de expansión de Ti es cercano al reportado para el PbO_2 , esto minimiza los problemas de choques térmicos. El dióxido de plomo tiene una alta conductividad (equivalente a la del metal bismuto) debido a la movilidad de electrones.

Se ha sugerido que la conductividad está asociada con el exceso de plomo presente en el compuesto no-estequiométrico; otras explicaciones han sido sugeridas, pero todo parece evidenciar que el PbO_2 es un semiconductor altamente dopado con excesos de plomo y una amplitud de banda de aproximadamente 1.5 eV.

Existen dos formas de PbO_2 . Electroquímicamente el α - PbO_2 (de forma ortorrómbica o estructura columbita) es preparado por la electrooxidación de acetato de plomo en solución alcalina. El β - PbO_2 (de forma tetragonal o estructura rutilo) es preparado por la electrooxidación de plomo (II) de soluciones ácidas, usualmente de perclorato ó nitrato.

Para formar exclusivamente β - PbO_2 , debe de controlarse cuidadosamente la densidad de corriente. El α - PbO_2 es un mejor conductor que el β - PbO_2 . Sin embargo Ruetschi y Cahani⁽²⁵⁾ encuentran que α - PbO_2 es más activa que β - PbO_2 .

Existe una estrecha relación entre α - y β - PbO_2 . En ambos casos cada ión metálico está en el centro de un octaédro distorsionado. Las distancias Pb-O (2.15Å-2.16Å) son casi las mismas para ambos cristales. Solamente utilizando rayos X se puede distinguir entre estas dos formas cristalinas. Existe una forma γ de PbO_2 pseudotetragonal que ha sido sugerida; sin embargo, la identificación de esta estructura todavía no ha sido hecha.

2.5.3.- Preparación de electrodos de óxido de plomo.

Existen una docena de patentes que describen la mejor manera de preparar ánodos de PbO_2 . No hay forma de saber en la mayoría de los casos cual es la adecuada para obtener un electrodo de buena calidad; pero lo que sí se puede notar es que en todos los casos se efectúan dos pasos, estos son, un pretratamiento y un proceso de electrodeposición.

Pretratamiento de electrodos de óxido de plomo.

En este paso se considera aplicar al sustrato dos tratamientos, una abrasión mecánica y un desengrase. Para esto se sugiere aplicar un chorro de fina arena a presión, siguiendo con un desengrase utilizando hexano.

Hay que hacer notar que el aplicar un tratamiento con HCl a ebullición, provoca una deposición irregular de PbO_2 , con una fuerte tendencia al rompimiento. Barrett⁽²⁷⁾ dice que el chorro de arena es vital para asegurar una buena adherencia del PbO_2 sobre el sustrato titanio.

Cas: todos los procedimientos especifican algunas maneras para remover la capa de óxido de titanio que se presenta en el sustrato. Algunos investigadores atacan la placa con HF, NaF ó ácido oxálico. Dan un tiempo de 10 min a 25°C en soluciones 0.5 M de HF y 4 M NaF. También hay otros trabajos en donde utilizan H_2SO_4 y HNO_3 .

Proceso de electrodeposición.

Composición del baño.

El PbO_2 puede ser depositado anódicamente por medio de diversos baños. Hampson⁽²⁶⁾ excluye baños basados en fluorboratos, plúmbicos y silicofluoruros, desde densidades de corrientes de 5 mA cm^{-2} , estos dan depósitos frágiles y muy poco adheridos al sustrato.

Baños a base de sales de nitratos y percloratos de plomo dan resultados satisfactorios. Utilizando soluciones de perclorato 2M y 1M de ácido dan excelentes depósitos por ambas 50 mA cm^{-2} , cuidando que el pH no este por debajo del valor de cero. Otros trabajos especifican que las mejores condiciones de pH se encuentran entre 1,5-2,5. La acidificación se puede controlar por adición de PbO .

En casi todas las patentes se preparan baños de nitrato, posiblemente debido a una posible explosión del ácido perclórico.

Algunas soluciones contienen 200 g/l de nitrato de plomo, otras tienen 10 ml de HNO_3 1^o, también hay las que tienen sales de cobre o de níquel. De Nora⁽²⁷⁾ opera con 300 g/l de nitrato de plomo y 3 g/l de sal de cobre con 0,9 g/l de tergitol (un sulfato alquí de sodio), y usa 250 A dm^{-2} de densidad de corriente.

El plomo se deposita cuantitativamente como dióxido, en el ánodo, en presencia de una concentración alta de ácido nítrico (10-15 ml de ácido concentrado por 100 ml del electrolito).

Wabner⁽²⁸⁾ ha reportado la formación de una variedad de PbO_2 en vidrio. Este se forma por un baño de nitrato al cual se le adiciona algo de Ti(IV). La fórmula precisa es: hidrolizar 2,5 ml de $TiCl_4$ en 300 ml de agua destilada, neutralizada con NH_3 , el hidróxido formado es lavado con agua. Este se redisuelve en HNO_3 (10 ml). Finalmente se le adiciona 66 g de nitrato de plomo. La deposición toma lugar a 40 mA cm^{-2} y 20°C⁽²⁹⁾.

Características del depósito.

Un depósito ideal para fines analíticos, debe ser: adherente al electrodo, coherente, compacto y uniformemente distribuido, para que se pueda separar de la solución y lavar sin peligro de pérdidas. Debe evitarse la formación de depósitos esponjosos, pulverulentos, escamosos o granulares, pues se adhieren débilmente al electrodo.

La agitación mecánica, por lo general, mejora las características del depósito, pues disminuye la posibilidad de grandes variaciones de concentración en las proximidades de los electrodos, es decir, que la polarización de concentración se reduce a un mínimo.

Al aumentar la densidad de corriente, hasta un cierto valor crítico, disminuye el tamaño del grano del depósito, al sobrepasar este valor, que depende entre otros factores de la naturaleza del electrolito, de la agitación y de la temperatura, los depósitos no resultan satisfactorios.

Para densidades de corrientes suficientemente elevadas puede, además, desprenderse hidrógeno. Si el desprendimiento de hidrógeno llega a ser apreciable, el depósito del metal es, por lo general, poco adherente, no coherente, de aspecto irregular y esponjoso.⁽¹⁷⁾

Hampson⁽²⁰⁾ reportó que el crecimiento de plomo en el cátodo era un problema y que este fue minimizado utilizando la menor densidad de corriente posible en el cátodo, para lo cual se tuvo que hacer el cátodo más grande que el ánodo. La eficiencia de corriente fue del 100%.

Muchos investigadores reportan que no hay efectos en el depósito en un rango de temperaturas de 20-40°C, como también los baños, son operados a 80°C o en más altas temperaturas. La oficina de minas de Estados Unidos reportó que por encima de los 70°C existe un rompimiento del depósito. Los autores que trabajan con baños en un rango de 60-70°C, mencionan que a temperaturas menores los depósitos tienen un alto sobrepotencial.⁽²¹⁾

Cuando se eleva la temperatura a unos 60-90°C, con frecuencia se mejoran las propiedades físicas del depósito, debido a la disminución de la resistencia de la solución, al aumento de la velocidad de difusión y a las modificaciones de la ionización y del sobrepotaje.

Debe tenerse presente que al finalizar la electrólisis no hay que interrumpir la corriente, mientras los electrodos se encuentren en la solución. Si se cortase la corriente, intervendría la fuerza contraelectromotriz y se atacaría parcialmente el depósito volviendo a pasar a la solución.⁽¹²⁾

La forma del ánodo.

La tradicional base de grafito utilizada para ánodos fue y sigue siendo vanillas de 2-10 cm de diámetro. La adhesión de la capa en estos es usualmente buena. La utilización de sustratos metálicos presenta problemas. Pruebas para depositar el dióxido de plomo sobre extensiones continuas de secciones planas, progresivamente fallan, cuando se presentan defectos al inicio del proceso de depositación.

Mallas expandidas han probado ser una forma ideal sobre la cual depositar PbO_2 . La oficina de minas de Estados Unidos describe otra idea que es hacer orificios en placas planas, en intervalos regulares. Algunos investigadores comentan la importancia de evitar los filos puntiagudos y las esquinas sobre la cual se deposita la capa; si estas están presentes, crecerá poco volumen de dióxido de plomo en esas áreas.⁽³¹⁾

2.5.4.- Un nuevo tipo de ánodo de PbO_2/Ti .

Preparación del nuevo tipo de ánodo de PbO_2/Ti .

Recientemente se ha diseñado un nuevo tipo de ánodo de PbO_2/Ti para usarse en procesos electroquímicos en donde se requiere ánodos de alto sobrepotencial. En este nuevo tipo de ánodo se encontraron algunas ventajas sobre los ánodos metálicos convencionales.

Los sustratos usados consistieron de placas de 100 mm² en titanio expandido en malla (1.5 mm de grosor, el tamaño de la malla es 12.5 mm X 5.6 mm) y de laminas de titanio (3 mm de espesor), las cuales fueron tratadas con chorros de arena, entonces desengrasadas, y finalmente atacadas químicamente.

Los ánodos de PbO_2/Ti fueron producidos por la aplicación a un sustrato de titanio con capas inferiores electroconductoras consistentes principalmente de óxidos de Ti-Ta,

después una capa intermedia de $\alpha\text{-PbO}_2$, y finalmente una capa superior consistente de una mezcla de $\beta\text{-PbO}_2$ y partículas de Ta_2O_5 .

La capa inferior fue producida por descomposición térmica del precursor, el cual preferentemente incluye compuestos de Ti y de Ta; tales capas son necesarias principalmente para proteger al sustrato.

La generación de oxígeno sobre estas puede demoler las capas. La capa intermedia fue producida por electrodeposición en un baño alcalino con plomo. Esta capa juega un papel de aglutinante. En ausencia de esta capa, la capa superior no queda firmemente sostenida por las capas inferiores. La capa superior se produjo por electrodeposición en un baño ácido con plomo, conteniendo partículas finas de Ta_2O_5 suspendidas.

Para producir la capa inferior se utilizaron dos soluciones. La solución A que contiene tres ingredientes principales, TiCl_4 , TaCl_5 y HCl cada una presente en una concentración de 0.13 mol. La solución B contiene un compuesto de platino (0.13 M) que se descompone térmicamente, además de los tres ingredientes anteriores, en sus respectivas concentraciones.

En el primer paso la solución A es aplicada sobre el sustrato con una brocha y se deja secar a 40°C por 15 minutos, y después se calienta a 520°C durante 10 min. Siguiendo el mismo procedimiento se aplican más capas.

En el segundo paso se aplica menor cantidad de capas de la solución B de acuerdo al procedimiento ya mencionado en el primer paso. Las capas inferiores producidas en este estudio fueron aproximadamente de 1 μm de grosor.

Electrodo de dióxido de plomo.

La capa intermedia y la superior son formadas electrolíticamente bajo las condiciones que se muestran en la tabla siguiente.

	Capa intermedia.	Capa superior.
Celda	Entera	Entera
Composición del baño	Nota 1	Nota 2
Temperatura del baño	40°C	70°C
Electrodo opuesto	Nota 3	Nota 3
Densidad de corriente (A dm ⁻²)	1.1	4.0
Espesor de la capa/mm.	0.1	0.2

Nota 1: Solución acuosa de NaOH 3.5 M saturada con PbO

Nota 2: Solución acuosa de Pb(NO₃)₂ al 30% en peso, con partículas de Ta₂O₅ en una proporción de 5 g/dm.

Nota 3: Platino como catodo

Tiempo de vida del electrodo de PbO₂/Ti.

El tiempo de vida fue definido en términos del voltaje de celda. La figura 2.5.1 muestra los dos tipos de electrodos examinados (PbO₂/Ti y Pt/Ti) en una solución acuosa de CH₃CN y H₂SO₄. De acuerdo a lo encontrado, el tiempo de vida del PbO₂/Ti se encontró entre 1.6 y 2.8 años; el tiempo de vida del electrodo de Pt/Ti es tan corto como un día.

El tiempo de vida de los electrodos en función de la densidad de corriente se muestra en la Figura 2.5.2. Las curvas de los tipos de electrodos son de tendencias similares, indicando que la menor densidad de corriente produce el mayor tiempo de vida.

En pruebas de resistencia a la corrosión que se hicieron en ambos tipos de electrodos para soluciones que contiene solventes orgánicos, se encontró que el electrodo de PbO₂/Ti fue superior al Pt/Ti.⁽³²⁾

Capítulo 2. Antecedentes teóricos.

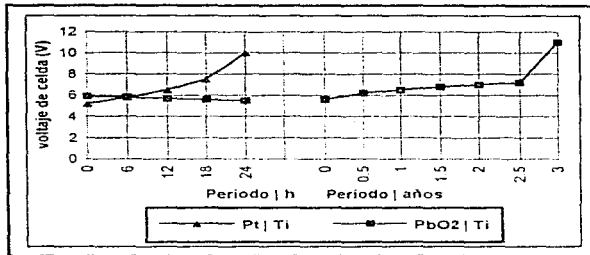


Fig. 2.5.1. Variación del voltaje de celda durante la electrólisis de una solución 7.30 M de acetoniitrilo en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1.02 M a 40°C con un ánodo de titanio platinizado y el nuevo tipo de ánodo de dióxido de plomo base titanio a una densidad de corriente de 50 A/dm².

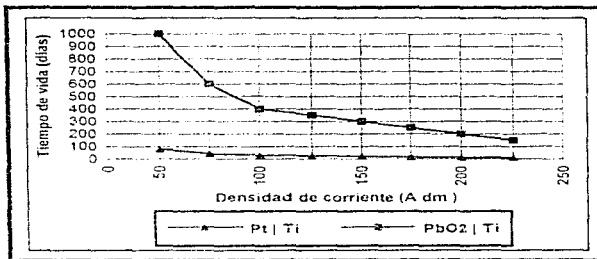


Fig. 2.5.2. Comparación del tiempo de vida de dos tipos de ánodos a varias densidades de corrientes, de una solución 7.30 M de acetoniitrilo en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1.02 M a 40°C.

2.6.- Aplicación en agua de colorantes.

2.6.1.- Introducción.

La industria textil contribuye en gran medida a la contaminación de los cuerpos receptores de agua, debido a que sus descargas, además de residuos de fibra contienen diversas sustancias como residuos de blanqueo, aprestos, mordientes y colorantes entre otros materiales contaminantes que provienen de las diferentes etapas del proceso.

El proceso de fabricación de los diferentes productos textiles, a partir tanto de lana, algodón y fibras sintéticas se lleva a cabo mediante una serie de etapas que son: chamuscado, desaprestado, restregado cáustico, blanqueado, mercenizado, teñido, estampado y acabado. Etapas en las cuales se emplea un gran número de sustancias tales como pectinas, u otros componentes no celulósicos, componentes alcalinos como sosa cáustica, almidón alcohólico polivinílico, acetato polivinílico, carboximetil celulosa entre otros.

Aunque la mayoría de las etapas que están involucradas en el proceso, contribuyen al problema de contaminación, sin duda son el restregado, teñido y acabado los que lo hacen en mayor medida y de estos el teñido, específicamente en el parámetro de color. Por lo que el tratamiento del afluente puede ser muy complicado debido a la presencia de residuos de productos químicos en el agua de desecho cruda.

2.6.2.- Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

Se han propuestos diferentes tipos de procesos de tratamiento para llevar a cabo la decoloración de las aguas residuales de la industria textil, entre estos se tiene la ozonización, coagulación, adsorción, filtración por membranas, intercambio iónico, etc.

Actualmente el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil, se ha limitado a la utilización de procesos por membrana para la remoción de colorante y su recuperación, para poder reutilizar el agua nuevamente en su proceso. Tecnología que es muy eficiente pero, su aplicación a nivel industrial, que involucra grandes volúmenes de agua, lo hace muy costoso.

Por otro lado, se han realizado estudios cuyo objetivo es eliminar la coloración de efluentes textiles mediante la utilización de cultivos puros de microorganismos, tales como *Pseudomonas*, *Rhodotorula*, *Pseudomonas cepacia*, etc.⁽²³⁾

Los métodos tradicionales para la limpieza de las aguas textiles consisten de varias combinaciones de métodos biológicos, físicos y químicos. Debido a la gran variación de la composición de estas aguas casi todos estos métodos se han vuelto inadecuados. Además, el costo del tratamiento ha crecido rápidamente en los últimos años.

2.6.3.- Método electroquímico.

Metodología.

Un método que nunca ha sido considerado antes para la limpieza de aguas residuales textiles es el método electroquímico. Existen trabajos previos que representan un primer paso en este tipo de tratamiento.

En un trabajo de investigación⁽²⁴⁾ se incorporaron procesos como la coagulación química y el tratamiento biológico, con un proceso de floculación electroquímica para formar un método integral. La forma de integrar este proceso electroquímico fue encontrada experimentalmente y se puede ver en la figura 2.6.1.

El proceso consiste primeramente en un depósito de 300 litros con agua de desecho; un controlador de pH (el cual ajusta el pH con H_2SO_4 y $NaOH$), que también sirve para aumentar la conductividad del agua hasta un punto que permita la conductividad electroquímica. El agua es pasada por un tanque de coagulación química; en una primera sección se agrega PAC (cloruro de polialuminio); en la segunda sección se agrega un polímero a una concentración fija de 0.5 mg/l.

Se tiene después un tanque sedimentador con tiempo de residencia hidráulica de 60 minutos. El agua de la parte superior del tanque es pasada a la celda electroquímica, esta tiene una dimensión de 20 cm de ancho X 17 cm de profundidad X 52 cm de largo.

Aplicación en agua de colorantes.

Para una velocidad de flujo de agua de 1 l/min, se tiene un tiempo de residencia hidráulica de 18 min., para la floculación electroquímica. En la celda se instalaron ocho placas de hierro colado y ocho de acero inoxidable, como ánodos y cátodos respectivamente. La corriente eléctrica se suministró por medio de una fuente de poder y el consumo de esa energía se integró al proceso.

El agua tratada por la celda se pasó a un tanque sedimentador durante 30 min. La parte superior del agua fue finalmente pasada por un reactor de lodos activados. El resultado es aceptable, de acuerdo con las normas de EPA de Taiwan, se consiguió un DQO de 200 mg/l y una transparencia de 15 cm.

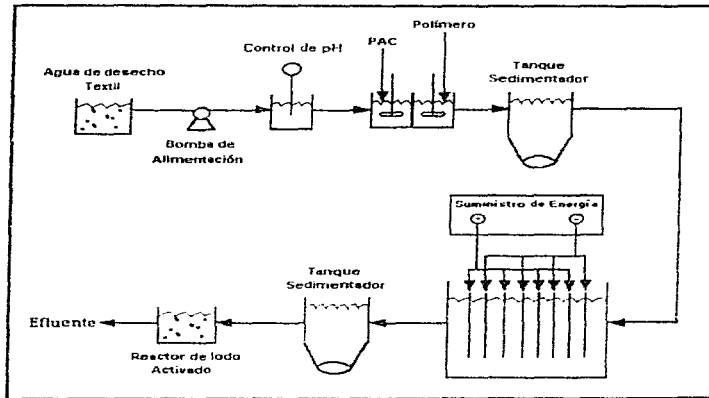


Fig.2.6-1 Esquema de un proceso continuo experimental

Resultados obtenidos.

En general el agua de desecho contenía entre 800 y 1600 mg/l y estaba fuertemente colorida con una transparencia de menos de 4 cm. La conductividad del agua era de 2000 $\mu\text{mho/cm}$ el cual es insuficiente para la oxidación electroquímica.

El cambio de DQO a la salida de la celda se observa en la figura 2.6.2. El agua cruda tenía un DQO de 1012 mg/l, una conductividad de 3300 $\mu\text{mho/cm}$ y el pH se ajustó a 7. La velocidad del flujo fue de 1 l/min y se le aplicó una corriente de 30 A. Es claro que toma aproximadamente 20 min para que la concentración de DQO se mantenga en un estado estacionario.

En la figura 2.6.3 se pueden ver los efectos de remoción de DQO con respecto de la corriente aplicada. La remoción de DQO se ve aumentada rápidamente con el incremento de la corriente hasta aproximadamente 20 A; este valor es considerado como el óptimo para el proceso. Como la superficie de los electrodos es de 3744 cm^2 , la densidad de corriente óptima equivale a 53,4 mA/cm^2 , la cual está en el rango encontrado en investigaciones previas.

Por combinación de la coagulación química, floculación electroquímica y digestión aeróbica, la calidad del agua tratada, en términos de DQO y transparencia excede ampliamente las normas gubernamentales de seguridad.

Una evaluación económica del costo de operación del proceso continuo, indica que el proceso tiene un 24% de ventaja sobre el método convencional practicado en la industria textil.⁽³⁻⁴⁾

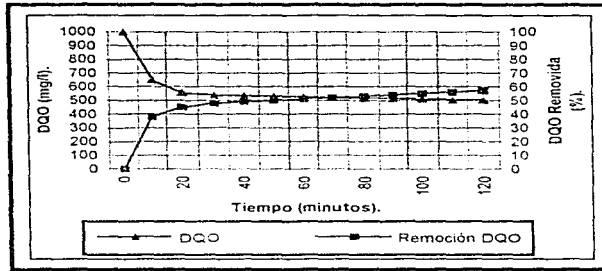


Fig. 2.5.2. Cambio de la DQO a la salida de la celda electrolytica. La velocidad de flujo del agua de desecho es 1litro/min, a pH 7, 30 A y 3000 $\mu\text{mho/cm}$.

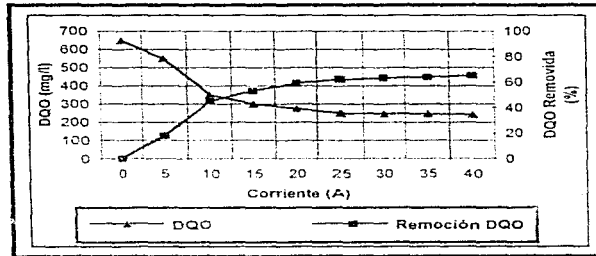


Fig. 2.5.3. Efecto de la corriente sobre la remoción de DQO por oxidación electroquímica. La conductividad es 3100 $\mu\text{mho/cm}$. La velocidad de flujo del agua de desecho es 1 litro/min, el pH es 7.

3.- Desarrollo experimental y resultados.

3.1.- Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno.

3.1.1.- Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Existen una gran cantidad de métodos para fabricar electrodos de dióxido de estaño, entre todos ellos, la técnica de pirolisis en spray es la más eficiente para formar la capa de óxido de estaño. La técnica involucra un pretratamiento al metal base, este consiste básicamente en un lijado, un decapado y un desengrasado.

Después del pretratamiento, se aplica una solución precursora para formar la capa de óxido de estaño sobre la superficie antes preparada. La solución consiste de SnCl_2 , SbCl_3 , HCl y etanol; la concentración de estos no esta aún bien definida, muchos investigadores han fabricado los electrodos de óxido de estaño y cada uno de ellos menciona una concentración diferente, por ello es necesario encontrar las concentraciones que permitan preparar adecuadamente los electrodos.

El metal base debe estar caliente cuando se aplique sobre él la solución precursora. Existe un amplio rango de temperaturas en las cuales se puede formar la capa de óxido de estaño, por ello también es conveniente encontrar la mejor temperatura para este caso.

La capa de dióxido de estaño es según vanos investigadores, una película transparente de unas cuantas micras.

3.1.1.1.- Pretratamiento.

Lijado.

El lijado es el primer paso en el pretratamiento del metal base. Para la preparación de los electrodos de estaño se utilizaron placas de titanio con dimensiones de 12 cm. de largo, 2.5 cm. de ancho y con 1/16 de pulgada de grosor.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Se practicaron cuatro tipos de lijado: el lijado de líneas verticales, lijado de líneas horizontales, lijado combinado de líneas verticales con horizontales (tipo malla), y en forma circular.

Cuando se realizó el lijado con líneas verticales, la solución precursora escurrió perfectamente, la capa de óxido que se forma es uniforme. El lijado horizontal no permite un buen escurrimiento de la solución y por esto la capa de óxido formada presenta discrepancias.

Los lijados tipo malla y circular también producen un mal escurrimiento, lo cual ocasiona una mala uniformidad de la capa de óxido de estaño.

Decapado.

Cuando se expone la placa de titanio al aire, se produce en la superficie del titanio, una capa de óxido de titanio, la cual evita que se deposite correctamente la capa de óxido de estaño. El decapado es un proceso que nos permite destruir esta capa de óxido de titanio.

El proceso consiste en sumergir el metal en una solución ácida y calentar esta solución a una temperatura suficientemente alta para remover la capa de óxido; el tiempo para asegurar la completa remoción del óxido es variable, depende de la concentración del ácido, tipo de ácido, del grosor de la capa de óxido y de la temperatura del baño ácido.

Unos de los mejores ácidos para realizar el decapado es el HCl, por ello se decidió probar con este ácido. Se realizaron decapados con distintas concentraciones de HCl, desde 3M, 5M, 8M, 10M y 12M; en donde se pudo ver que para valores menores de 8M, la remoción de la capa de óxido de titanio era muy deficiente, la capa de óxido de estaño del electrodo preparado se destruye fácilmente con estas concentraciones. Los valores de 8M en adelante ya permiten tener buenos depósitos, la capa de óxido tiene mayor tiempo de vida.

La temperatura es muy importante en el decapado, permite que el ácido reaccione mejor con la capa de óxido que tiene que destruir, en pruebas realizadas se nota que la temperatura ideal para el decapado debe ser lo suficientemente alta para destruir la capa de óxido, pero no tan alta como para evaporar el ácido. Para el caso que se tiene, la temperatura no debe de pasar de los 60°C y no debe ser menor de 40°C.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Otro de los factores importantes del decapado es el tiempo del baño de ácido. El tiempo tiene que ser suficiente para asegurar que bajo las condiciones del baño, se destruya completamente la capa de óxido de titanio.

Se evaluaron tiempos de 15 min, 20 min, 30 min, 40 min y 60 min, en tiempos menores de 20 min el decapado no permite destruir toda la capa de óxido, tiempos mayores de 40 min ya son demasiados largos.

Desengrasado.

Cuando se trabaja con las placas de titanio, es inevitable que de alguna manera se contamine la superficie del metal con un poco de grasa (principalmente grasa humana), esta grasa interfiere en la deposición de la capa de óxido, debido a esto, es necesario encontrar una forma de quitarla.

Algunos líquidos como el benceno, hexano y acetona pueden quitarla, sin embargo, no la quitan en la misma medida. Se trabajó con estos tres líquidos, y se pudo notar que las placas desengrasadas con benceno y acetona, presentaban trazas todavía de grasas, en el caso del hexano, este limpio perfectamente de grasa la superficie.

3.1.1.2.- Formación de capa de óxido.

Después de haber dado un pretratamiento al titanio, el siguiente paso en la técnica de pirólisis en spray, es la aplicación de una solución precursora sobre la superficie caliente (titanio), para formar la capa de óxido de estaño.

Originalmente en este proceso, el titanio se encuentra dentro de la mufia a una alta temperatura (450-600°C), y la solución precursora se aplica directamente sobre el titanio caliente. Pero esto provoca que la solución precursora se inflame en la mufia y por lo tanto, esta operación es bastante peligrosa, por ello es necesario encontrar una mejor manera de aplicar la solución.

Una buena opción es aplicar la solución a la placa de titanio, la cual debe encontrarse a temperatura ambiente; después hay que dejar escurrir esta solución. Como siguiente paso se

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Introduce la placa de titanio en un horno a baja temperatura, con el fin de evaporar la solución precursora. El último paso es introducir la placa de titanio a la mufla, a una temperatura alta, en este paso es donde se forma la capa de óxido de estaño.

Forma de aplicación de la solución precursora.

Para la aplicación de la solución se tienen varias posibilidades, entre ellas están, utilizar una pizeta para arrojar la solución sobre la superficie de la placa de titanio, utilizar un algodón y por último hacerlo con una pequeña brocha.

Cuando la aplicación se hace con una pizeta, se puede ver que la cantidad de solución sobre el titanio es muy grande, se necesita un tiempo de escurrimiento muy largo, y aún así el electrodo resultante muestra un recubrimiento no homogéneo, se pueden apreciar zonas más oscuras que otras.

Para el caso de utilizar algodón, la cantidad de solución sobre la superficie de la placa de titanio es menor que con la pizeta, se obtienen capas de óxido de estaño bastante uniformes, pero se aprecian pequeñas zonas negras en la superficie del electrodo, debido a que el algodón deja pelusas en el titanio, las cuales se queman en la mufla. Es muy difícil quitarlas porque son muy pequeñas lo que hace que no se pueden apreciar fácilmente.

Cuando se utiliza una brocha, la cantidad de solución es casi igual que en el caso del algodón. Permiten obtener electrodos con superficie uniformes y no se aprecian zonas oscuras como en el caso del algodón, ya que no hay pelusas que las produzcan.

Escurrimento.

El escurrimiento es fundamental para obtener capas uniformes de óxido de estaño, se debe dar tiempo suficiente para eliminar el exceso de solución. Aplicando la solución con una brocha, el tiempo ideal para lograr un buen escurrimiento es de 10-15 minutos; cuando se utiliza una pizeta o un algodón se requiere de 30 min. y 20 min. respectivamente.

Secado.

Para evitar que se desprendan una gran cantidad de gases en la mufla (la dañan) productos de la solución precursora, es conveniente secar el sustrato. El secado se puede llevar a cabo en un horno.

El tiempo de secado va a depender de la temperatura del horno y de la volatilidad de la solución. La solución precursora a temperatura ambiente se evapora lentamente, de modo que realmente el tiempo de secado depende directamente de la temperatura de secado.

Según los datos obtenidos, la temperatura de secado se encuentra en un rango de entre 100-140°C, en temperaturas menores de 100°C el tiempo de secado es de 30-40 min., a temperaturas mayores de 140°C el tiempo es corto (de 3-5 min.), pero la capa de óxido de estaño formada se descompone rápidamente.

Horneado.

Ya habiendo realizado un buen secado, el siguiente paso es introducir la placa de titanio a la mufla, en donde se formará la capa de óxido de estaño. Aquí hay factores a considerar, la temperatura de la mufla y el tiempo de permanencia de la placa de titanio.

El rango de temperatura que existe para la formación de la capa de óxido es en la literatura de 300-600°C, este rango como se observa es demasiado grande. En las pruebas realizadas en el laboratorio, se encuentra que el rango más conveniente es de 450-550°C.

A temperaturas por debajo de los 450°C se puede apreciar que no hay formación de capa de óxido de estaño o que es mínima esta capa. Por lo que corresponde a temperaturas mayores de 550°C, la capa que se obtiene se descompone fácilmente cuando se realiza una electrólisis de un agua residual.

El tiempo de horneado indica si ya ha pasado el tetracloruro de estaño (de la solución precursora), a formar completamente la capa de dióxido de estaño. Por lo tanto el tiempo debe ser suficiente para asegurar que toda la solución sea aprovechada para formar la capa de óxido.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

De los datos encontrados podemos notar que el tiempo mínimo para el proceso de oxidación es entre 5-15 min; tiempos mayores ya no favorecen en nada a la capa de óxido y si se gasta energía en exceso.

Algunas investigaciones reportan que dar un templado de 1 hora al electrodo al final del horneado y después dejar enfriar lentamente el electrodo, favorece las características generales del electrodo; sin embargo en pruebas realizadas en aguas residuales, comparando los electrodos sin templado y los electrodos con templado, no se muestra mejoría considerable en el electrodo.

Solución ideal precursora.

De lo observado en la preparación del electrodo, no hay mejor manera de clasificar el electrodo de estaño que por su color. Las pruebas efectuadas en electrólisis de aguas residuales (aguas de vinaza, aguas de colorantes tipo azo, aguas de lavado de botellas de vidrio, etc.) que se hicieron en esta tesis para probar inicialmente los electrodos, dan como resultado que el mejor electrodo para tratar estas aguas, tiene un característico color azul marino.

Otros de los colores que presentan estos electrodos son el violeta y el azul claro. El electrodo de color violeta tiene una excelente conductividad pero su poder oxidante* es pequeño; el electrodo de color azul claro tiene un poder oxidante grande en tanto que la conductividad se reduce notablemente.

Para obtener el color azul marino deseado, es necesario encontrar las concentraciones de SnCl_4 , SbCl_3 , HCl y etanol ideales de la solución precursora. Por ello se variaron las concentraciones de cada uno de los componentes de la solución, con el fin de encontrar cual era la solución ideal para formar la correcta capa de óxido de estaño.

*Nota: El poder oxidante del electrodo se consideró como la capacidad del electrodo de provocar un cambio rápido de color en el agua residual ó de reducir rápidamente su DQO.

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

En la siguiente tabla se puede apreciar el efecto que tiene el aumento o disminución de cada uno de los componentes de la solución.

Color del electrodo.	Mol. Etanol.	Mol. $SbCl_5$	Mol. HCl	Mol. $SnCl_4$
Azul claro.	0.5	0.1	0.1	0.2
Azul claro.	3.5	0.2	0.3	0.4
Azul claro.	5.0	0.3	0.4	0.6
Azul claro.	8.5	0.4	0.6	0.8
Azul marino.	10.5	0.5	0.8	1.2
Azul marino.	12.0	0.7	1.2	1.7
Azul marino.	13.5	0.9	1.7	2.3
Violeta.	14.5	1.4	2.5	3.1
Violeta.	15.5	2.1	3.5	4.3
Violeta.	16.0	3.1	5.1	6.5

En la figura 3.1 se puede observar graficamente estos datos. Esta gráfica señala los límites en donde las concentraciones de la solución precursora, dan origen a un electrodo de color azul claro, después se puede ver una zona en donde las concentraciones permiten obtener un electrodo de color azul marino (el color deseado), y por último al aumentar las concentraciones de la solución, el electrodo se torna de un color violeta.

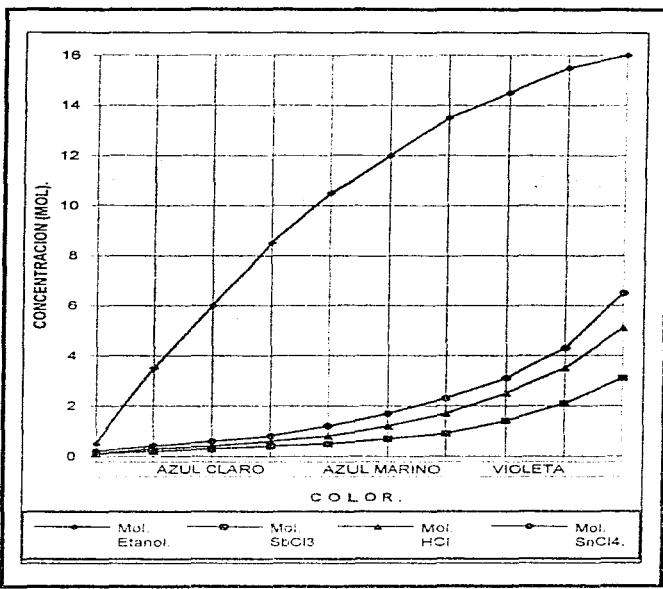


Fig. 3.1. Variación del color del electrodo de óxido de estaño simple con respecto a la concentración de cada uno de los elementos de la solución precursora.

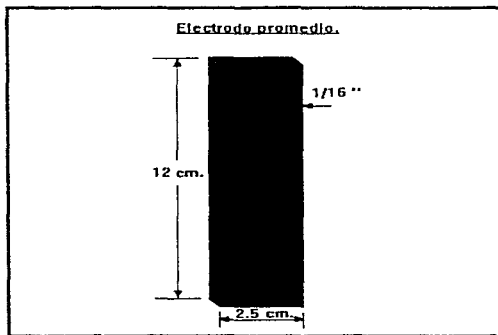


Fig.3.2 Electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño modificado.

3.1.2.- Electrodo de dióxido de estaño modificado.

El electrodo de dióxido de estaño sencillo que se ha preparado, ha resultado tener excelentes características oxidantes. En cuanto a su conductividad es buena, pero aún así, podría mejorarse, para aumentar la conductividad se ha pensado en añadir a la capa de óxido, un elemento que permita este aumento.

Además la capa de óxido formada, todavía no tiene un anclaje excelente. Considerando lo anterior se hace conveniente tratar de encontrar una manera de aumentar el anclaje, para ello se pensó dar a la placa de titanio un tratamiento de ultrasonido el cual quizás pudiera mejorar el anclaje de la capa de óxido.

3.1.2.1.- Pretratamiento.

El electrodo de estaño modificado es en realidad una variante del electrodo de dióxido de estaño sencillo, que incluye la incorporación de un elemento que aumenta su conductividad. El pretratamiento inicial y la parte de la formación de capa de óxido de estaño permanece igual que para el electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Lijado.

El lijado que debe darse al electrodo se considera igual al que se le da al electrodo de óxido de estaño sencillo, puesto que ya se evaluaron las mejores condiciones de lijado para el titanio, que es el metal base del electrodo de dióxido de estaño modificado, por lo tanto se dará el mismo lijado.

Tratamiento con ultrasonido.

Dentro de la parte del pretratamiento inicial que se le da al metal base, existió otra posible alternativa para tratar de mejorar el anclaje de la capa de dióxido de estaño sobre la superficie del titanio; esta alternativa se pensó que fuera la aplicación de un tratamiento de ultrasonido en el metal titanio. Pensando que un tratamiento de ultrasonido generaría microhuecos en la estructura del titanio, y que estos huecos podrían alojar a las moléculas de dióxido de estaño (lo cual haría a la capa de óxido más resistente); se considero aplicar este

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño modificado.

tipo de tratamiento para verificar esta hipótesis. Para probar el efecto del tratamiento en el titanio, se expuso al metal a diferentes tiempos de ultrasonido, obteniéndose los siguientes datos:

Color del electrodo.	Tiempo de ultrasonido. (min).	Tiempo de vida a 200 mA/cm ² en agua de colorantes. (min).
Azul marino	5	2.0
Azul marino	10	1.6
Azul marino	15	1.2
Azul claro	20	0.9
Azul claro	25	0.7
Azul claro	30	0.5
Azul claro	35	0.4
Azul claro	40	0.4
Azul claro	45	0.4
Azul claro	50	0.4
Azul claro	55	0.4
Azul claro	60	0.4

Como puede observarse en la figura 3.3, a medida que se aumenta el tiempo de ultrasonido, el electrodo reduce su tiempo de vida, lo que contradice la hipótesis de que aumentaría el anclaje.

Además el color que se obtiene en el electrodo, nos indica que conforme aumenta el tiempo de ultrasonido, el electrodo reduce sus características oxidantes. Por lo tanto el ultrasonido no es una buena opción para mejorar el anclaje de la capa de dióxido de estaño.

Decapado y Desengrasado.

El decapado y desengrasado se realizan de la misma forma que para el electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

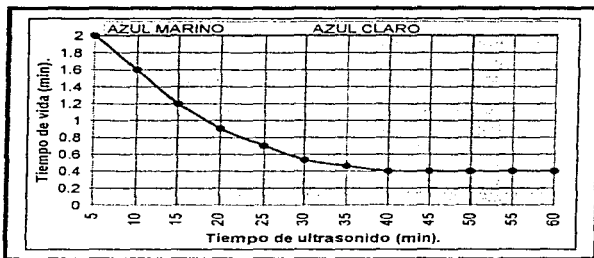


Fig. 3.3. Tiempo de vida del electrodo de dióxido de estaño modificado, con respecto al tiempo de aplicación de un tratamiento de ultrasonido en el metal base (titanio).

3.1.2.2.- Formación de la capa de óxido.

La aplicación de la solución precursora, el escurrimiento, el secado y el homeado, se efectúan de la misma manera con la que se realiza en el caso del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Solución ideal precursora.

La solución ideal para este caso es la misma solución que para el electrodo de estaño sencillo, solo que se añade un compuesto, para tratar de aumentar la conductividad del electrodo. El compuesto es el $PtCl_4$, que se descompone térmicamente sobre la superficie del electrodo, integrándose el Pt a la capa de óxido de estaño, es este platino el que se piensa va a dar un aumento en la conductividad del electrodo.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño modificado.

Las concentraciones de $PtCl_4$ que se probaron se muestran en la siguiente tabla:

Color del electrodo	Mol. $PtCl_4$	Voltaje del electrodo a 70 mA/cm ² en una agua de colorantes.
Azul marino	0.01	12.0
Azul marino	0.02	10.5
Azul marino	0.03	9.5
Azul claro	0.04	8.7
Azul claro	0.05	8.3
Azul claro	0.06	8.0
Azul claro	0.07	8.0
Azul claro	0.08	8.0
Azul claro	0.09	8.0
Azul claro	0.10	8.0

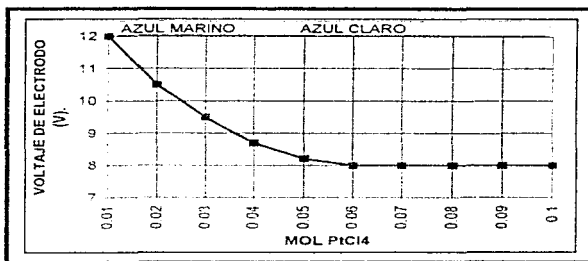


Fig. 3.4. Comportamiento de la conductividad del electrodo de dióxido de estaño modificado (medida como voltaje de la celda), cuando se introduce un compuesto de platino en la solución precursora.

Preparación del electrodo de dióxido de estaño modificado.

Como puede observarse en la figura 3.4, una pequeña concentración de $PtCl_4$ aumenta notablemente la conductividad del electrodo (medida como disminución de voltaje); al seguir aumentando la concentración de $PtCl_4$ a 0.04 M ya casi no existe cambio en el valor del voltaje, por lo cual, en nada beneficia tener concentraciones más altas de $PtCl_4$. También se observa que este aumento de concentración, provoca un cambio de color de un azul marino a un azul claro, lo que indica que pierde notoriamente sus características oxidantes.

De todo lo anterior se obtiene que efectivamente la incorporación de $PtCl_4$ a la solución precursora, aumenta la conductividad del electrodo, pero llega un punto en que la concentración de $PtCl_4$ produce una disminución en el carácter oxidante del electrodo. Es por esto que se considera que el mejor electrodo debe ser aquel que tenga un equilibrio entre el mejor poder oxidante y la más alta conductividad que se puede permitir.

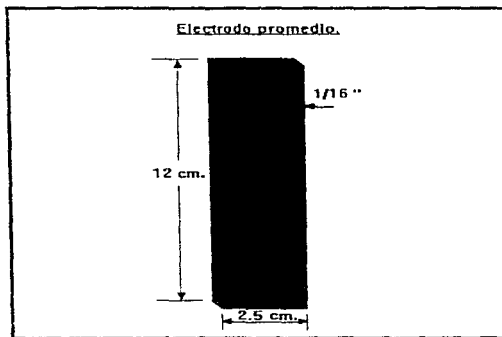


Fig.3.5 Electrodo de dióxido de estaño modificado.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

3.1.3.- Electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Dentro de los electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno, además del electrodo de dióxido de estaño, existe otro tipo que presenta muy buenas características oxidantes, este es el electrodo de dióxido de plomo. La capa de dióxido de plomo es del tipo β . Es una capa sólida, porosa y de algunos milímetros de grosor.

Su preparación se realiza en dos etapas, en la primera se efectúa un pretratamiento al metal base, que al igual que en el caso del electrodo de estaño, es el titanio. En la segunda etapa se efectúa un proceso de electrodeposición, que consiste en sumergir a la placa de titanio en un baño electrolítico; las condiciones del baño electrolítico serán definidas posteriormente.

3.1.3.1.- Pretratamiento.

Lijado.

También en este caso el lijado es el primer paso en el pretratamiento del metal base; para este electrodo se utilizaron placas de titanio con las mismas dimensiones que en el caso del electrodo de estaño (de 12 cm. largo, 2.5 cm. de ancho y con 1/16 de pulgada de grosor).

Se volvió a poner en práctica los cuatro tipos de lijados vistos antes: lijado de líneas verticales, lijado de líneas horizontales, lijado combinado de líneas verticales con horizontales (tipo malla), y en forma circular.

Cuando se realizó el lijado con líneas verticales, la capa de óxido que se forma es uniforme, pero su anclaje al metal es deficiente y se separa muy fácilmente de la superficie del titanio. Con el lijado horizontal sucede lo mismo que con el anterior, no hay un buen anclaje con la superficie del metal.

Los lijados tipo malla y circular producen un buen anclaje de la capa de óxido, notándose que se obtienen mejores resultados para el caso en el que se efectúa un lijado tipo circular.

Decapado.

Se efectuaron pruebas de decapado con el mismo procedimiento que para el electrodo de óxido de estaño, utilizando los siguientes ácidos: HCl, HNO₃ y H₂SO₄, en todos los casos la capa de óxido de plomo sufrió fracturas.

Al parecer el decapado perjudica el anclaje de la capa de óxido. Por lo cual no se recomienda la aplicación de un decapado para preparar este electrodo, con el lijado será suficiente.

Desengrasado.

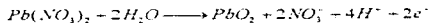
Como ya hemos dicho, es inevitable que de alguna manera se contamine la superficie del metal con un poco de grasa, es así que el desengrasado de la placa de titanio forma una parte importante del pretratamiento. El desengrasado se realizó de la misma manera en que se hizo para el electrodo de óxido de estaño sencillo y se obtuvieron buenos resultados.

3.1.3.2.- Proceso de electrodeposición.

Composición del baño electrolítico.

La electrodeposición de la capa de dióxido de plomo, como ya se dijo, se efectúa por medio de un baño electrolítico. El equipo utilizado para realizar la electrodeposición en esta tesis se ejemplifica en la figura 3.6.

Los componentes de la solución del baño electrolítico son HNO₃, Cu(NO₃)₂ y Pb(NO₃)₂. La siguiente reacción ilustra el mecanismo por el cual se genera la capa de dióxido de plomo.



Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

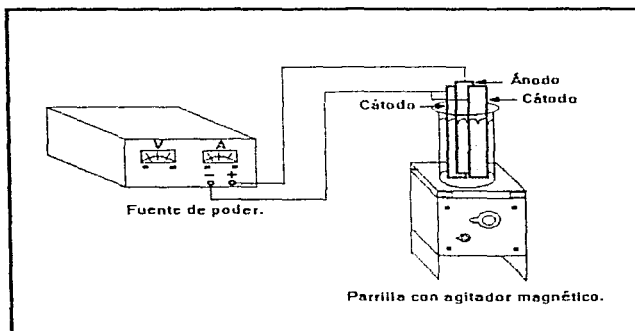


Fig-3.6 Esquema de los equipos utilizados en el proceso de electrodeposición.

Las pruebas se efectuaron con cátodos de titanio, los cuales tienen las mismas dimensiones que las utilizadas para el ánodo (de 12 cm largo, 2.5 cm. de ancho y con 1/16 de pulgada de grosor). El vaso de vidrio pyrex tiene una capacidad de 180 ml. Se utilizó una fuente de poder de 20 A X 30 Volts.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Para determinar las concentraciones, se han efectuado distintas pruebas obteniéndose los siguientes datos:

Color del electrodo.	pH de la solución.	Mol. HNO_3 .	Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.	Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
Gris claro.	0.1	0.298	0.008	0.188
Gris claro.	0.0	0.847	0.011	0.226
Gris claro.	-0.1	1.317	0.018	0.273
Gris claro.	-0.2	1.837	0.032	0.354
Gris claro.	-0.3	2.335	0.053	0.438
Gris oscuro.	-0.4	2.809	0.072	0.554
Gris oscuro.	-0.5	3.281	0.112	0.666
Gris oscuro.	-0.6	3.723	0.141	0.864
Gris oscuro.	-0.7	4.181	0.171	1.122
Gris oscuro.	-0.8	4.625	0.202	1.483
Negro.	-0.9	5.074	0.223	1.902
Negro.	-1.0	5.533	0.242	2.542
Negro.	-1.1	5.971	0.275	3.545

La figura 3.7 muestra la influencia de la concentración de HNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en la solución del baño electrolítico. También se pueden observar los colores a los que dan origen estas concentraciones.

Los colores de los electrodos son el gris claro, el gris oscuro y el negro. En pruebas de electrólisis practicadas en aguas residuales, se observaron mejores características oxidantes en el electrodo de color gris claro, seguido por el electrodo de color gris oscuro.

En el electrodo de color negro no se puede llevar a cabo la oxidación, esta capa no es tan sólida como las anteriores. Dando un mayor tiempo de electrodeposición, la capa se transforma en un polvo negro, el cual puede removerse con un pequeño tallado.

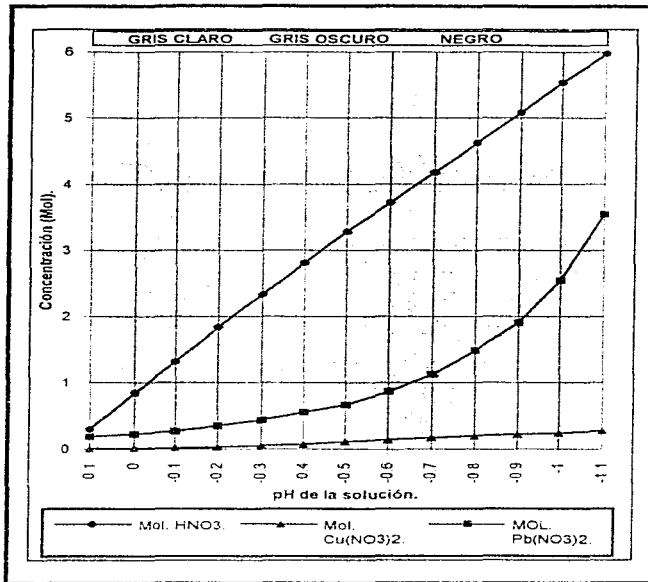


Fig. 3.7. Comportamiento de las concentraciones de la solución formadora del baño electrolítico, con respecto al pH de la solución y color del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

De la concentración de HNO_3 en la solución depende que exista un depósito. Cuando la concentración de ácido es pequeña, no hay electrodeposición en el ánodo; sin embargo, si se presenta electrodeposición de plomo en los cátodos, a medida que se aumenta la concentración de ácido esta capa de plomo en los cátodos disminuye, y empieza a presentarse un depósito de dióxido de plomo en el ánodo.

Existe un rango de concentraciones de ácido en donde la deposición de óxido en el ánodo es muy grande comparado con el plomo depositado en los cátodos, este rango se encuentra entre 0.30-2.30 M. Debe añadirse que siempre aparece plomo en los cátodos aún y cuando se aumente considerablemente la concentración de ácido en la solución, incluso a pesar de modificar otros valores del proceso de electrodeposición.

Si se aumenta demasiado la concentración de ácido, la capa de dióxido de plomo empieza a cambiar su color, de un gris oscuro hasta un negro.

Por lo que toca a la concentración de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ contribuye principalmente, en evitar la deposición de plomo en los cátodos, pero si la concentración de nitrato en la solución es alta, hay una deposición de cobre sólido en los cátodos. La concentración ideal de nitrato, tiene que compensar estos dos factores, los datos obtenidos demuestran que este equilibrio se presenta en un rango de concentraciones de 0.018M-0.072M.

El $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en la solución del baño electrolítico, sirve para mantener un nivel adecuado de Pb^{+2} , el cual pasa a Pb^{+4} para formar la capa PbO_2 del electrodo. Así que es indispensable que siempre exista un exceso de nitrato de plomo, y con ello asegurar la reacción de oxidación del Pb^{+2} . Este exceso se logra teniendo concentraciones de entre 0.20-0.50 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en la solución.

Adición de PbO .

Tener un concentración adecuada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ no es suficiente, ya que existe una pérdida de Pb^{+2} (por la reacción que se produce), por tanto debe de restituirse este plomo; la mejor forma de hacerlo es agregar PbO .

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Tiene que regularse la adición de PbO para que no interfiera con el proceso de electrodeposición. Esta cantidad de PbO puede ser calculada mediante la leyes de faraday, sin embargo, el valor obtenido es totalmente diferente al valor real; quizás porque existen muchas variables que no son consideradas en estas leyes, como una terminal en mal estado, una mala agitación, variaciones de temperatura, una fuente de poder dañada, formación de plomo en los cátodos, etc.

El valor real que debe adicionarse se obtiene más correctamente de la siguiente manera:

- 1.- Pesar la placa de titanio antes de iniciar el proceso de electrodeposición.
- 2.- Realizar el proceso de electrodeposición durante un periodo de tiempo de media hora (el tiempo puede ser diferente, pero se logran mejores resultados utilizando 1/2 hr.)
- 3.- Una vez terminado el tiempo de electrodeposición, se seca la placa de titanio y se pesa nuevamente.
- 4.- La diferencia de pesos representa la cantidad de plomo depositado en el ánodo, este valor es prácticamente equivalente a la cantidad de plomo consumida en la solución, y es también la cantidad de PbO que debe adicionarse a la solución.

El valor obtenido toma en cuenta todos los valores que afectan al proceso, incluso la formación de plomo en los cátodos; y se obtiene a partir de lo observado en las pruebas hechas en el laboratorio.

Tiempo de electrodeposición.

El tiempo es variable, depende principalmente de la densidad de corriente, de la temperatura del baño electrolítico y de las concentraciones de la solución.

El tiempo exacto se determina observando detenidamente la superficie del electrodo, para comprobar que toda la superficie este perfectamente cubierta por la capa de dióxido de plomo, cuando sucede esto es necesario dar un tiempo extra de por lo menos 1 hora.

Si las condiciones de electrodeposición son las adecuadas, el tiempo promedio para obtener un excelente depósito está entre 7 y 9 horas.

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Densidad de corriente.

La velocidad de generación de la capa de dióxido de plomo es función de la densidad de corriente aplicada, lo que significa que es una parte muy importante del proceso de electrodeposición. Y por esto se decidió preparar electrodos utilizando distintas densidades de corriente; y con ello ver el comportamiento de la capa de dióxido de plomo con respecto a una determinada densidad de corriente utilizada.

Se realizaron electrodos con densidades de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mA/cm². El resultado es el siguiente: para densidades menores de 20 mA/cm², el depósito en la superficie del metal es completamente uniforme, pero el tiempo para asegurar la total cobertura de esa superficie es muy largo comparado con densidades mayores (alrededor de 20 horas).

A densidades mayores de 40 mA/cm², la formación de la capa de óxido es rápida (de entre 3-5 horas), sin embargo, existen pequeños huecos en la estructura de la capa. La existencia de los huecos es debido a que en esas densidades se generan burbujas en la superficie del metal, las burbujas evitan que se deposite dióxido de plomo en el área en donde se encuentran dando lugar a los huecos.

Estos huecos han demostrado ser los causantes de la fractura de la capa cuando se pone en contacto esta en aguas residuales, al parecer el agua penetra por los huecos de la capa y la remueve internamente.

Las densidades en las cuales se ha podido ver un equilibrio entre una formación rápida de capa óxido y una capa sin huecos, están dentro de un rango de 20-30 mA/cm². En este rango la superficie casi no tiene huecos lo que reduce notablemente los riesgos de fractura en la capa, pero no se elimina por completo la generación de burbujas.

Eliminación de burbujas.

Una vez comprendida la necesidad de eliminar las burbujas generadas en el proceso, y de aceptar que no se podían evitar de ninguna manera, se decidió encontrar una forma de quitarlas de la superficie del metal. Para quitar estas burbujas se pensó en agregar una

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

sustancia en la solución, que no afectara la reacción de electrodeposición, pero que lograra eliminar las burbujas.

Las sustancias que se probaron fueron tres: surfacpol (1487), detergente roma y pentaóxido de tantalio. Una cantidad pequeña de surfacpol (0.001-0.05 gr/litro de solución) elimina completamente las burbujas grandes, pero no permite eliminar las burbujas de menor tamaño. También aparecen algunas ampollas en la superficie del electrodo, que ocasionan daños graves en la capa de óxido.

En cantidades pequeñas de detergente (también de 0.001-0.05 gr/litro de solución), puede observarse que tanto las burbujas chicas como las grandes se eliminan, pero se aprecian nuevamente ampollas en la superficie del electrodo. Parece ser que tanto el surfacpol como el detergente dejan residuos grasosos en la superficie del electrodo y esta grasa no permite el anclaje de la capa de óxido, por tal motivo se desprende fácilmente.

En cuanto al pentaóxido de tantalio, en cantidades semejantes al detergente y surfactol (0.005-0.07 gr/litro de solución), demuestra el abatimiento completo de las burbujas chicas y grandes. No se presentan ampollas en la capa de óxido, el depósito del electrodo es bastante homogéneo y se observa un buen anclaje de la capa. Basado en estas características, podemos afirmar que el pentaóxido de tantalio es sin duda la mejor opción para resolver el problema de generación de burbujas.

Temperatura del baño electrolítico.

La temperatura en un líquido hace disminuir su viscosidad, hecho que facilita la movilidad de los iones en la solución; esta movilidad es necesaria para que las reacciones en las cercanías de los electrodos se realicen, lo que genera la capa de dióxido de plomo.

Es así como la temperatura contribuye al proceso de electrodeposición, haciendo inevitable la evaluación de distintas temperaturas para encontrar la más conveniente en este proceso.

Se prepararon electrodos con temperaturas desde 20°C hasta 70°C, en intervalos de 5°C. Lo que se pudo observar es que a temperaturas por debajo de los 30°C, la capa de óxido

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

formada para un tiempo de 1 hora era muy pequeña; y el nitrato de plomo de la solución no se disolvía completamente.

A temperaturas mayores de 50°C, se formaba una capa muy grande de dióxido de plomo, el nitrato se disolvía por completo, pero la capa al final del proceso sufría irremediamente una fractura. La razón es, tal vez debida a las diferencias grandes de temperaturas entre el metal y la capa de dióxido de plomo.

Las temperaturas que dieron mejores resultados están en el rango de 30-50°C. A estas temperaturas no hay fracturas en la capa de óxido, el nitrato se disuelve totalmente y se obtiene una capa grande de dióxido de plomo.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Características de la capa del electrodo de PbO_2 sencillo.

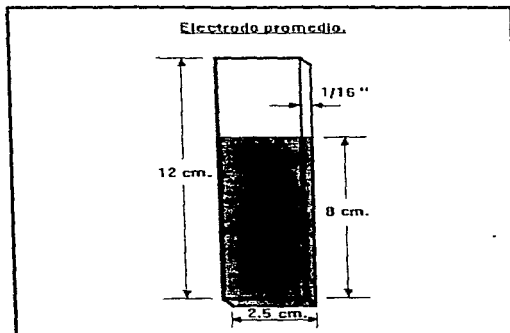


Fig.3.8 Electrodo de dióxido de plomo sencillo.

Tiempo de electrodeposición:	7 horas.
Área total:	42.92 cm ² .
Peso de la capa de PbO_2 :	8.20 gr.
Espesor promedio de la capa:	1/128 "
Densidad de la capa:	9.64 gr/cm ³ .

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

3.1.4.- Electrodo de dióxido de plomo modificado.

La preparación consiste en generar 4 capas en el electrodo, una capa inferior consistente de óxidos de titanio y tantalio, a la que se le agrega un compuesto de platino que térmicamente se descompone para formar una segunda capa. Tanto la primera como la segunda capa se genera por la descomposición térmica de una solución precursora.

La tercera capa se genera por electrodeposición en un baño electrolítico de NaOH con una saturación de PbO. Por último existe una cuarta capa, la cual también se produce por electrodeposición pero en un baño que contiene $Pb(NO_3)_2$ y Ta_2O_5 .

3.1.4.1.- Formación de la primera capa.

La función principal de esta capa es proteger al sustrato (titanio) de la pasivación. Su preparación se realiza en dos etapas, en la primera se efectúa un pretratamiento al metal base, este consiste en un lijado, un decapado y un desengrasado. Después del pretratamiento se aplica una solución precursora.

Pretratamiento.

Se le dio un lijado, un decapado con HCl y por último el desengrasado a las condiciones utilizadas en el pretratamiento del electrodo de dióxido de estaño; este proceso probó ser muy eficiente para el electrodo en cuestión.

Aplicación de la solución precursora.

Forma de aplicación de la solución precursora.

Después de haber dado un pretratamiento al titanio, el siguiente paso es la aplicación de una solución precursora sobre la superficie caliente (titanio), para formar la primera capa.

Para la aplicación de la solución precursora, se efectúan de la misma manera con la que se realizó en el caso del electrodo de dióxido de estaño sencillo.

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Escurrimiento.

Como se ha visto el escurrimiento es fundamental para obtener capas uniformes, y es por esto que se debe dar tiempo suficiente para eliminar el exceso de solución. En este caso la solución escurre más rápido, comparada con la solución precursora del electrodo de dióxido de estaño. Se encontró que el tiempo ideal para lograr un buen escurrimiento es de 5-10 min.

Secado.

La solución precursora a temperatura ambiente se evapora muy rápido, por ello se necesitan temperaturas bajas para lograr el secado. Un depósito uniforme necesita un tiempo y una temperatura idónea.

Se probó con distintas temperaturas desde 40°C hasta 80°C. Según los datos obtenidos, la temperatura ideal de secado se encuentran en un rango de entre 50-60°C; en temperaturas menores de 40°C el tiempo de secado es de 20-30 min, a temperaturas mayores de 80°C el tiempo es corto, de 2-3 min, pero la capa formada no es uniforme y tampoco estable.

Horneado.

Después de haber realizado un buen secado, el siguiente paso es introducir la placa de titanio a la mufla. Nuevamente hay factores a considerar, como la temperatura de la mufla y el tiempo de permanencia de la placa de titanio. Por ello se revisaron temperaturas de 350, 400, 450, 500 y 550°C.

A temperaturas por debajo de los 450°C se puede apreciar que la formación de la capa es mínima, puesto que no se aprecia el color gris característico de esta capa. A partir de los 500°C, ya se puede notar un color gris oscuro. Por lo que corresponde a temperaturas mayores de 550°C, el depósito aunque es de color gris oscuro no permite tener buenos depósitos de la tercera y cuarta capa.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

El tiempo de horneado es otro factor a considerar, el tiempo debe ser suficiente para asegurar que toda la solución sea aprovechada en formar la primera capa. De los datos encontrados podemos notar que el tiempo mínimo para formar la primera capa es de 5-15 min.

Dar un templado de 1 hora al electrodo al final del horneado y después dejar enfriar lentamente el electrodo (como en el caso del electrodo de estaño), no contribuye a mejorar considerablemente las características del electrodo.

Solución ideal precursora.

Como ya se ha dicho, la función principal de la primera capa es proteger al metal base, en caso de que la tercera y cuarta capa se desprendan. Además de que, las pruebas realizadas en la fabricación de electrodos, permiten ver que la tercera capa, no se deposita adecuadamente si la primera capa no tiene un color determinado.

Se encontraron tres colores característicos, que dependen de la concentración de sus componentes, estos colores son verde, azul rey y gris oscuro. De estos tres colores el color gris oscuro es el único que permite tener depósitos de la tercera capa firmes y uniformes; los otros dos colores dan depósitos quebradizos. Por tal motivo se busco encontrar las concentraciones ideales para formar este color de capa.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

En la siguiente tabla se pueden apreciar los datos originados de las pruebas efectuadas.

Color de la primera capa.	Mol. HCl.	Mol. $TiCl_4$.	Mol. $TaCl_5$.
Azul rey.	3.211	0.032	0.115
Azul rey.	4.045	0.035	0.121
Azul rey.	4.713	0.038	0.127
Gris oscuro.	5.322	0.041	0.133
Gris oscuro	5.824	0.044	0.139
Gris oscuro	6.245	0.047	0.145
Verde	6.515	0.050	0.151
Verde	6.682	0.053	0.157
Verde	6.786	0.056	0.163
Verde.	6.823	0.059	0.169

En la figura 3.9 se grafican estos datos y en ella se puede observar la influencia de la concentración de HCl, $TaCl_5$ y $TiCl_4$ de la solución precursora, en la coloración de la primera capa del electrodo de plomo modificado. La figura 3.9 muestra claramente en que concentraciones se da el cambio de cada uno de los colores de esta primera capa.

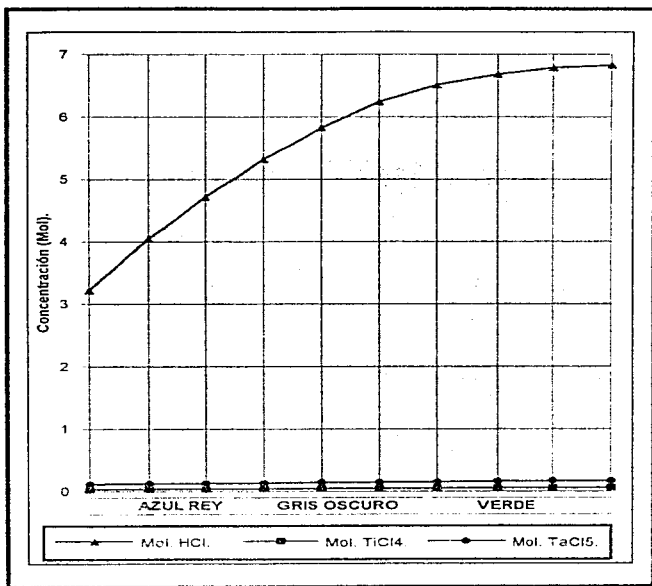


Fig. 3.9. Variación del color de la primera capa del electrodo de plomo modificado, con respecto a la concentración de cada uno de los elementos que forman la solución precursora.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

3.1.4.2.- Formación de la segunda capa.

La función principal de la segunda capa es aumentar la conductividad del electrodo. Su preparación se realiza en una sola etapa, que es la aplicación de una solución precursora; la solución contiene los mismos elementos que tiene la solución de la primera capa, pero además se le adiciona un compuesto de platino que se descompone térmicamente.

Esta segunda capa se forma sobre la primera capa y también tiene un color gris oscuro.

Aplicación de la solución precursora.

Forma de aplicación de la solución precursora, escurrimiento, secado y horneado.

En las pruebas realizadas en el laboratorio, se pudo notar que la solución precursora para formar esta segunda capa, se comporta de la misma manera que la solución precursora para formar la primera capa, ello llevo a decidir que la forma de aplicación de la solución precursora, el escurrimiento, el secado y el horneado, se efectuara con las mismas características con las que se hizo en el caso de la primera capa.

Solución ideal precursora.

Como ya se ha dicho, la función principal de la segunda capa es aumentar la conductividad del electrodo, para ello se utiliza un cantidad de un compuesto de platino de descomposición térmica. El compuesto de platino ($PtCl_4$) se adiciona a una solución precursora, la cual tiene la misma composición que la solución precursora utilizada para formar la primera capa. La concentración de $PtCl_4$ en la solución se evaluó obteniéndose los siguiente tabla.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Concentración del $PtCl_4$ (Mol)	Voltaje del electrodo (V)
0.003	2.00
0.006	1.80
0.009	1.65
0.012	1.50
0.015	1.39
0.018	1.30
0.021	1.24
0.024	1.20
0.027	1.20
0.030	1.20

En la figura 3.10 se grafican estos datos y en ella se puede observar que en un rango de concentraciones de 0.012-0.021 M de $PtCl_4$ ya no existe un aumento grande en la conductividad, del electrodo; y por ello se considera que la concentración ideal de $PtCl_4$ en la solución precursora debe estar en este rango.

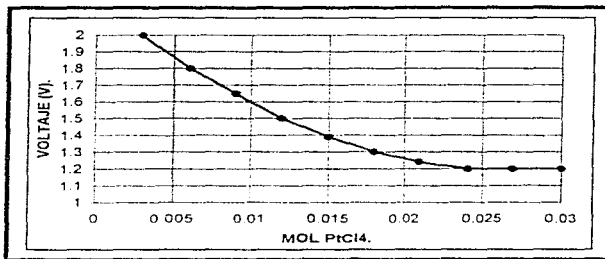


Fig. 3.10. Comportamiento de la conductividad del electrodo de dióxido de plomo modificado (medida como voltaje de la celda), cuando se introduce un compuesto de platino en la solución precursora que da origen a la segunda capa.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

3.1.4.3.- Formación de la tercera capa.

La tercera capa esta formada por óxido de plomo del tipo α y se genera sobre la segunda capa. Su principal función es la de un aglutinante, es decir, permite que la cuarta capa se pueda anclar sólidamente a la superficie del electrodo.

Este tipo de capa se forma mediante un baño electrolítico por electrodeposición, utilizando una solución electrolítica de NaOH y PbO. las concentraciones de estos, así como la temperatura del baño y densidad de corriente son importantes para obtener una capa lo suficientemente fuerte, que permita "el perfecto anclaje de la cuarta capa", de ahí la necesidad de encontrar los mejores valores para tal función.

Proceso de electrodeposición.

Composición del baño electrolítico.

La composición de la solución electrolítica consta de dos componentes NaOH y PbO. De acuerdo con las pruebas efectuadas en el laboratorio, se han generado tres variantes de la tercera capa. Una capa negra y polvorosa, una capa de color azul metálico muy sólida y una capa negra (no polvorosa), que no es tan sólida como la de color azul metálico.

La capa negra polvorosa obviamente no permite un buen anclaje de la cuarta capa; la capa azul metálica es muy sólida y permite excelentes depósitos sobre ella; la capa negra sólida permite tener buenos depósitos, pero hay un punto en que esta capa negra se vuelve quebradiza y es entonces que el anclaje de la cuarta capa es deficiente.

Debido a lo anterior, es muy importante definir la concentración de la solución para obtener una capa azul metálica, que es el tipo de capa que permite sostener perfectamente la cuarta capa.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

La concentración de NaOH y de PbO fueron evaluadas para observar sus efectos en el tipo de capa generada obteniéndose la siguiente tabla.

Color de la tercera capa.	Mol. de NaOH.	Mol. de PbO
Negro pulverosa.	2.75	0.10
Negro pulverosa.	3.60	0.13
Negro pulverosa.	4.46	0.16
Azul metálico.	5.35	0.19
Azul metálico.	6.25	0.22
Azul metálico.	7.14	0.25
Negro sólido.	8.03	0.28
Negro sólido.	8.92	0.31
Negro sólido.	9.91	0.34
Negro sólido.	10.75	0.37

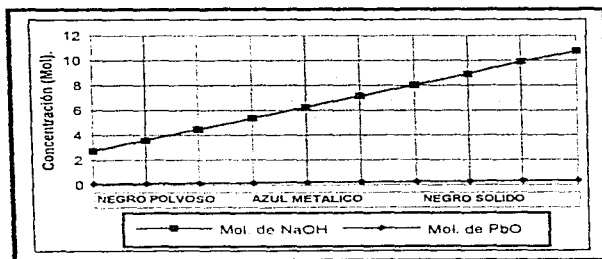


Fig. 3.11. Comportamiento de las concentraciones de la solución formadora del baño electrolítico con respecto al color de la tercera capa del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Los resultados obtenidos pueden observarse en la figura 3.11. En ella podemos ver que una concentración pequeña de NaOH, produce una capa negra pulverosa, a medida que se aumenta la concentración de la NaOH, la capa cambia a un color azul metálico y se vuelve muy sólida, después al aumentar aún más la concentración, la capa retorna a su color negra, pero en esta ocasión la capa es sólida al principio y quebradiza al seguir aumentando la concentración. La concentración adecuada se encuentra sin duda alguna entre 5.35-7.14 M de NaOH.

En cuanto al PbO el rango de concentraciones en las cuales podemos obtener una adecuada tercera capa esta entre 0.19-0.25 M.

Una concentración pequeña provoca una ausencia de capa de dióxido de plomo sobre el electrodo; para una mayor concentración de PbO la capa que se deposita es sólida y esta bien anclada a la segunda capa; si se sigue aumentando la concentración de PbO, la capa es sólida con áreas quebradizas y con un polvo amarillo impregnado en la superficie de la capa, lo cual provoca que la cuarta capa se desprenda fácilmente.

Por otra parte cuando se efectúa la electrodeposición del dióxido de plomo, se consume una cantidad de PbO, por ello es necesario agregarlo durante el proceso, con el fin de mantener las condiciones iniciales de la solución durante todo el tiempo.

En las pruebas efectuadas en laboratorio, la cantidad de PbO agregada se obtiene de la diferencia de pesos entre el electrodo antes y después del proceso (como ya se explicó anteriormente).

Temperatura del baño electrolítico.

La temperatura es muy importante para la velocidad de deposición de la capa de óxido, debido a que facilita la migración de los iones en la solución. Cuando se tienen temperaturas menores de 30°C, no existe deposición en el electrodo, a pesar de que se cuenta con una buena concentración de NaOH y PbO en la solución electrolítica, y de que se tenga una densidad eficiente.

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

También se encontró que a temperaturas mayores de 50°C el depósito se vuelve quebradizo, lo que dio un rango de temperaturas de 30-50°C. en este rango se puede trabajar sin riesgo alguno de producir un mal depósito.

Densidad de corriente y tiempo de electrodeposición.

La densidad de corriente define la velocidad a la que la capa de dióxido de plomo se deposita sobre la segunda capa del electrodo. Como ya se ha observado anteriormente, utilizar una densidad de corriente pequeña permite cubrir perfectamente la superficie del electrodo: una densidad grande dejan huecos en la superficie.

Por ello es necesario aplicar una densidad que cubra toda la superficie del electrodo, pero que la velocidad de deposición no sea tan lenta como para hacer que el proceso requiera un tiempo muy largo, y por lo tanto un consumo de energía elevado.

Para una superficie a cubrir de aproximadamente 15 cm², a una densidad de 20 mA/cm² se necesitan 30 min, pero el depósito es quebradizo y negro; a una densidad de 5 mA/cm², el proceso es tan lento que se necesitan 5 horas para el recubrimiento total del electrodo, en cuanto a la consistencia de la capa es bastante sólida.

El rango óptimo de densidades de corriente para preparar esta tercera capa se encontró entre 7-15 mA/cm², el tiempo de electrodeposición va a depender de la densidad utilizada.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Características de la capa tipo "α" del electrodo de PbO_2 modificado.

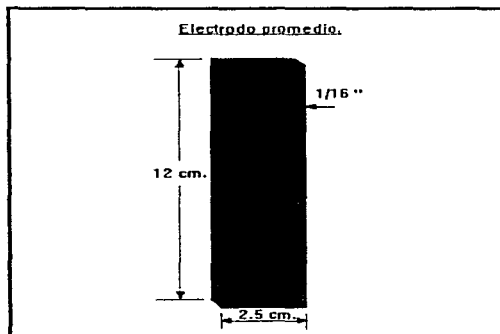


Fig.3.12 Tercera capa del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Tiempo de electrodeposición:	1 hora.
Área total:	42.92 cm ² .
Peso de la capa de PbO_2 :	0.4704 gr.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

3.1.4.4.- Formación de la cuarta capa.

La cuarta capa esta formada por óxido de plomo del tipo β , se genera sobre la tercera capa y es la última capa de electrodo. Su principal función es la de oxidar la materia orgánica presente en el agua residual.

Esta capa también se forma mediante un baño electrolítico por electrodeposición, pero se utiliza una solución electrolítica que contiene $Pb(NO_3)_2$ y Ta_2O_5 . La composición de la solución, la temperatura del baño y densidad de corrientes (como en el caso de la tercera capa), deben definirse para obtener una capa con buenas características oxidantes y de durabilidad.

Proceso de electrodeposición.

Composición del baño electrolítico.

En los experimentos efectuados, se obtuvieron tres colores de capas, una capa de color gris oscuro, una de color gris claro y por último una de color blanca. La capa de color gris oscuro es ligeramente quebradiza y en pruebas realizadas en aguas de colorantes (una de tipo azo de una industria química), se puede ver que tarda en reducir el color del agua de rojo intenso a un color rosa.

La capa de color gris claro, es muy sólida y reduce rápidamente el color del agua de un rojo intenso a un color amarillo transparente. En cuanto a la capa de color blanca es sólida, pero tarda mucho tiempo en reducir el color del agua del color rojo intenso a un color naranja.

Por tanto la capa idónea para el electrodo debe ser de un color gris claro, lo que llevo a encontrar las concentraciones tanto de $Pb(NO_3)_2$ como de Ta_2O_5 , necesarios para preparar este tipo de capa; los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Color de la cuarta capa	Mol. de $Pb(NO_3)_2$	Mol. de Ta_2O_5
Gris oscuro	0.095	0.001
Gris oscuro	0.141	0.003
Gris oscuro	0.196	0.004
Gris claro	0.249	0.005
Gris claro	0.294	0.009
Gris claro	0.348	0.009
Blanco	0.395	0.011
Blanco	0.491	0.012
Blanco	0.697	0.014
Blanco	0.992	0.016

En la figura 3.13 puede observarse que en ausencia de partículas de Ta_2O_5 , la capa de dióxido de plomo es oscura, a medida que se aumentó la concentración el electrodo se aclara y hay un punto en que se pone blanco, esto es debido a que existe una gran integración de partículas de Ta_2O_5 (que son de color blanco) a la capa de dióxido de plomo.

En cuanto al $Pb(NO_3)_2$, a pequeñas concentraciones casi no hay depósito, conforme se aumenta la concentración la capa de dióxido de plomo, empieza a depositarse plomo en los cátodos (Pb^*), por ello es necesario tener una concentración adecuada de $Pb(NO_3)_2$ para obtener un depósito sólido y evitar el depósito no deseado de plomo en los cátodos.

Se pudo comprobar en las pruebas realizadas, que para obtener una capa que fuera de color gris claro y además sólida, las concentraciones adecuadas de $Pb(NO_3)_2$ deben estar comprendidas entre 0.25-0.35 M y para el caso del Ta_2O_5 de entre 0.005-0.009 M, pero es necesario mantener siempre estas concentraciones durante todo el proceso de electrodeposición, si se quiere conseguir este tipo de capa.

Para mantener el equilibrio de la solución se necesita agregar una cantidad de $Pb(NO_3)_2$, que es posible obtener de la diferencia de pesos del electrodo antes y después del proceso.

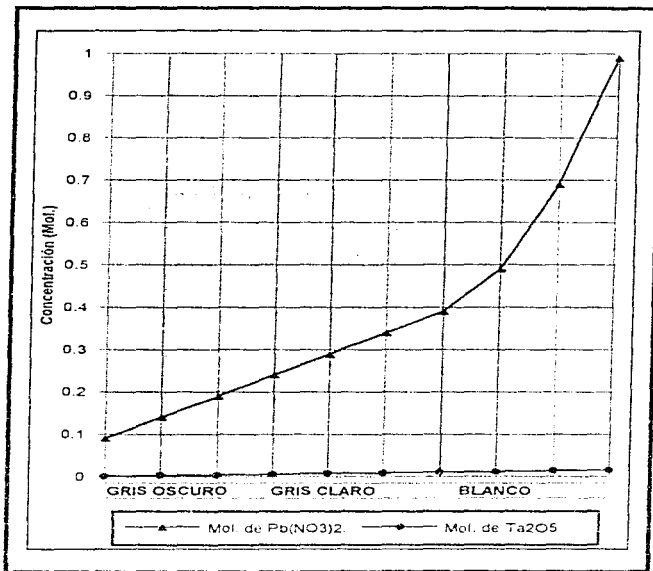


Fig. 3.13. Variación del color de la cuarta capa del electrodo de plomo modificado, con respecto a la concentración de $Pb(NO_3)_2$ y Ta_2O_5 de la solución electrolytica.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Temperatura del baño electrolítico.

El rango de temperaturas en el cual se encontró la mejor calidad en la capa de dióxido de plomo es de 50-70°C, a temperaturas menores de 50°C casi no hay depósito en el electrodo; a temperaturas mayores de 70°C se producen capas quebradizas

Densidad de corriente y tiempo de electrodeposición.

Para una superficie a cubrir de aproximadamente 15 cm², a una densidad menor de 20 mA/cm², el proceso es tan lento que se necesitan 5 horas para el recubrimiento total del electrodo, a una densidad mayor de 45 mA/cm² se necesita 1 hora, pero el depósito es quebradizo. La mejor densidad de corriente para este caso se encontró entre 30-40 mA/cm² y el tiempo dependerá de la densidad empleada.

Características de la capa tipo "B" del electrodo de PbO_2 modificado.

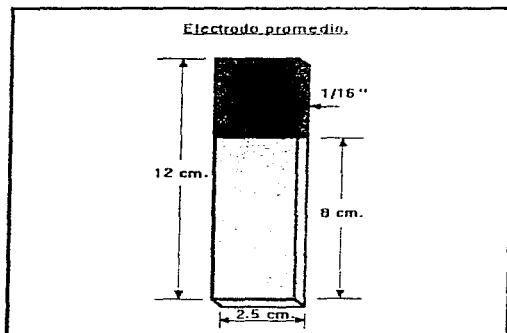


Fig.3.14 Cuarta capa del electrodo de dióxido de plomo modificado.

Tiempo de electrodeposición:	9 horas.
Área total:	42.92 cm ²
Peso de la capa de PbO_2 :	17.2609 gr.
Espesor promedio de la capa:	0.05 cm.
Densidad de la capa:	8.0432 gr/cm ³

3.2.- Pruebas de los electrodos en agua residual de la industria textil.

Los cuatro tipos de electrodos preparados, se probaron en un agua residual de la industria textil, ello con el fin de conocer sus características específicas como son: el poder oxidante de los electrodos, la forma en que afecta el pH del agua, la influencia de la conductividad del agua, el voltaje y amperaje que tiene el sistema durante la oxidación (lo cual permite conocer el consumo de energía del proceso), etc.

Las pruebas se efectuaron en un agua residual cuyo principal componente es el colorante marino terasil (colorante tipo azo). El agua tiene un color azul marino y puede apreciarse en ella solidos sedimentables del mismo color que el agua. Estas pruebas se realizaron con agua cruda (sin tratamiento previo) y con agua tratada en un reactor biológico.

Para observar mejor los efectos de los electrodos sobre el agua residual, se realizaron las pruebas lo más uniformemente posibles, para ello hubo la necesidad de fijar algunos elementos del sistema, los cuales son iguales para los cuatro tipos de electrodos, entre estos elementos están:

El volumen de la muestra de agua y pH.

Para todos los casos se utilizó un volumen del agua residual de 100 ml. El pH del agua cruda fue de 6.5-7.0 (antes de agregar el electrólito), y del agua tratada 6.7-7.8 (en el reactor biológico se le agrega al agua una cantidad de Na_2SO_4).

La superficie del electrodo.

En todos los casos la superficie del electrodo, que estaba en contacto con el agua residual (área de reacción) fue de 15 cm^2 .

Demanda química de oxígeno del agua residual.

La DQO del agua cruda tuvo un valor inicial promedio de 3200 mg/l. Para el agua tratada fue de 742 mg/l.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

La conductividad del agua residual.

El agua residual presentaba una conductividad de 0,36 ms/cm. Las primeras pruebas efectuadas en el laboratorio indicaron que a esta conductividad no existe una adecuada oxidación electroquímica. Además esta mala conductividad provoca otros problemas en el sistema por ejemplo tener un voltaje muy elevado (de aproximadamente 40 Volts) a densidades de 10 mA/cm², dando origen a una pérdida de agua por calentamiento (70-90°C); también este calentamiento es capaz de dañar al electrodo mismo. Y por último el consumo de energía se hace demasiado grande.

De tal forma existió la necesidad de aumentar la conductividad del agua, para ello se recurrió a distintos electrolitos y encontrar las cantidades de estos en el agua. Los electrolitos que se probaron fueron el NaCl, Na₂SO₄ y HCl.

En el caso del HCl una pequeña cantidad (0,1 ml de una solución 0,5 M, de HCl en 100 ml de muestra), hace bajar el pH del agua hasta un valor de 2, el cual no sirve para en un momento dado reciclar el agua al proceso o arrojarla al medio ambiente; la conductividad del agua es notoriamente superior comparada con la generada por los otros electrolitos; y además permite oxidaciones del agua bastante rápidas y eficientes.

El Na₂SO₄ no provoca cambios en el pH del agua, la conductividad y oxidación electroquímica del agua es menor que cuando se usa HCl y NaCl. Para el caso de NaCl tampoco existen cambios en el pH. La conductividad del agua es mayor que la que contiene por Na₂SO₄ pero menor que la generada por HCl. No obstante la oxidación del agua es casi tan rápida y eficiente como cuando se usa HCl.

Otro punto que debe ser considerado es el tiempo de vida del electrodo, con respecto al electrolito utilizado. Cuando se tiene electrodos de SnO₂ modificado y de SnO₂ sencillo, y al agua residual se le agrega cualquier cantidad de HCl, este ácido desprende la capa de óxido y el electrodo es atacado rápidamente al grado de corroer al mismo metal base (titanio). Esto no ocurre con los electrodos de PbO₂ modificado y de PbO₂ sencillo. Si en lugar de agregar ácido es agregada una sal como NaCl o Na₂SO₄, los cuatro tipos de electrodos no sufren daño alguno por parte del medio.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

Para no causar daño alguno a los electrodos así como para tener una conductividad mayor a la del Na_2SO_4 se decidió usar NaCl en las pruebas. La cantidad ideal de esta sal se determinó en posteriores experimentos, tomando en consideración que el sistema debería tener el menor voltaje posible (menor consumo de energía), agregando la menor cantidad de NaCl para lograr este voltaje. Las pruebas hechas en esta tesis se realizaron con 0.2 gr de NaCl en un volumen de 100 ml de agua residual (500 p.p.m. de NaCl), que fue la cantidad ideal encontrada en laboratorio.

Forma de realizar las pruebas.

Las pruebas se realizaron con el equipo usado en la figura 3.6 Consistieron básicamente en colocar los 100 ml. de agua residual en el vaso de vidrio pyrex, introducir el electrodo (ánodo) en el agua colocando un cátodo de titanio de cada lado, conectar los electrodos a la fuente de poder y suministrar la energía necesaria para cada caso. El proceso duro en todas las pruebas una hora (excepto en las pruebas finales en donde se especifica el tiempo dado).

3.2.1.- Pruebas efectuadas en agua cruda.

Datos generados por el electrodo de SnO_2 sencillo.

Densidad de corriente (mA/cm^2)	Voltaje (volts)	Corriente (A)	pH (inicial)	pH (final)	Conductividad inicial (ms/cm)	Conductividad final (ms/cm)	DQO (mg/l)
10	5.8	0.15	6.69	6.81	1.54	1.46	2514
20	6.5	0.30	6.84	7.02	1.33	1.15	2124
30	9.5	0.45	6.58	7.58	1.42	1.12	1924
40	11.2	0.60	6.77	7.75	1.40	1.10	1786
50	13.5	0.75	6.53	7.99	1.35	1.15	1676
60	15.0	0.90	6.75	8.09	1.37	1.13	1590
70	17.0	1.05	6.65	8.54	1.38	1.13	1534
80	16.0	1.20	6.90	8.75	1.42	1.16	1485
90	19.0	1.35	7.01	8.49	1.40	1.10	1460
100	20.0	1.50	6.74	8.78	1.40	1.11	1448

Capítulo 3. Desarrollo experimental y resultados.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

Datos generados por el electrodo de SnO₂ modificado.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial. (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l)
10	5.5	0.15	6.68	7.88	1.44	1.40	2698
20	6.3	0.30	6.55	7.92	1.40	1.35	2354
30	7.5	0.45	6.63	7.90	1.38	1.29	2164
40	9.1	0.60	6.70	8.01	1.45	1.18	2019
50	10.4	0.75	6.60	7.95	1.41	1.15	1918
60	11.2	0.90	6.65	8.22	1.41	1.13	1946
70	13.5	1.05	6.59	8.11	1.35	1.20	1768
80	15.0	1.20	6.71	8.32	1.40	1.11	1715
90	17.0	1.35	6.67	8.47	1.51	1.29	1680
100	19.0	1.50	6.69	8.57	1.33	1.17	1658

Datos generados por el electrodo de PbO₂ sencillo.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (volts).	Corriente (A)	pH (inicial)	pH (final).	Conductividad inicial. (ms/cm)	Conductividad final. (ms/cm)	DQO (mg/l)
10	5.3	0.15	6.57	6.65	1.37	1.28	2317
20	6.3	0.30	6.58	7.16	1.37	1.18	1803
30	10.0	0.45	6.55	7.53	1.34	1.13	1450
40	12.0	0.60	6.53	7.82	1.43	1.19	1280
50	13.5	0.75	6.54	7.51	1.37	1.13	1170
60	14.0	0.90	6.52	6.89	1.36	1.19	1101
70	15.0	1.05	6.58	7.55	1.52	1.27	1040
80	16.0	1.20	6.59	7.43	1.71	1.48	1002
90	19.0	1.35	6.60	7.22	1.40	1.31	960
100	22.0	1.50	6.59	7.16	1.40	1.15	940

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

Datos generados por el electrodo de PbO₂ modificado.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (volts)	Corriente (A)	pH (inicial)	pH (final)	Conductividad inicial (ms/cm)	Conductividad final (ms/cm)	DQO (mg/l)
10	4.3	0.15	6.60	6.61	1.45	1.34	2050
20	6.3	0.30	6.61	7.27	1.43	1.31	1488
30	7.1	0.45	6.59	7.70	1.51	1.26	1205
40	8.3	0.60	6.58	7.72	1.51	1.38	1056
50	8.5	0.75	6.51	7.52	1.43	1.22	960
60	8.9	0.90	6.53	7.21	1.38	1.12	880
70	10.0	1.05	6.56	7.01	1.37	1.12	820
80	12.0	1.20	6.53	6.81	1.36	1.12	780
90	17.0	1.35	6.60	7.13	1.37	1.13	750
100	18.0	1.50	6.59	6.91	1.49	1.22	736

TABLA RESUMEN "A".

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo DQO (mg/l)	SnO ₂ modificado DQO (mg/l)	PbO ₂ sencillo DQO (mg/l)	PbO ₂ modificado DQO (mg/l)
0	3200	3200	3200	3200
10	2514	2688	2317	2050
20	2124	2354	1803	1488
30	1924	2164	1450	1205
40	1786	2019	1280	1056
50	1676	1918	1170	960
60	1590	1846	1101	880
70	1534	1758	1040	820
80	1485	1715	1002	780
90	1460	1680	960	750
100	1448	1658	940	736

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

El agua residual al inicio del proceso es de color azul marino con sólidos del mismo color. En general al termino de todas las pruebas el agua cambio a un color blanco-transparente con una notable disminución de sólido (de color blanco), aunque hay que hacer notar que el grado de transparencia del agua y cantidad de sólidos es proporcional al tiempo del proceso y a la densidad de corriente aplicada al electrodo.

Con los datos de la tabla resumen " A " se construyo una gráfica la cual se puede observar en la figura 3.15, en ella podemos apreciar el efecto de cada uno de los electrodos sobre la disminución de la DQO.

La gráfica permite ver las curvas de cada uno de los electrodos, en base a ellas hay que hacer notar que para densidades de corriente pequeñas (10-30 mA/cm²) la DQO disminuye muy poco, conforme se aumenta la densidad es mayor la DQO removida, hasta que se llega a un intervalo (45-80 mA/cm²) en que ya la DQO no cambia mucho a pesar de un aumento en la densidad de corriente.

Todas las curvas se parecen en su comportamiento, pero es la curva del electrodo de PbO₂ modificado la que presenta una mayor remoción de DQO. Esta pasa de un valor inicial de 3200 mg/l a un valor final de 736 mg/l; lo que equivale a haber removido un 77 % de la DQO contenida en el agua residual. Los datos completos del %DQO removido de los electrodos pueden observarse en la tabla resumen " B ", y en la gráfica de la figura 3.16.

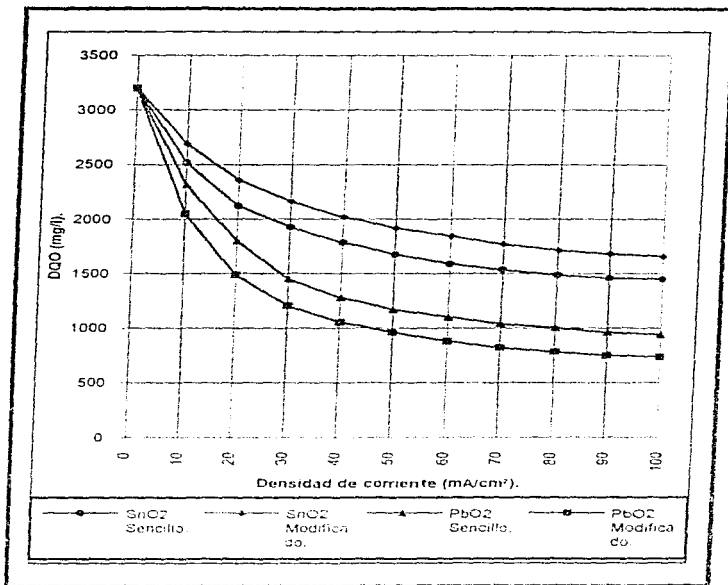


Fig. 3.15. Efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de DQO por oxidación electroquímica de un agua residual perteneciente a la industria textil, utilizando cuatro tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno. El tiempo de duración de cada una de las pruebas es de 1 hora, el volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

TABLA RESUMEN " B " .

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo. %DQO Removido	SnO ₂ modificado. %DQO Removido.	PbO ₂ sencillo. %DQO Removido.	PbO ₂ modificado. %DQO Removido.
0	0	0	0	0
10	21.43	16.00	27.59	35.93
20	33.62	26.31	43.65	53.50
30	39.71	32.37	54.68	62.34
40	44.18	36.90	60.00	67.00
50	47.62	40.06	63.43	70.00
60	50.31	42.31	65.59	72.50
70	52.06	44.75	67.50	74.37
80	53.59	46.40	68.68	75.62
90	54.37	47.50	70.00	76.56
100	54.75	48.18	70.62	77.00

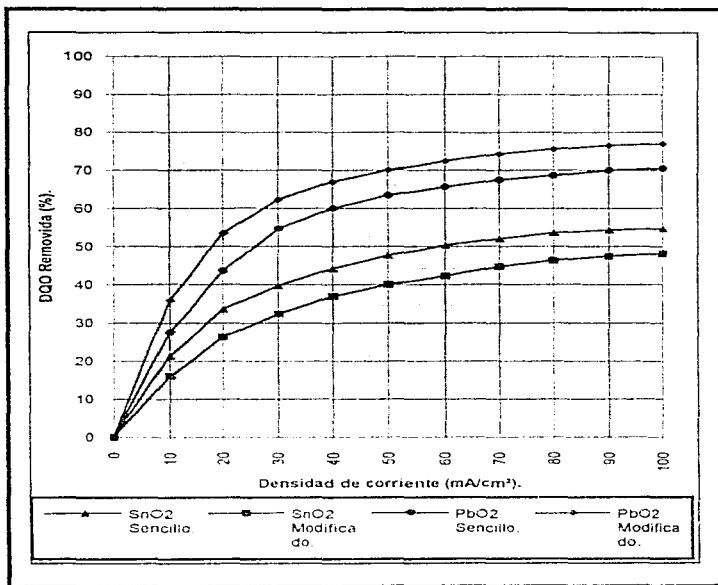


Fig. 3.16. Efecto de la corriente sobre el %DQO removido por oxidación electroquímica de un agua residual perteneciente a la industria textil, utilizando cuatro tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno. El tiempo de duración de cada una de las pruebas es de 1 hora, el volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

3.2.2.- Pruebas efectuadas en agua tratada.

Datos generados por el electrodo de SnO₂ sencillo.

Densidad de corriente (mA/cm ²).	Voltaje (volts).	Corriente (A.).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial (ms/cm).	Conductividad final (ms/cm).	DQO (mg/l).
10	6.2	0.15	7.43	7.20	1.58	1.48	627
20	7.0	0.30	7.47	7.87	1.61	1.39	531
30	8.5	0.45	7.00	7.73	1.26	1.13	463
40	10.0	0.60	6.95	8.25	1.33	1.17	395
50	11.5	0.75	6.96	8.03	1.33	1.14	345
60	13.0	0.90	7.02	8.16	1.35	1.12	314
70	14.5	1.05	7.31	8.79	1.32	1.08	293
80	16.5	1.20	7.31	8.31	1.36	1.12	280
90	18.0	1.35	7.23	8.41	1.29	1.04	272
100	19.0	1.50	7.36	8.60	1.41	1.13	265

Datos generados por el electrodo de SnO₂ modificado.

Densidad de corriente (mA/cm ²).	Voltaje (volts).	Corriente (A.).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial (ms/cm).	Conductividad final (ms/cm).	DQO (mg/l).
10	4.0	0.15	7.37	7.49	1.36	1.32	660
20	5.4	0.30	7.42	7.58	1.43	1.36	598
30	6.5	0.45	7.31	7.42	1.31	1.23	541
40	7.5	0.60	7.32	8.00	1.32	1.21	498
50	9.0	0.75	7.08	8.16	1.33	1.28	467
60	9.5	0.90	7.40	8.27	1.34	1.22	437
70	10.5	1.05	7.12	8.08	1.31	1.20	412
80	11.5	1.20	7.18	8.24	1.40	1.24	388
90	13.0	1.35	6.98	7.97	1.37	1.15	372
100	15.0	1.50	6.98	8.03	1.36	1.12	364

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

Datos generados por el electrodo de PbO₂ sencillo.

Densidad de corriente (mA/cm ²).	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial. (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l).
10	5.6	0.15	7.12	7.57	1.36	1.25	579
20	8.0	0.30	7.20	7.59	1.56	1.38	441
30	8.8	0.45	7.18	7.67	1.58	1.36	354
40	10.1	0.60	7.36	7.99	1.50	1.32	309
50	12.6	0.75	7.52	7.92	1.51	1.29	277
60	14.1	0.90	7.56	8.15	1.35	1.26	247
70	16.0	1.05	7.41	7.61	1.45	1.16	230
80	17.5	1.20	7.41	7.87	1.51	1.21	217
90	18.5	1.35	7.41	7.79	1.53	1.24	209
100	19.0	1.50	7.46	8.13	1.52	1.23	201

Datos generados por el electrodo de PbO₂ modificado.

Densidad de corriente (mA/cm ²).	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial. (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l).
10	4.5	0.15	7.44	7.48	1.53	1.41	501
20	7.0	0.30	7.43	7.56	1.54	1.30	326
30	8.0	0.45	7.41	7.63	1.46	1.21	254
40	10.1	0.60	7.45	7.54	1.56	1.29	219
50	10.6	0.75	7.53	7.63	1.59	1.34	201
60	11.0	0.90	7.48	7.68	1.47	1.19	184
70	12.0	1.05	7.43	7.61	1.51	1.32	171
80	13.0	1.20	7.42	7.79	1.48	1.16	165
90	14.5	1.35	7.91	8.02	1.61	1.33	160
100	16.0	1.50	7.25	8.48	1.36	1.19	157

TABLA RESUMEN "C".

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo. DQO (mg/l).	SnO ₂ modificado. DQO (mg/l).	PbO ₂ sencillo. DQO (mg/l).	PbO ₂ modificado. DQO (mg/l).
0	742	742	742	742
10	627	660	579	501
20	531	598	441	326
30	463	541	354	254
40	395	498	309	219
50	345	467	277	201
60	314	437	247	184
70	293	412	230	171
80	280	388	217	165
90	272	372	209	160
100	265	364	201	157

TABLA RESUMEN "D".

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo %DQO Removido	SnO ₂ modificado. %DQO Removido.	PbO ₂ sencillo. %DQO Removido.	PbO ₂ modificado. %DQO Removido.
0	0	0	0	0
10	15.49	11.05	21.96	32.47
20	28.43	19.40	40.56	56.06
30	37.60	27.08	52.29	65.76
40	46.76	32.89	58.35	70.48
50	53.50	37.06	62.66	72.91
60	57.68	41.10	66.71	75.20
70	60.51	44.47	69.00	76.95
80	62.26	47.70	70.54	77.76
90	63.34	49.86	71.83	78.43
100	64.28	50.94	72.91	78.84

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

El agua residual utilizada en este caso había sido previamente tratada en un reactor biológico. Su color antes de la oxidación electroquímica era verde-amarillo con sólidos de color verde.

Al termino de todas las prueba hechas al agua, el color de esta cambio a un blanco-transparente con una notable disminución de sólido (de color blanco), excepto en las pruebas en donde se utilizaron electrodos de PbO_2 sencillo y de PbO_2 modificado a densidades de corriente de 70-100 (mA/cm²), en las cuales el agua resultante quedo completamente transparente.

Con los datos de la tabla resumen " C " se construyo la gráfica de la figura 3.17, en ella podemos apreciar el efecto de cada uno de los electrodos sobre la disminución de la DQO. Las curvas son similares a las encontradas en la figura 3.15, y las cuales fueron generadas por los datos de las pruebas con agua cruda; lo que corrobora el comportamiento de los electrodos sobre el tipo de agua examinada.

Nuevamente la curva del electrodo de PbO_2 modificado es la que presenta una mayor remoción de DQO. Pasa de un valor inicial de 742 mg/l a un valor final de 157 mg/l; lo que equivale a haber removido un 78.84% de la DQO contenida en el agua residual. Los datos completos del %DQO removido de los electrodos pueden observarse en la tabla resumen " D ", y en la gráfica de la figura 3.18.

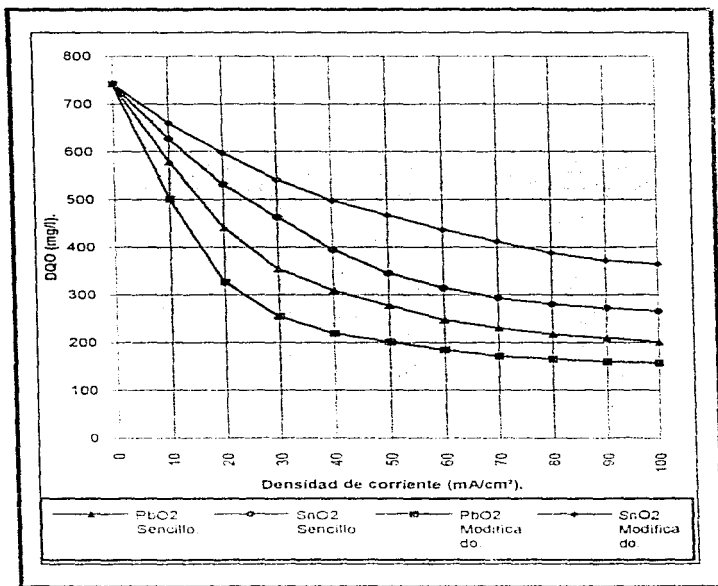


Fig. 3.17. Efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de DQO por oxidación electroquímica de un agua residual textil previamente tratada en un reactor biológico, utilizando cuatro tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno. El tiempo de duración de cada una de las pruebas es de 1 hora, el volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

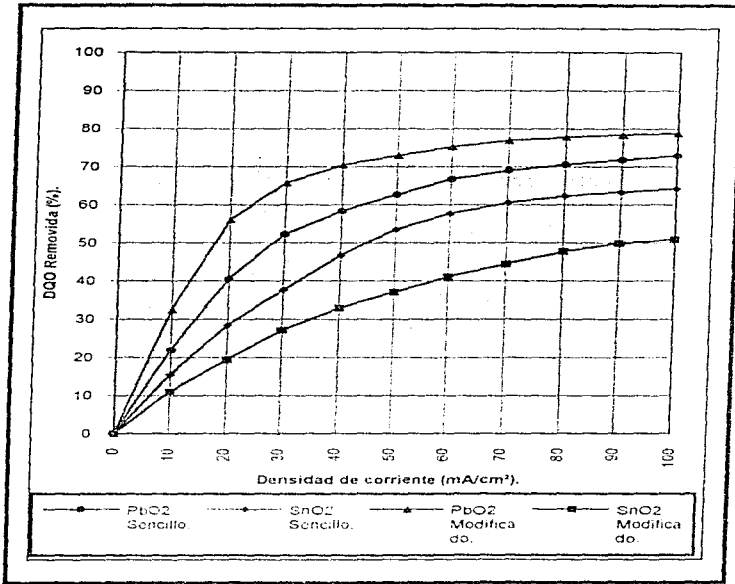


Fig. 3.18. Efecto de la corriente sobre el %DQO removido por oxidación electroquímica de un agua residual textil previamente tratada en un reactor biológico, utilizando cuatro tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno. El tiempo de duración de cada una de las pruebas es de 1 hora, el volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

3.2.3.- Pruebas finales del agua tratada.

Para conocer hasta que grado los electrodos preparados, pueden ser utilizados para el tratamiento del agua residual textil, fue necesario efectuar una serie de pruebas finales.

En las pruebas hechas tanto para agua cruda como para agua tratada. el electrodo que permite tener mejores resultados fue el de PbO_2 modificado. Es así que todas las pruebas finales se realizaron con este tipo de electrodo.

Como se vio anteriormente, en la curva del electrodo de PbO_2 modificado. hay un intervalo (45-80 mA/cm²) en que ya la DQO no cambia mucho a pesar de un aumento en la densidad de corriente. Es este intervalo en donde se puso particular atención, y por ello se efectuaron pruebas para obtener mas información sobre tal intervalo, pero ahora se mantuvo constante la carga aplicada (5400 coulombs*) y se varió el tiempo de oxidación. La DQO inicial del agua tratada tuvo un valor de 400 mg/l.

TABLA "E".

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final)	Conductividad inicial. (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l).
45	8.5	0.67	7.32	8.81	1.54	1.29	113
50	9.5	0.75	7.15	10.12	1.30	1.16	54
55	10.2	0.82	7.13	10.03	1.38	1.18	1
60	11.0	0.90	7.10	9.35	1.36	1.16	40
65	11.5	0.97	7.19	9.67	1.40	1.22	82
70	12.0	1.05	7.28	8.03	1.49	1.24	124
75	12.3	1.12	7.14	8.19	1.38	1.17	168
80	13.1	1.20	7.30	8.24	1.50	1.25	207

* Nota : Un ampere es un coulomb por segundo. $C = A \times t$ (seg.)
 3600 seg. X 1.5 A = 5400 coulombs (el tiempo y la corriente son arbitrarios)

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

3.2.3.- Pruebas finales del agua tratada.

Para conocer hasta que grado los electrodos preparados, pueden ser utilizados para el tratamiento del agua residual textil, fue necesario efectuar una serie de pruebas finales.

En las pruebas hechas tanto para agua cruda como para agua tratada, el electrodo que permite tener mejores resultados fue el de PbO_2 modificado. Es así que todas las pruebas finales se realizaron con este tipo de electrodo.

Como se vio anteriormente, en la curva del electrodo de PbO_2 modificado, hay un intervalo (45-80 mA/cm²) en que ya la DQO no cambia mucho a pesar de un aumento en la densidad de corriente. Es este intervalo en donde se puso particular atención, y por ello se efectuaron pruebas para obtener más información sobre tal intervalo, pero ahora se mantuvo constante la carga aplicada (5400 coulombs*) y se vario el tiempo de oxidación. La DQO inicial del agua tratada tuvo un valor de 400 mg/l.

TABLA "E".

Densidad de corriente (mA/cm ²).	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial. (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l).
45	8.5	0.67	7.32	8.81	1.54	1.29	113
50	9.5	0.75	7.19	10.12	1.30	1.16	54
55	10.2	0.82	7.13	10.03	1.38	1.18	1
60	11.0	0.90	7.10	9.35	1.36	1.16	40
65	11.5	0.97	7.19	9.67	1.40	1.22	82
70	12.0	1.05	7.28	8.03	1.49	1.24	124
75	12.3	1.12	7.14	8.19	1.38	1.17	166
80	13.1	1.20	7.30	8.24	1.50	1.25	207

* Nota : Un ampere es un coulomb por segundo. $C = A \times t$ (seg.)

3600 seg. \times 1.5 A = 5400 coulombs (el tiempo y la corriente son arbitrario).

TABLA "F".

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo de oxidación. (min). **	PbO ₂ modificado DQO (mg/l)
45	135	113
50	120	54
55	110	1
60	100	40
65	93	82
70	86	124
75	80	166
80	75	207

** Nota : El tiempo en minutos se obtuvo de la fórmula $t = C / A$
 ejemplo : $t (\text{min.}) = 5400 \text{ coulombs} / (1.2 \text{ amperes} \times 60 \text{ seg}) = 75 \text{ min.}$

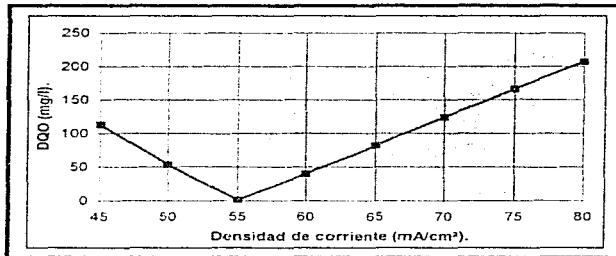


Fig. 3.19. Efecto de la densidad de corriente sobre la remoción de DQO por oxidación electroquímica de un agua residual textil previamente tratada en un reactor biológico, utilizando un electrodo de plomo modificado como electrodo de alto sobrepotencial de oxígeno. Se mantuvo una carga constante de 5400 coulombs en cada una de las pruebas, un volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

En la figura 3.19 están graficados los datos de densidad de corriente contra DQO removida. La gráfica muestra algo muy interesante, y es el hecho de que a pesar de aplicar la misma carga en todas las pruebas, la remoción de DQO no es la misma. A partir de la densidad de corriente de 45 mA/cm² la DQO desciende linealmente hasta un punto mínimo (55 mA/cm²), después la DQO asciende otra vez linealmente.

Y también podemos ver que para la densidad de corriente de 55 mA/cm² el valor de la DQO es 1 mg/l, lo que equivale a haber removido el 99.75% de la DQO inicial, cuando a una densidad de 80 mA/cm² la DQO es 207 mg/l (se ha removido el 48.25% de la DQO inicial). Lo que significa que el proceso de oxidación electroquímica es más eficiente a 55 mA/cm² que a una densidad más alta; y por tanto el consumo de energía para obtener el mismo valor del %DQO removido, es menor a una densidad de 55 mA/cm² que para una densidad de 80 mA/cm².

El siguiente paso fue determinar el tiempo necesario para obtener (con una densidad de 55 mA/cm²) un valor de DQO menor a 200 mg/l, que es el valor mínimo fijado que deben de tener las aguas residuales textiles, para ser desalojadas al ambiente: de acuerdo a normas ambientales mexicanas.

TABLA " G ".

Tiempo de oxidación. (min).	Voltaje (volts).	Corriente (A).	pH (inicial).	pH (final).	Conductividad inicial (ms/cm).	Conductividad final. (ms/cm).	DQO (mg/l).
3	10.5	0.82	6.67	8.23	1.44	1.26	270
5	10.3	0.82	6.90	8.40	1.33	1.15	138
15	10.6	0.82	6.52	8.56	1.42	1.12	65
30	10.4	0.82	6.89	9.03	1.40	1.10	26
45	10.3	0.82	6.56	9.50	1.39	1.23	9
60	10.4	0.82	7.01	9.86	1.38	1.25	1
70	10.4	0.82	6.41	9.80	1.48	1.26	1
80	10.6	0.82	6.50	9.67	1.38	1.19	1
90	10.3	0.82	6.41	10.30	1.40	1.23	1
100	10.5	0.82	6.52	10.54	1.31	1.20	1
110	10.5	0.82	6.49	10.85	1.35	1.15	1

TABLA "H".

Tiempo de oxidación electroquímica (min).	PbO ₂ modificado. DQO (mg/l).	PbO ₂ modificado. %DQO Removido.
0	400	0
3	270	32.50
5	138	65.50
15	65	83.75
30	26	93.50
45	9	97.75
60	1	99.75
70	1	99.75
80	1	99.75
90	1	99.75
100	1	99.75
110	1	99.75

La figura 3.20 contiene la gráfica que se construyo con los datos de DQO y %DQO removido, en ella podemos observar que en los primeros minutos hay una gran disminución de la DQO contenida en el agua, después de 30 minutos ya la disminución de DQO es muy pequeña; además puede apreciarse que se necesita un tiempo mínimo de 5 minutos para asegurar un valor de DQO menor de 200 mg/l.

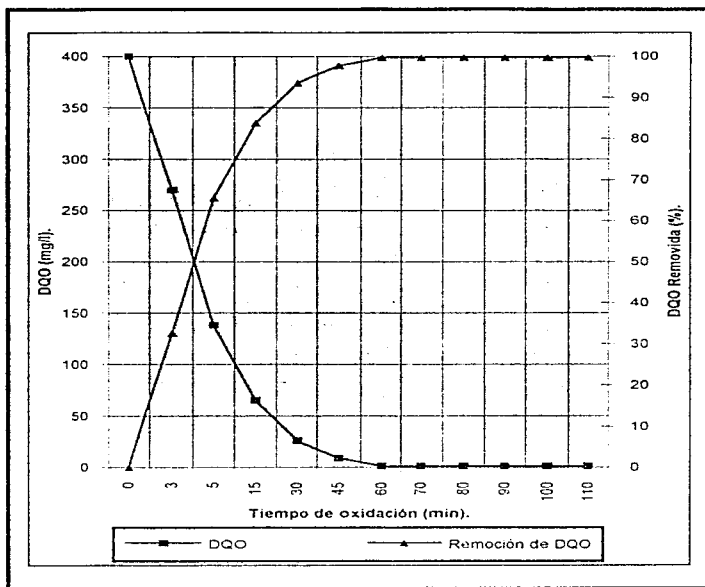


Fig. 3.20. Comportamiento de tiempo de oxidación electroquímica sobre la remoción DQO y %DQO removido de un agua residual textil previamente tratada en un reactor biológico, utilizando un electrodo de dióxido de plomo modificado como electrodo de alto sobrepotencial de oxígeno. Se mantuvo una densidad de corriente constante de 55 mA/cm² en cada una de las pruebas, un volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

Pruebas de los electrodos en agua residual textil.

Como paso final se realizo un estimado del consumo de energia por kg. de DQO removida para el rango de densidades de corrientes de 45-80 mA/cm². De una DQO de 400 mg/l se paso a una DQO de 138 mg/l el resultado de consumo de energia para cada caso se muestra en la siguiente tabla y también en la figura 3.21.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (Volts)	Corriente (A).	Tiempo (hrs).	Consumo de energia (Kw-hr/kg de DQO removida).
45	8.5	0.67	2.00	43.47
50	9.5	0.75	1.00	27.10
55	10.4	0.82	0.08	2.71
60	11.0	0.90	0.90	34.00
65	11.5	0.97	1.16	49.00
70	12.0	1.05	1.25	60.11
75	12.3	1.12	1.40	73.61
80	13.1	1.2	1.50	90.00

Ejemplo del calculo del consumo de energia cuando se utiliza 55 mA/cm².

Datos de tabla:

Tiempo = 5 min = 300 seg. = 0.0833 hrs.

Densidad de corriente = 55 mA/cm²

DQO inicial = 400 mg/l

DQO final = 138 mg/l

Voltaje = 10.4 Volts.

Corriente = 0.82 A

$P = I \times E$ (W)

$P = 0.82 \text{ A} \times 10.4 \text{ V} = 8.528 \text{ W}$

$P = 8.528 \text{ W} \times (\text{Kw} / 1000 \text{ w}) = 0.008528 \text{ Kw}$

$P = 0.008528 \text{ Kw} \times 0.0833 \text{ hrs.} = 0.0007106 \text{ Kw-hr.}$

DQO removida = 400 - 138 = 262 mg/l

$(1000000 \text{ mg/kg} \times 0.0007106 \text{ Kw-hr}) / 262 \text{ mg} = 2.712 \text{ Kw-hr} / \text{Kg. de DQO removida.}$

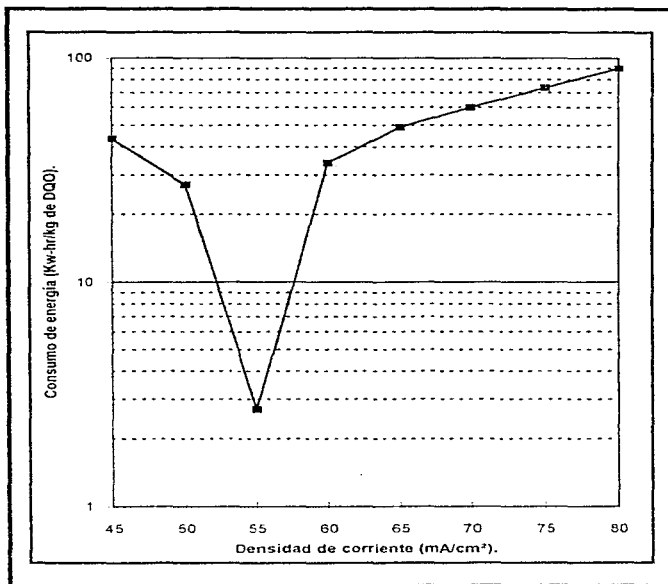


Fig. 3.21 Variación del consumo de energía por kg de DQO removida de un agua residual textil, con respecto a la densidad de corriente aplicada en un electrodo de dióxido de plomo modificado. En todas las pruebas la DQO pasó de un valor inicial de 400 mg/l a un valor final de 138 mg/l, se trabajó con un volumen de 100 ml y se agregaron 0.2 gr. de NaCl a la muestra de agua para mejorar su conductividad.

Análisis de plomo.

Para comprobar que el electrodo de dióxido de plomo no incorpore plomo al agua residual durante el proceso de electrólisis, se realizaron pruebas del contenido de plomo en el agua antes y después del proceso; para esto se utilizó el método de la ditzona (que tiene un rango sensibilidad de 0-160 µg de plomo/litro). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro DR/2000 de marca Hach.

Reactivos utilizados:

- 1.- Almohadilla con polvo amortiguador.
- 2.- Citrato para metales pesados.
- 3.- Clorofomo.
- 4.- Reactivo en polvo para metales Dithiver.
- 5.- Cianuro de potasio.
- 6.- Solución de hidróxido de sodio, 5N.

El resultado fue que en ningún caso el contenido de plomo en el agua se ve incrementado por el uso del electrodo.

Análisis de estaño.

También se realizaron pruebas del contenido de estaño en el agua antes y después del proceso; se utilizó el método de titulación digital iodométrica (que tiene un rango sensibilidad de 7-250 g de estaño/litro). El equipo que se utilizó fue un titulador digital modelo 16900-01 de marca Hach y una botella desmineralizadora.

Reactivos utilizados:

- 1.- Acido clorhídrico concentrado.
- 2.- Cartucho de titulación iodato-ioduro 1.0 N.
- 3.- Bicarbonato de sodio.
- 4.- Solución indicadora almidonada.
- 5.- Polvo de Hierro.

De acuerdo con las pruebas efectuadas en el agua, podemos notar que no es posible detectar en ningún caso el contenido de estaño en el agua con el método utilizado.

3.3.- Tiempo de vida de los electrodos.

El tiempo de vida de los electrodos depende de varios factores y por ello no se pudo establecer claramente. Depende principalmente de la densidad de corriente aplicada, del manejo mecánico y del electrolito utilizado (ya evaluado en las pruebas del agua residual textil).

Densidad de corriente.

Se considera que el tiempo de vida de los electrodos de estaño termina, cuando existe un gran aumento de voltaje en el electrodo comparado este voltaje con el voltaje que presentaba al inicio del proceso de oxidación electroquímica; esto es, un aumento de aproximadamente un 50% en el voltaje inicial.

La densidad de corriente es un motivo de acortamiento del tiempo de vida del electrodo, en las pruebas hechas densidades de 10-30 mA/cm², los electrodos de SnO₂ sencillo y SnO₂ modificado tuvieron un tiempo de vida promedio de 75 hrs. y 63 hrs. respectivamente. A densidades de 40-60 mA/cm², sus tiempos de vida fueron de 35 hrs. para el electrodo de SnO₂ sencillo y de 27 hrs. para el electrodo de SnO₂ modificado.

Conforme se aumenta la densidad de corriente el tiempo de vida se va acortando; en densidades de 70-100 mA/cm² el tiempo de vida de los dos tipos de electrodos es muy corto (apenas rebasan las 10 hrs.)

En cuanto a los electrodos de PbO₂ sencillo y de PbO₂ modificado el incremento o disminución de la densidad de corriente, no causa daño directo a los electrodos. Cuando se utiliza una densidad alta (por amba de 70 mA/cm²), en el electrodo de PbO₂ sencillo se produce un desprendimiento de la capa de óxido; ello por un calentamiento del agua (de 50-60°C).

El electrodo de PbO₂ modificado, no es afectado por la densidad de corriente, soporta densidades mayores de 1500 mA/cm² y temperatura de agua de más de 80°C (siempre y cuando este bien preparado). El tiempo de vida los electrodos de PbO₂ sencillo y de PbO₂

modificado no depende mucho de la densidad de corriente, más bien depende del manejo mecánico.

Manejo mecánico.

El manejo mecánico es el elemento más importante para determinar el tiempo de vida. Los electrodos de SnO_2 sencillo y SnO_2 modificado pueden ser golpeados pero no rayados ó doblados, porque se destruye la capa de óxido.

Los electrodos de PbO_2 sencillo y de PbO_2 modificado si pueden ser rayados, pero no golpeados; la capa de óxido es gruesa lo que permite ciertos rayones, lo que no permite es ser golpeada ó ser doblados porque la capa se desprende del electrodo. La capa de óxido del electrodo de PbO_2 modificado es mucho más gruesa y resistente a los golpes que la capa del electrodo de PbO_2 sencillo. En todos los casos lo conveniente es evitar cualquier golpe, rayón, ó doblez en los electrodos.

A pesar de no sufrir daños por el manejo mecánico ni por el medio en el que se encuentra, el tiempo de vida de los electrodos de PbO_2 sencillo y de PbO_2 modificado no ha sido plenamente establecido. El electrodo de PbO_2 sencillo en una prueba hecha con el agua residual textil soportó 200 hrs. a una densidad de corriente de 55 mA/cm^2 , sin sufrir daño alguno.

Para la realización de las pruebas del agua residual textil se utilizaron cuatro electrodos de SnO_2 sencillo, cinco de SnO_2 modificado, un electrodo de PbO_2 modificado y un electrodo de PbO_2 sencillo. Los electrodos de PbO_2 sencillo y PbO_2 modificado no sufrieron daño alguno.

4. - CONCLUSIONES.

Preparación de electrodos.

La preparación de los dos electrodos de SnO_2 es muy sencilla, y siempre se obtienen electrodos de buena calidad, pero hay que poner atención en dos puntos; cuando se realice el decapado es necesario revisar que el titanio tenga un color gris acero, lo que indicará que esta completamente libre de óxido de titanio. El segundo punto que hay que cuidar es el referente al manejo mecánico, durante su preparación el electrodo no debe ser rayado por ningún motivo.

Para el caso del electrodo de PbO_2 sencillo, no existe problema en lo que se refiere a su pretratamiento, en donde hay problemas, es en el proceso de electrodeposición; el principal obstáculo es la generación de burbujas sobre la superficie del electrodo durante el proceso, ya que siempre existe la posibilidad de que se generen burbujas (aun agregando el pentaóxido de tantalio a la solución); la aparición de una sola burbuja es capaz de destruir la capa entera del electrodo, y por ello se requiere de una supervisión visual durante todo el proceso con el fin de que cada burbuja que se genere sea removida de la superficie.

El electrodo de PbO_2 modificado contempla tres puntos importantes que cuidar durante la preparación; su pretratamiento tiene el mismo problema que en el caso del decapado de los electrodos de SnO_2 (el titanio debe tener un color gris acero). En cuanto al manejo mecánico, no debe rayarse por ningún motivo la primera y segunda capa durante el proceso.

El tercer punto es la formación de la tercera capa; en la tercera capa existe dificultad para generar la capa azul metálica (la capa ideal para sostener firmemente la cuarta capa), porque el rango de concentraciones en las cuales se genera es muy corto, un pequeño desequilibrio provoca una capa de color negro, y por eso es necesario agregar la cantidad exacta de PbO al proceso para mantener las concentraciones iniciales durante todo el proceso.

Tiempo de vida de los electrodos.

Se considera que el tiempo de vida de los electrodos de estaño termina, cuando existe un gran aumento de voltaje en el electrodo comparado con el voltaje que presentaba al inicio del proceso de oxidación electroquímica; esto es, un aumento de aproximadamente un 50% en el voltaje inicial.

Los electrodos de estaño tienen un tiempo de vida muy corto comparado con los electrodos de plomo, el tiempo de vida se acorta mucho más cuando son utilizados a densidades de corriente altas (de 70 mA/cm² en adelante); aplicándoles una densidad de 200 mA/cm² su tiempo de vida es de unos cuantos minutos.

Los electrodos de plomo tienen un tiempo de vida mucho mas grande que los electrodos de estaño. La densidades de corriente altas no dañan al electrodo de PbO₂ sencillo, lo que si lo daña es el calor de la solución donde esta sumergido (calor generado por una densidad alta); el principal daño causado es el desprendimiento de la capa de óxido.

El electrodo de PbO₂ modificado, no se afecta con las densidades altas, el calentamiento del agua no ocasiona daños a la capa. Sin embargo el punto débil de estos dos electrodos es el manejo mecánico, si son golpeados o doblados, la capa de oxido se desprende de la superficie del electrodo.

Características de la oxidación.

Los electrodos de dióxido de estaño oxidan menos que los electrodos de dióxido de plomo; dentro de los electrodos de estaño el de SnO₂ sencillo es más oxidante que el modificado, la ventaja de la mayor conductividad del SnO₂ modificado no es importante ya que este oxida menos y también dura menos que el electrodo de SnO₂ sencillo.

El electrodo de PbO₂ sencillo tiene mayor poder oxidante que los electrodos de SnO₂; pero menos que el electrodo de PbO₂ modificado. El electrodo de PbO₂ modificado es sin duda alguna el que tiene el mayor poder oxidante de los electrodos construidos, además es mucho más durable que todos los demás.

La oxidación de los electrodos puede ser explicada de manera siguiente:

Los de electrodos de SnO_2 están reportados en la literatura como mejores oxidantes que los electrodos de PbO_2 , sin embargo en las pruebas hechas sucede lo contrario.

La razón de esto puede ser que en los electrodos de dióxido de estaño, la eliminación de la materia orgánica presente en el agua sólo se debe a la reacción de oxidación; mientras que en los electrodos de PbO_2 , la eliminación de la materia orgánica parece ser que se produce por una combinación de factores como la generación de radicales libres (radicales cloro y peróxido principalmente) extremadamente reactivos, la generación de ozono (el cual oxida a los compuestos orgánicos), la posible generación de agua oxigenada (que es un agente oxidante activo) y la reacción de oxidación.

El porque no se generan todos los elementos anteriores cuando se utiliza electrodos de SnO_2 , es porque en estos electrodos no es posible aplicar densidades de corrientes suficientemente altas para dicha generación, en tanto que en los electrodos de PbO_2 sí.

En las pruebas hechas con agua residual cruda y con agua tratada, se pudo ver que en los dos casos se elimina casi el mismo porcentaje de materia orgánica, aún y cuando la DQO inicial de las dos es muy distinta. También se observó que la remoción de la DQO varía con la densidad aplicada.

Debido a los altos porcentajes de DQO removida por los electrodos (de PbO_2) y porque el consumo de energía ha demostrado ser económicamente viable, se abre la posibilidad de aplicar una técnica electroquímica para el tratamiento de las aguas residuales.

La aplicación podría ser directa ó combinarla con otras técnicas de tratamiento como el fisicoquímico y/o el biológico.

5.- BIBLIOGRAFIA.

1. Adalberto Noyola Robles. El tratamiento anaerobio de aguas residuales como tecnología sustentable. Memorias del Segundo Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas y Suelos. Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D.F. Noviembre 17, 1995.
2. María del Carmen Durán Domínguez. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. Junio de 1994.
3. Anne M. Hansen y Luis Alberto Morales Z. Contaminación de los sedimentos de la presa de Silva, Gto. y alternativas tecnológicas para su rehabilitación. Memorias del Segundo Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas y Suelos. Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D.F. Noviembre 17, 1995.
4. Comninellis Ch. Electrochemical. Acta, 39, 1857-1862 (1994).
5. Sergio Arturo de la Cruz Arellano. Alternativas en el tratamiento de aguas residuales con fuentes de energía ionizante. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 1985.
6. Miguel Rigola Lapeña. Tratamiento de aguas industriales. Marcombo Boixareu Editores. Impreso en España. 1989.
7. Jaime Williams Rivera. Criterios de selección de un programa de tratamiento de aguas. Informe de la práctica profesional. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 1989.
8. Frank Brescia. John Arents, Herbert Meislich y Amos Turk. Fundamentos de Química. Compañía Editorial Continental, S. A. México, D.F. 1976.
9. María de la Luz Alonso Varguez. Tópicos introductorios de ingeniería electroquímica. Trabajo Monográfico de actualización. Facultad de Química. UNAM, México, D.F. 1991.

Bibliografía.

10. John O'M Bockris y Amulya K. N Reddy. *Electroquímica moderna Vol. 1*. Editorial Reverté. S. A. Impreso en España. 1979.
11. J. M. Costa. *Fundamentos de Electrodoica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Editorial Alhambra. Impreso en Madrid, España. 1981.
12. Arthur I. Vogel. *Química analítica cuantitativa*. Editorial Kapelus. Impreso en Buenos Aires, Argentina. 1987.
13. Nicholas P. Cheremisinoff, Paul N. Cheremisinoff. *Water Treatment and Waste Recovery*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey. 1993.
14. Robert Thomson Morrison. *Química Organica*. Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. Quinta edición. Impreso en Estados Unidos. 1990.
15. L. Oliver Smith, Jr. Stanley J. Cristol. *Química Orgánica*. Editorial Reverté Mexicana, S. A. México. 1970.
16. Jorge Antonio García Sánchez. *Anteproyecto de tratamiento de sólidos de una planta de aguas negras en el D.F., con radiación gamma*. Trabajo Monográfico. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 1984.
17. Stender. *The electrochemistry of lead*. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p 218. 1979.
18. Semchenko. *The electrochemistry of lead*. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 218. 1979.
19. Foller y Tobias en *Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes*. R. Kótz, S. Stucki, B. Cancer. *Journal of applied electrochemistry* 21 (1991) p. 19.

Bibliografía.

20. R. Kötz, S. Stucki, B. Cancer. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. *Journal of applied electrochemistry* 21 (1991) 14-20.

21. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment and A. Messad. Structural, electrical and interfacial properties of Sprayed SnO_2 films. *Electrochemical Acta*, Vol 39, No. 819, pp 1251-1257, 0013-4686 (94) E0044 -2.

22. Z. M. Jarzebsk and J. P. Maron. Physical Properties of SnO_2 Materials. Preparation and Defect Structure. *Journal of the electrochemical society*. July, 1976.

23. Dr. Enrique G. León López. Principios Fundamentales de los Semiconductores. Colección Ciencia y Tecnología, ESIME IPN. Publicaciones internacionales, S. A. México, 1971.

24. Aboaf y Marcotte en Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. R. Kötz, S. Stucki, B. Cancer. *Journal of applied electrochemistry* 21 (1991) 15.

25. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis. Preparation of SnO_2 - Sb_2O_5 films by the spray pyrolysis technique. *Journal of applied electrochemistry*, 26 (1996) 83-89.

26. Ruetsch y Cahan. The electrochemistry of lead. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 220. 1979.

27. Barret. The electrochemistry of lead. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 289. 1979.

28. Hampson. The electrochemistry of lead. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 291. 1979.

29. De Nora. The electrochemistry of lead. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 293. 1979.

-
30. Wabner. The electrochemistry of lead. Ed. A. T. Kuhn. Academic Press. London. p. 294, 1979.
31. A. T. Kuhn. The electrochemistry of lead. Academic Press. London, 1979.
32. Y. Matsumoto, M. Sekimoto and T. Shimamune. Performance characteristics of a new type of lead dioxide-coated titanium anode. *Journal of applied electrochemistry*, 25 (1995) 817-822.
33. Ilangovan Kuppasamy. Impacto ambiental de la industria textil en México: avances en la biodegradación anaerobia y precipitación de colorantes tipo azo. Memorias del Segundo Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas y Suelos. Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D.F. Noviembre 17, 1995.
34. Sheng H. Lin and Chi F. Peng. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Wat. Res Vol. 30, No. 3 pp. 587-592, 1996.* Printed in Great Britain. All rights reserved. .0043-1354/96.