

45
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

RECUPERACION DE SOLUCIONES DE SOSA
MEDIANTE TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

OMAR ERNESTO ESPINOSA MATA



MEXICO, D. F.

267105

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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


JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. SALOMA TERRAZAS MIGUEL
VOCAL: PROF. ALVAREZ RUIZ MARIA MAGDALENA
SECRETARIO: PROF. FARRERA GAMBOA LUIS F.
PRIMER SUPLENTE. PROF. AGUILAR MARTÍNEZ MARTHA
SEGUNDO SUPLENTE. PROF. LUNA PABELLO VICTOR MANUEL

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
FACULTAD DE QUÍMICA . UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

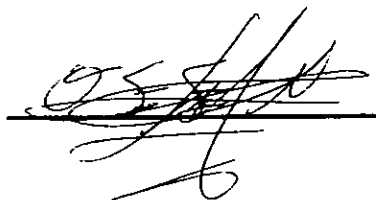
DR. SALOMA TERRAZAS MIGUEL.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Saloma', written over a solid horizontal line.

SUSTENTANTE:

ESPINOSA MATA OMAR ERNESTO.



A complex handwritten signature in black ink, appearing to be 'Omar Ernesto', written over a solid horizontal line.

ESTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO:

A Dios; ya que sin Él, no habría podido lograr esta meta.

A mis padres; porque a ellos les debo todo lo que soy.

A mi esposa Sandra y a mi hija Ameli; porque son la razón de mi existencia.

A mis hermanos : Edgar, Alfredo, Gerson y Abraham ; por brindarme siempre su apoyo y respeto.

A mis abuelitos Juanita y Miguel; por darme su gran ejemplo.

A Alberto y Sergio; por su gran amistad de tantos años.

A mis maestros, en especial, al doctor Miguel Saloma y a la doctora Martha Aguilar; por brindarme su apoyo y un poco de su gran sabiduría.

A la Universidad que creyó en mí y me abrió sus puertas.

Al Colegio de Bachilleres ; por su ayuda cuando fui alumno, y ahora que soy profesor.

ÍNDICE

Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN.	2
Capítulo 2.- ANTECEDENTES.	4
<i>2.1 Fundamentos de Electroquímica</i>	4
2.1.1 Soluciones electrolíticas	5
2.1.2 Teorías sobre la disociación electrolítica	6
2.1.3 Paso de la corriente eléctrica a través de soluciones electrolíticas	7
2.1.3.1 Modelo de Debye-Hückel	7
2.1.4 Conductividad	8
2.1.5 Conductividad en metales	10
2.1.6 Concepto de electrólisis	11
<i>2.2 Electrodos</i>	12
2.2.1 Procesos de electrodo	12
2.2.2 Velocidad de reacción	14
2.2.3. Doble capa eléctrica	15
2.2.4 Polarización	20
2.2.5 Pasivación y sobrepasivación de un metal	22
2.2.6 Voltaje de descomposición	24
2.2.7 Sobrepotencial	24
2.2.8 Sobrepotencial de oxígeno	26
<i>2.3 Conductores y semiconductores</i>	29
2.3.1 Conductores, semiconductores y aislantes	29
2.3.2 Conductores	30
2.3.3 Semiconductores	32
<i>2.4 Electrodo de dióxido de plomo</i>	35
2.4.1 Estructura del dióxido de plomo	35
2.4.2 Preparación anódica del dióxido de plomo	37
2.4.3 Propiedades físicas del dióxido de plomo	38
<i>2.5 Importancia de la Electroquímica en las nuevas tecnologías para la ciencia y el medio ambiente</i>	39

2.5.1	Importancia de la Electroquímica en el tratamiento de desechos	40
Capítulo 3.-	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE LAVADO DE BOTELLAS LA INDUSTRIA EMBOTELLADORA.	43
3.1	<i>Descripción del proceso general para la elaboración de un refresco</i>	43
3.2	<i>Descripción del proceso del lavado de botellas</i>	47
Capítulo 4.-	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	52
4.1	<i>Celda Electrolítica y Equipo</i>	52
4.2	<i>Solución cáustica residual</i>	54
4.3	<i>Preparación de los electrodos</i>	56
4.4	<i>Análisis</i>	56
4.4.1	<i>Demanda química de oxígeno</i>	57
Capítulo 5.-	RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	59
5.1	<i>Oxidación electroquímica de la solución cáustica</i>	59
5.2	<i>Influencia de la densidad de corriente en la oxidación electroquímica de la solución cáustica</i>	62
5.3	<i>Análisis de energía y costo del proceso de electrooxidación</i>	68
5.4	<i>Justificación para densidad de corriente</i>	73
5.5	<i>Estabilidad de los electrodos</i>	73
5.6	<i>Conclusiones</i>	74
5.7	<i>Recomendaciones</i>	76
Capítulo 6.-	BIBLIOGRAFÍA.	78

CAPÍTULO 1

1.- INTRODUCCIÓN

Sin duda, el progreso de la humanidad en la ciencia y la tecnología va creciendo día a día a pasos agigantados. Sin embargo, también es cierto que junto a este progreso, se hallan los múltiples problemas de contaminación del medio ambiente que todos conocemos.

A consecuencia de esto, a últimas fechas la industria, en todas sus ramas, ha tomado conciencia de esta problemática. Para solucionarla, ha instituido y creado una serie de técnicas y procesos con el fin de recuperar, reciclar y purificar desechos.

La Electroquímica ha demostrado ser una ciencia básica para tales fines; ya que sus métodos se utilizan exitosamente en la solución de problemas de contaminación. En especial, de aguas residuales.

Uno de estos métodos llamado Electrooxidación, es capaz de eliminar la materia orgánica, así como compuestos tóxicos presentes en soluciones acuosas.

El propósito de este trabajo de tesis, es el de aplicar la electrooxidación en el tratamiento de soluciones de sosa (hidróxido de sodio), las cuales son empleadas en el lavado y enjuague en la industria embotelladora de bebidas carbonatadas, y en general, en otras industrias como la metalúrgica, que utiliza la sosa para limpiar metales.

México, al ser el primer país consumidor de refresco, a nivel mundial, tendrá sin duda, un gran interés por este método electroquímico; ya que para la industria embotelladora es necesario eliminar residuos de jarabe, detergentes,

agentes surfactantes y secuestrantes, y un sin fin de compuestos orgánicos presentes en la solución lavadora de sosa. Así, se puede evitar su, todavía vigente, descarga al drenaje.

En el presente trabajo se encontró que los electrodos recubiertos con dióxido de plomo (PbO_2), son excelentes para eliminar la materia orgánica de estas soluciones. Lográndose remover, casi en su totalidad, dichos compuestos orgánicos.

Para cuantificar lo anterior, se utilizó el método de análisis químico denominado Demanda Química de Oxígeno (DQO), antes y después del tratamiento.

Finalmente, se hace referencia a un análisis breve del costo para este proceso que, sin duda, motiva a que estos métodos logren escalar a hacia niveles industriales, en pos de nuestro medio ambiente.

CAPÍTULO 2

II.- ANTECEDENTES

El propósito de este capítulo es el lograr una mejor explicación y comprensión del proceso de electrooxidación para la recuperación y purificación de aguas residuales; mediante fundamentos teóricos básicos.

El capítulo se divide en cinco partes; la primera contiene conceptos fundamentales de la Electroquímica. La segunda se centra en las características y procesos de electrodos. La tercera parte comprende lo que son los conductores y semiconductores, así como sus características. La cuarta esta dedicada al electrodo de dióxido de plomo, sus características, su preparación anódica y propiedades físicas y eléctricas. Finalmente, la quinta parte comprende el cómo la Electroquímica es una ciencia básica; que posee infinidad de aplicaciones para la tecnología actual de procesos químicos, así como el cuidado del ambiente.

2.1 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA.

La Electroquímica es una rama de la Fisicoquímica que estudia interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como el estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones de los electrolitos estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

Los fenómenos encontrados en electroquímica son de gran importancia teórica y práctica para la ciencia y la tecnología de hoy, ya que por ejemplo, la podemos utilizar en el tratamiento de aguas y sustancias residuales en procesos químicos e industriales; también es aplicable en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos útiles en todo tipo de procesos. La Electroquímica ayuda a la obtención de materias primas y productos de

transformación, de origen no petrolero. Es por estas y otras aplicaciones que en un futuro no muy lejano se implantará, en México, una licenciatura llamada Ingeniería Electroquímica.

2.1.1 Soluciones electrolíticas.

Las soluciones que conducen la corriente eléctrica se denominan soluciones electrolíticas. Las sustancias que al disolverse en agua, o en algún otro disolvente forman soluciones conductoras se denominan electrolitos.

La conductividad de las soluciones de electrolitos se explica por la disociación del electrolito en iones, es decir, en partículas de carga eléctrica.

Los iones son capaces de desplazarse por la acción de un campo eléctrico, lo que condiciona la electroconductividad de las soluciones de electrolitos.

El incremento en la temperatura de ebullición o la disminución de la temperatura de congelación de una solución electrolítica, comparado con el disolvente puro, es proporcional a la concentración de la solución, expresada generalmente en número de moles de soluto en 1 000 gramos de disolvente.

$$\Delta T = k c \quad \dots (1)$$

donde:

k es la constante para un disolvente dado.

c es la concentración de la solución.

Las particularidades observadas en las soluciones electrolíticas fueron explicadas en base a la teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius.

2.1.2 Teorías sobre la disociación electrolítica

La primera teoría cuantitativa sobre las soluciones de electrolitos fue propuesta por Arrhenius en los años 1883-1887. Esta teoría se fundamenta en los siguientes postulados:

- 1.- Algunas sustancias, denominadas electrolitos, tienen la facultad de disociarse en partículas denominadas iones, eléctricamente cargados. La disociación de los electrolitos en iones durante la disolución, se conoce como disociación electrolítica; de ahí que la teoría de Arrhenius se conozca como teoría de la disociación electrolítica.
- 2.- Los electrolitos, al disolverse, se disocian total o parcialmente en iones. Solo una cierta parte de las moléculas disociadas están presentes en forma de iones. La fracción de moléculas disociadas en iones y que se encuentran en equilibrio con los no disociados, corresponden al grado de disociación electrolítica.
- 3.- Todas las desviaciones en la conducta de las soluciones de no electrolitos se explica por la presencia en la solución electrolítica de una cantidad mayor de partículas, comparada con la solución de un electrolito a igual concentración.
- 4.- Los ácidos al disolverse en agua, se disocian en protones (iones hidrógeno) con carga positiva y la base conjugada con carga negativa. Las sales se disocian en iones positivos del metal y iones negativos.
- 5.- Las bases se disocian en la solución en iones positivos del metal y en iones negativos hidroxilo. Los iones cargados positivamente se llaman cationes y los cargados negativamente aniones.

La teoría sobre la disociación electrolítica de Arrhenius no considera la interacción de los iones entre sí y con las moléculas del disolvente. Considera a la solución como una mezcla mecánica de disolvente, soluto y iones. Por tal motivo, las relaciones cuantitativas descritas por esta teoría son válidas para soluciones muy diluidas.

2.1.3 Paso de la corriente eléctrica a través de soluciones electrolíticas.

Cada ion en la solución está rodeado por iones con carga contraria alrededor de aquél. lo que se ha denominado atmósfera iónica. Con el desplazamiento en la solución, los iones se ven impedidos tanto por las moléculas del disolvente, como por la atmósfera iónica que las rodea. Cabe suponer que ésta atmósfera iónica se regenera constantemente a medida que el ion central se va desplazando.

La velocidad con la cual se dispersa y se forma una nueva atmósfera iónica se denomina tiempo de relajación. Para un electrolito binario en soluciones diluidas es inversamente proporcional a la concentración de la solución y estado de oxidación de los iones. Para soluciones monovalentes es de 0.6×10^{-7} seg. Esto muestra que la atmósfera iónica se forma no instantáneamente. Por lo tanto, el movimiento del ion central crea en un momento dado, una concentración mayor de iones con carga contraria hacia atrás del ion central, que frente a él. Esta asimetría ocasiona que el ion central se vea frenado en su movimiento. Este impedimento, experimentado por el ion central, se llama efecto de relajación o efecto de asimetría ⁽²⁾.

2.1.3.1 Modelo de Debye-Hückel

La teoría de la distribución iónica de un electrolito fuerte se ha modificado en numerosas ocasiones, pero los rasgos esenciales se basan en las publicaciones de Debye y Hückel en 1923.

Esta teoría hace las siguientes consideraciones:

1. Los electrolitos fuertes están completamente ionizados y disociados en todas las concentraciones para las cuales es válida la teoría; se ignora la formación de pares iónicos en este margen de concentración.
2. Los iones se consideran como cargas puntuales no sujetas a distorsión un campo coulombico simétrico.
3. Las atracciones interiónicas sólo se deben a fuerzas coulombicas; se desprecian las otras fuerzas interiónicas.
4. La energía potencial eléctrica de un ion es mucho menor que su energía térmica.
5. La permitividad relativa (constante dieléctrica), ϵ , del disolvente no cambia por la presencia del soluto.
6. Los potenciales y distancias dentro del electrolito pueden considerarse relativos a un ion de referencia j .

La siguiente expresión se conoce como **Ley Límite de Debye-Hückel** y relaciona el coeficiente de actividad iónica media con la fuerza iónica total de la solución.

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \mathcal{A} |z_{+}| |z_{-}| I^{1/2} \quad (2)$$

En donde: γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónica media

$\mathcal{A} = 0.5115 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{-1/2}$ y se conoce como la constante de Debye-Hückel.

$|z_{+}|$ es la magnitud del número de carga del catión

$|z_{-}|$ es la magnitud del número de carga del anión

I es la fuerza iónica de la solución.

2.1.4 Conductividad.

Los líquidos pueden clasificarse como:

- a) Aislantes o no conductores de la corriente eléctrica; como los aceites, silicones o aceites de hidrocarburos.

- b) Malos conductores; como el cloruro de hidrógeno o agua pura.

- c) Conductores débiles; como el ácido acético o el amoníaco acuosos.

- d) Buenos conductores; como las soluciones acuosas de sales, ácidos o álcalis fuertes y sales fundidas.

Los líquidos que conducen la electricidad se llaman electrolitos; la corriente fluye debido a que se aplica un campo eléctrico, los iones del medio migran hacia los electrodos de carga opuesta.

Esto contrasta con la conducción electrónica, en el cual los únicos portadores de carga son los electrones que pasan por un retículo metálico, y con la semiconducción, en la cual los electrones o "cavidades positivas" saltan de una cierta posición en un retículo cristalino a una posición adyacente o "cavidad".

Los electrolitos siguen la ley de Ohm, pero son susceptibles a la electrólisis. Las mediciones de la conductancia se realizan utilizando circuitos de corriente alterna.

La resistencia R de una muestra es proporcional a la longitud de la muestra L e inversamente proporcional al área de sección transversal A ; es decir:

$$R = \rho L / A \quad (3)$$

Donde ρ es una constante de proporcionalidad llamada resistividad de la sustancia, y se define como la resistencia de una muestra de material de 1 m de

longitud y un área transversal de 1 m^2 (las unidades de ρ son $\Omega\cdot\text{m}$).

La conductancia de una muestra de material es el recíproco de sus resistencias, y la conductividad de una sustancia es el recíproco de su resistividad, denotada por k ; es decir:

$$k = 1/\rho = (1/R \cdot 1/L) \quad (4)$$

La conductividad de una sustancia puede definirse como la conductancia de una muestra de 1 m de longitud y un área de sección transversal de 1 m^2 (sus unidades son $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Una solución de concentración $c \text{ mol m}^{-3}$ puede colocarse entre dos electrodos paralelos de área superficial $A \text{ m}^2$ y separados 1 m , y el volumen del electrolito es $A \text{ m}^3$ que contiene cA moles de soluto; en particular, si entre las placas existe 1 mol de soluto, $cA = 1$ y $A = 1 / \text{cm}^2$. Cuando se aplica 1 V a través de las placas, $E/l = 1 \text{ Vm}^{-1}$ y

$$k = (I/A)(E/l) = Ic, \quad \text{o} \quad I = k/c \quad (5)$$

En estas condiciones, el flujo de corriente se llama conductividad molar de la solución y se representa por Λ con unidades $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$:

$$\Lambda = k/c \quad (6)$$

Es más adecuado definir conductividad molar de un electrolito a la conductividad de una solución de concentración unitaria (1 mol m^{-3}).

2.1.5 Conductividad en metales.

Todos los modelos propuestos para abordar el problema de la conducción de la corriente eléctrica a través de conductores metálicos al estado sólido,

coinciden en considerar que la aplicación de una diferencia de potencial entre los extremos de una pieza metálica, los electrones libres en la malla cristalina del metal, adquieren una velocidad orientada que permite el paso de la corriente. Lo cual significa que de cualquier manera, la conductividad eléctrica resulta proporcional al número de electrones libres por cm^3 en el material ⁽³⁾.

2.1.6 Concepto de electrólisis.

El proceso del paso de corriente por un conductor electrolítico con todos los cambios químicos migratorios asociados, en el seno de una sustancia en solución, se denomina electrólisis.

Los fenómenos que se efectúan en la interfase electrodo-electrolito bajo la acción de una corriente eléctrica, aplicada al sistema, se conjugan bajo el término de electrólisis y consiste en la depositación de metales, gases u otras sustancias en el electrodo, en la disolución del electrodo o variación en la composición del electrolito en la zona contigua al electrodo. Es claro que los procesos electródicos se realizan en dos electrodos: el ánodo y el cátodo.

En general, la electrólisis se realiza empleando corriente continua, aunque existen casos en los que se realiza con corriente alterna como en el caso del bióxido de manganeso por electrólisis del nitrato de manganeso en electrodos de platino.

La corriente alterna se emplea para el ataque electroquímico de piezas metálicas con el fin de preparar electrolitos

Es frecuente la superposición de corriente alterna, por corriente directa. En algunos casos de electrooxidación, la superposición de corriente alterna refuerza la acción útil de la corriente directa ⁽⁴⁾.

2.2 ELECTRODOS.

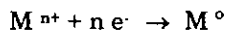
Cuando se producen reacciones químicas en las superficies -llamadas reacciones heterogéneas- generalmente se observa que hay una gran dependencia entre la velocidad y la naturaleza de la superficie de la que se trate. Sobre algunas superficies la velocidad puede ser tan pequeña que se dice que la reacción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

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

2.2.1 Procesos de electrodo

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

Para el cátodo:



Para el ánodo:



METAL	INTERFASE	DISOLUCIÓN
Seno del metal	Gradiente de potencial	Seno de la disolución
Composición constante	Zona de la reacción de electrodo	Composición constante

Fig. No. 1 Reacción de electrodo

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

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

2.2.2. Velocidad de reacción

La velocidad de los procesos electródicos debe considerarse tomando en cuenta las regularidades de las reacciones químicas heterogéneas y generales que se realiza en la superficie limitante entre las fases sólidas y líquidas.

Considerando un proceso electródico como la suma de todos los cambios realizados en el tiempo, en la superficie del electrodo ante un potencial diferente del potencial de equilibrio, puede dividirse en varias etapas para efectos de interpretación. Para un ion dado que conduce a la formación de una sustancia, las etapas pueden ser las siguientes:

1. Desplazamiento del ion, desde el seno de la solución hasta la frontera exterior de la doble capa, pasando por la doble capa difusa que está hasta la superficie del electrodo, formando parte en este momento de la parte densa de la doble capa y concentrándose a la distancia δ de la superficie del electrodo, es decir, donde puede efectuarse la reacción electroquímica de oxidación o reducción.
2. Adsorción de los iones en el electrodo. Aquí, los iones son captados en huecos de la superficie del electrodo para que así, se lleve a cabo la reacción electroquímica.
3. Reacción electroquímica propiamente dicha donde intervienen los iones de la parte densa de la doble capa. Los iones pierden su capacidad de hidratación, variando la carga de éstos. En el cátodo, los cationes se reducen por ganancia de electrones y en el ánodo los aniones se oxidan.
4. Agrupación de átomos para formar una malla cristalina o para formar moléculas de sustancias gaseosas. Si el producto formado es un ion, entonces esta etapa consiste en la integración del nuevo ion en la solución.

La cinética química establece, de manera decisiva, la velocidad total de la reacción. Si la velocidad de la reacción electroquímica es menor que la velocidad de difusión, entonces la velocidad del proceso se determina básicamente por la velocidad de reacción. Ante una difusión lenta, la velocidad del proceso se determina por la velocidad de difusión.

Por tal motivo, la reacción electroquímica "rápida" se determina por la velocidad de difusión. Así la difusión lenta tiene mayor velocidad, ya que la velocidad de la reacción se verá reducida por la baja concentración de partículas (iones) en la frontera externa de la doble capa. Cuando se trata de una reacción electroquímica lenta y una rápida difusión, la velocidad de ésta disminuye, ya que es lento el consumo de la sustancia reaccionante y no crea una fuerte diferencia de concentraciones para estimular la difusión.

Concluyendo, se puede hablar de cinética electroquímica o cinética de difusión de acuerdo a la rapidez de los fenómenos descritos.

La velocidad de difusión depende de la temperatura, de la naturaleza del soluto y del disolvente, de la concentración y del movimiento de la solución que pasa por el electrodo.

2.2.3 Doble capa eléctrica.

Cuando la parte de la región de la interfase correspondiente al electrolito adquiere una carga neta o en exceso, a través del límite actúa una fuerza eléctrica o campo, todas las partículas cargadas notan ese campo. Pero la otra fase, por ejemplo el electrodo, está formada por partículas cargadas. Por lo tanto, las cargas de la segunda fase responden al estímulo del campo que surge del proceso de la carga de la parte de la interfase constituida por el electrolito.

Supongamos que la otra fase sea un conductor metálico, es decir, un

electrodo que esta formado por un retículo tridimensional periódico de iones positivos, y un conjunto de electrones libres pertenecientes a todo el conjunto. Los iones positivos de la red metálica notan el campo que se debe a la presencia de un exceso de carga en el electrolito, pero tienen grandes dificultades para desplazarse. En contraste con los movimientos iónicos difíciles en el metal, los electrones se mueven libremente en respuesta al campo producido por el proceso de carga de la parte de la frontera formada por el electrolito. Los electrones se mueven acercándose a límite o alejándose de él, según sea el sentido del campo. Así se induce una carga en el metal que es igual pero de signo contrario a la del electrolito que forma la otra forma la interfase (ver fig. No.2).

Esta doble capa eléctrica puede ser comparada con un condensador de dos placas: una, la superficie del electrodo, la otra, la capa de iones de la solución adyacente al electrodo. La placa dispuesta en la solución se compone generalmente en dos partes: una densa y otra difusa.

Evidentemente, en cualquier solución la concentración en equivalentes-gramo de los cationes y aniones es igual; permaneciendo la solución eléctricamente neutra. Pero al sumergir un electrodo a la solución desaparece esta igualdad en la frontera electrodo-solución presentándose un exceso de iones de uno o de otro signo.

Un electrodo constituido de un metal fácilmente oxidable puede ceder sus cationes a la solución, motivo por el cual la concentración de cationes en la superficie del metal será mayor que la de aniones de la solución. Un electrodo de un metal que se reduce fácilmente, al ser sumergido en su solución presenta el fenómeno contrario. De la solución se forma una capa de cationes sobre la superficie del electrodo comunicándole a este una carga positiva. En seguida se forma la capa de aniones comunicándole carga negativa a la placa de la solución.

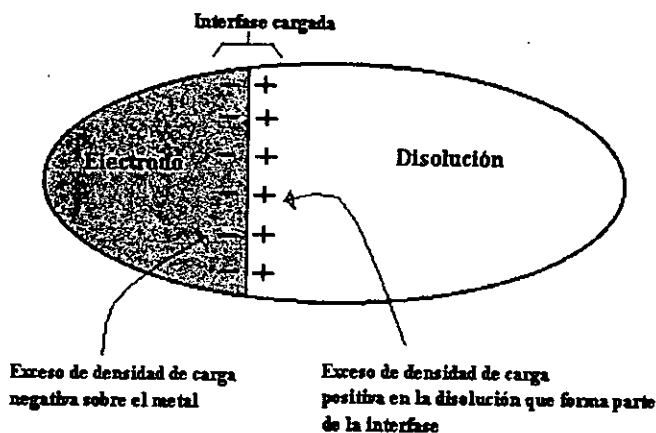


Figura 2. Interfase electrizada. El exceso de densidad de carga en la parte de la interfase formada por la disolución, es igual y de signo opuesto a la que se presenta sobre el metal.

El término doble capa o capa doble, suele utilizarse para describir la ordenación de capas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito.

Las dobles capas no constituyen un riesgo especial de la interfase electrodo-electrolito; son una consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite. A través de una superficie cualquiera de contacto entre dos fases, es decir, entre dos materiales se desarrollará una diferencia de potencial.

Si se considera la interfase metal-solución representada en la figura no. 3, parece compleja, pero vemos que en realidad la representación esta formada por elementos simples ⁽⁴⁾.

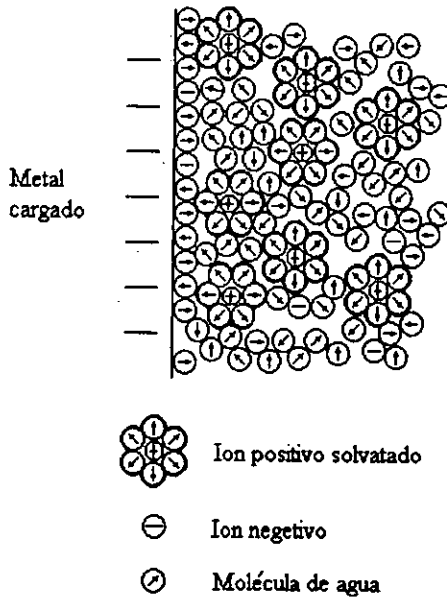


Figura 3. Representación esquemática de la estructura de una interfase electrificada.

El metal está constituido por iones positivos de la red cristalina y electrones libres. Cuando el metal se carga con un exceso de densidad de carga negativa, la primera fila está ocupada, en gran parte, por moléculas dipolares de agua (ver fig.no. 4).

El exceso de carga presente en el metal produce una orientación preferente

de las moléculas de agua. Esta es la capa de hidratación del electrodo. La orientación neta de los dipolos varía con carga existente sobre el metal e incluso es posible que los dipolos giren y miren hacia el otro lado.

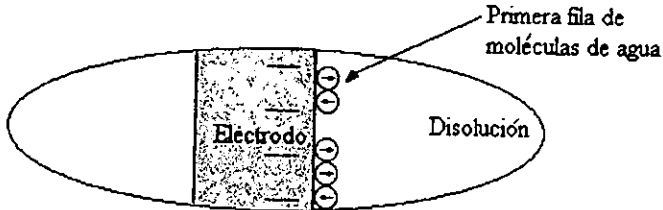


Figura 4. Capa de moléculas de agua orientadas sobre un electrodo cargado. A consecuencia del exceso de carga negativa sobre el electrodo, se produce un exceso de dipolos de agua, con sus extremos positivos formados por átomos de hidrógeno orientados hacia el metal. Para lograr mayor claridad no se ha representado la estructura del resto de la solución.

La segunda fila está reservada, en su mayor parte, para los iones solvatados. el lugar geométrico de los centros de estos iones solvatados recibe, por razones históricas el nombre de plano de Helmholtz y se representa, a veces por las siglas OHP. Ver fig.no. 5.

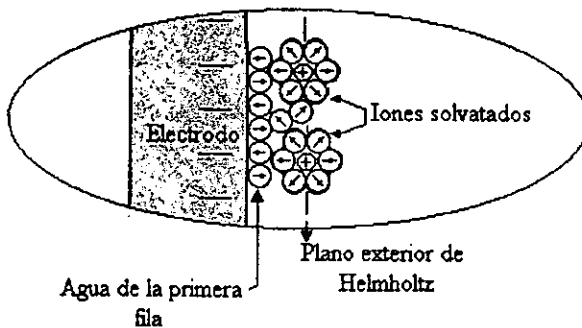


Figura 5. Capa de iones solvatados sobre la primera capa de moléculas de agua. El lugar geométrico de los centros de éstos iones solvatados define el Plano exterior de Helmholtz.

Por encima de la primera fila de moléculas de agua (la capa primaria de agua) y entre los iones solvatados, se encuentran otras moléculas de agua que forman una especie de capa de hidratación secundaria, débilmente enlazadas al electrodo.

En el caso más simple, el exceso de densidad de carga en el OHP (debido a los iones solvatados) es igual y de signo opuesto al existente sobre el metal; Esta fue la situación de dos capas de excesos de carga que originó el término "doble capa"⁽⁴⁾.

2.2.4 Polarización.

La variación en el potencial del electrodo debido al paso de la corriente a través de éste sistema se llama polarización del electrodo. De hecho todos los electrodos son polarizables; es decir, al paso de la corriente directa a través de la frontera electrodo-solución cambia la estructura de la doble capa eléctrica así también el potencial de electrodo.

Si con el paso de corriente en el electrodo se efectúa sólo una reacción, la velocidad será igual a la magnitud de la corriente que pase por la frontera electrodo-solución. Regularmente, la velocidad de la reacción electroquímica en el electrodo se caracteriza por la fuerza de la corriente I a través de una superficie S del electrodo; es decir, por la densidad de corriente i :

$$i = I / S \quad (4)$$

En ausencia de la parte difusa de la doble capa, la densidad de corriente

puede expresarse por las siguientes ecuaciones:

$$i_a = K_1 \exp (+\alpha \varphi z F / RT) \quad (5)$$

$$i_c = K_2 \cdot C \cdot \exp (-\beta \varphi z F / RT) \quad (6)$$

Donde : i_a , i_c son densidades de corriente que condicionan las velocidades de oxidación y reducción respectivamente.

α , β son fracciones correspondientes a la diferencia de energía entre cationes del metal en la superficie del electrodo y la solución respectivamente.

φ es el potencial medido con respecto al potencial del electrodo de hidrógeno.

K_1 , K_2 son constantes.

C es la concentración de la forma oxidada en la capa perielectrónica.

La suma de $i_a + i_c$ indica que el proceso electroquímico puede transcurrir con cierta velocidad sólo ante un desplazamiento de potencial con respecto al potencial en equilibrio.

La polarización de los electrodos depende no solo de la densidad de corriente, sino también de otros factores como temperatura, composición, etc. Esta influencia puede ser sustancial en muchos casos, de tal forma que la velocidad de la reacción electroquímica se determina por la velocidad de las etapas

intermedias de la reacción electródica.

2.2.5 Pasivación y sobrepasivación del metal.

Durante la disolución anódica de los metales, sucede que en ciertas condiciones, al aumentar el potencial anódico, la velocidad de disolución disminuye bruscamente. Este fenómeno se denomina pasivación del metal.

La dependencia que existe entre la densidad de corriente y el potencial en la pasivación de diversos metales es similar para todos (fig. no. 6).

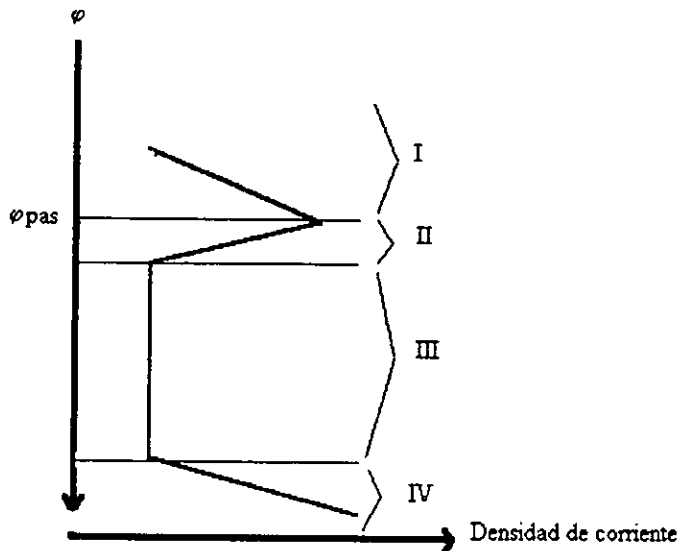


Figura 6. Curva de polarización de disolución anódica de un metal, capaz de pasivarse.

La pasivación se puede observar en regímenes galvanostático y potencioestático. En el primer caso con el paso de corriente directa el potencial permanece constante durante cierto tiempo. a este intervalo de tiempo se le

llama tiempo de pasivación (τ_{pas}) en régimen galvanostático. Después de un desplazamiento brusco del potencial, éste alcanza nuevamente un valor constante, con el cual frecuentemente se observa sólo desprendimiento de oxígeno; aunque es posible también la disolución del metal.

La pasivación en condiciones galvanostáticas se presenta cuando la densidad anódica de corriente (i_a) supera la densidad crítica de corriente de pasivación (i_{pas}). Para un gran número de sistemas se observa la siguiente igualdad:

$$(i_a - i_{pas}) \tau_{pas} = \text{constante} \quad (7)$$

Donde la constante depende de la naturaleza del metal y de la composición de la solución.

En régimen potencioestático se estudia la dependencia de la corriente con el tiempo a potencial constante en el electrodo. En cierta zona de potenciales, la corriente de disolución anódica del metal disminuye bruscamente lo que corresponde al estado pasivo. El método potencioestático permite encontrar la dependencia de la corriente con respecto al potencial del electrodo observada en la figura 6.

La zona I corresponde a la disolución activa del metal. El fragmento II de la curva donde se observa una disminución brusca de la disolución correspondiente al proceso de pasivación del metal debido al bloqueo de la superficie de éste, por ejemplo, la formación de un compuesto insoluble. El fragmento III es la zona donde el metal permanece pasivo, la corriente de disolución es mínima y prácticamente no depende del potencial, y finalmente la parte IV de la curva corresponde básicamente al desprendimiento anódico del oxígeno (2).

2.2.6 Voltaje de descomposición.

Es claro que una corriente fluirá, por ejemplo, entre electrodos de platino inmersos en ácido sulfúrico sólo cuando la fem externa exceda a la de los electrodos. La más pequeña fem externa que debe ser aplicada, a condición de producir la oxidación y reducción de ciertas cantidades de cationes y aniones en los electrodos inertes en una corriente continua que fluye a través de la solución, se llama voltaje de descomposición.

Como la fem de la celda es igual a la suma algebraica de las diferencias de potencial que existen en la interfase electrodo- disolución, esto implica que el voltaje de descomposición de un electrolito es la suma de los potenciales requeridos para oxidar o reducir el anión y el catión, y que sólo debe exceder la suma de los potenciales de electrodo.

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

2.2.7 Sobrepotencial

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

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

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

$$\eta = E - E_e \quad (8)$$

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

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

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

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

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

2.2.8 Sobrepotencial de oxígeno.

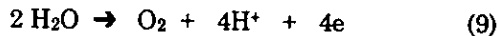
Las reacciones electródicas del oxígeno se llevan a cabo según las condiciones experimentales en que se desarrollan, entre las cuales hay que destacar las características del material de electrodo y la composición de la disolución.

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

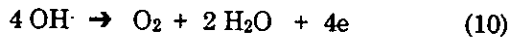
a) Potenciales de electrodo.

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

Las reacciones del electrodo de oxígeno son;
en medio ácido:

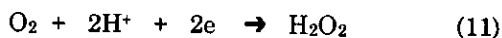


y en medio alcalino:



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

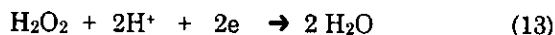
En condiciones catódicas, raramente se observan estos procesos, excepto a condiciones bajas de pH; es decir pH = 5 o inferior, más bien tienen lugar las reacciones:



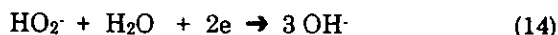
en disoluciones ácidas y:



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



en medio ácido y:



en medio básico, con potenciales de equilibrio de 1.776 y 0.878 V frente al EHN, respectivamente. De todos estos procesos, la reacción (9) es la más interesante por sus aplicaciones, sobre todo si se desarrolla a una velocidad apreciable.

Sin embargo, es una reacción muy reversible y su potencial de equilibrio es difícil de conseguir ya que, experimentalmente, se obtiene un potencial que no coincide con el potencial reversible, y sólo al trabajar en condiciones extremas de pureza se alcanza el valor teórico.

c) Formación anódica de oxígeno.

La formación de oxígeno representada por las reacciones 9 y 10 en medios ácido y básico, respectivamente, es uno de los procesos anódicos fundamentales.

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

Por esta razón los materiales utilizados en disoluciones ácidas quedan limitados a los metales nobles, algunas aleaciones y determinados óxidos, si bien en disoluciones alcalinas se pueden recurrir a otros metales, por ser menos importante su tendencia a disolverse en cada medio ⁽⁶⁾.

2.3 CONDUCTORES Y SEMICONDUCTORES

2.3.1 Conductores, semiconductores y aislantes

La materia del estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales, los aislantes, los semiconductores y los conductores metálicos, que se diferencian entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que los caracteriza. A temperatura ambiente, los aislantes constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor (10^{14} - 10^{22} ohmio- cm), por tanto su potencialidad para conducir electricidad es extremadamente baja. Los metales por el contrario, poseen una resistividad baja (10^{-6} - 10^{-4} ohmio- cm) lo que los hace excelentes conductores. Entre éstos dos grupos se hallan los semiconductores, cuya resistividad es de 10^{-2} - 10^9 ohmio- cm, lo que les confiere propiedades de interés y permite un gran número de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, en el campo de la electrónica, los chips y los transistores de computadoras y

diversos aparatos electrónicos, tienen componentes semiconductores. Así mismo, la electroquímica utiliza electrodos de materiales semiconductores para diversos procesos de electrosíntesis, electrólisis, etc.⁽⁶⁾

2.3.2 Conductores

En los sólidos formados por átomos monovalentes, como el sodio la banda de energía que contiene a los electrones de valencia no esta llena, y por lo tanto, el sólido se comporta como un *conductor*.

A partir de ideas clásicas, se pueden obtener resultados muy útiles en relación con la conducción de electrones en metales. Al no aplicarse un campo eléctrico, la dirección en que se mueven los electrones, es completamente aleatoria. La razón es que con mucha frecuencia, los electrones chocan con imperfecciones en la red cristalina del metal, que resultan del movimiento térmico de los iones respecto a sus posiciones de equilibrio en la red, o a la presencia de iones de impurezas en la red. Al chocar con estas imperfecciones, los electrones sufren cambios en su velocidad y dirección, lo que hace que su movimiento sea al azar. Como en el caso de colisiones moleculares en un gas clásico, la frecuencia de las colisiones electrón-imperfecciones de la red puede ser descrita por una *trayectoria media libre* λ , donde λ es la distancia promedio que viaja un electrón entre colisiones. Cuando se aplica un campo eléctrico al metal, los electrones modifican su movimiento aleatorio, de modo tal, que, en promedio, se dirigen lentamente en dirección opuesta a la del campo, ya que su carga es negativa, con una velocidad v_d . Esta velocidad es mucho menor que la velocidad instantánea efectiva v del movimiento aleatorio. En cobre v_d es del orden de 10^{-2} cm/seg, mientras que v es del orden de 10^7 cm/seg.

La rapidez de desviación puede calcularse en términos del campo eléctrico aplicado E , de v y de λ . Cuando se aplica un campo eléctrico en el metal, éste experimentar una fuerza de magnitud eE que le impedirá una aceleración de magnitud a dada por $a = eE / m$. Considérese ahora un electrón que choca con una imperfección de la red. En general, la colisión destruirá momentáneamente la tendencia del electrón a desviarse y éste se moverá en una dirección momentáneamente aleatoria. Un poco antes de la siguiente colisión, el electrón habrá cambiado su velocidad, en promedio, por $a\lambda / v$ donde λ / v es el tiempo medio entre colisiones. A esto es a lo que se le llama velocidad de derrota v_d , de modo que,

$$v_d = a \lambda / v = eE\lambda / mv \quad (15)$$

Si n es el número de electrones de conducción por unidad de volumen y i es la densidad de corriente, entonces, $v_d = i / en = eE\lambda / mv$. Combinando esto, con la definición de resistividad, $\rho = E / i$, se obtiene:

$$\rho = mv / ne^2\lambda \quad (16)$$

La ecuación anterior puede tomarse como una afirmación de que los metales están sujetos a la ley de Ohm, ya que las cantidades v y λ que determinan la resistividad ρ no dependen del campo eléctrico aplicado, lo cual constituye el criterio para que la ley se obedezca.

Frecuentemente, se trabaja con la conductividad,

$$K = 1 / \rho = ne^2\lambda / mv \quad (17)$$

Lo anterior puede ser escrito en una forma más útil definiendo una cantidad mensurable, la *movilidad* μ dada por la relación entre la velocidad de

desviación y el campo eléctrico, es decir:

$$\mu = v_d / E = e\lambda / m\nu \quad (18)$$

Por lo tanto, como $K = ne^2\lambda / m\nu$, se tiene, $\mu = K / en$ o bien:

$$K = en\mu \quad (19)$$

Si la conducción se realiza tanto por portadores negativos como positivos, la conductividad estará dada por:

$$K = nq_n \mu_n + pq_p \mu_p \quad (20)$$

Donde μ_n y μ_p son las movilidades de los portadores negativos y positivos; q_n y q_p son sus cargas, y n y p son los números de éstos portadores por unidad de volumen. Si la conducción la realizan portadores de carga negativos, la carga q del portador será negativa; mientras que si la conducción la realizan portadores de carga positiva, q será positiva. Como el signo de μ depende del signo de q , cada término en la expresión para K es siempre positivo.

2.3.3 Semiconductores

Los semiconductores son de gran interés puesto que su comportamiento es la base de muchos dispositivos electrónicos prácticos, tales como los transistores y electrodos para diversos procesos electroquímicos.

A temperaturas arriba del cero absoluto, es posible que algunos electrones adquieran suficiente energía térmica para saltar el intervalo de energías de la banda prohibida (regiones donde no existen niveles de energía electrónicos) y

pasen a una banda permitida (banda continua de niveles de energía electrónicos) más alta creando, en este proceso espacios vacíos en la banda más baja, poniendo en disponibilidad una nueva banda permitida. A la banda casi completamente llena se le llama *banda de valencia* y a la banda casi vacía se le llama *banda de conducción*. Las sustancias en las que la brecha de energía es pequeña se les llama *semiconductores*.

Los semiconductores son sólidos covalentes que pueden ser considerados como aislantes puesto que su banda de valencia se encuentra completamente llena y la banda de conducción completamente vacía a la temperatura de cero absoluto, sin embargo, poseen un intervalo de energías prohibidas entre las bandas de conducción, y la valencia de no más de, aproximadamente, 2eV.

Por otra parte, la conductividad de un semiconductor aumenta rápidamente conforme aumenta la temperatura, por ejemplo, el número de electrones excitados en silicio, aumenta por un factor de 10^9 al duplicarse la temperatura de 300 K a 600 K. Como la banda de valencia se encuentra llena a bajas temperaturas, con los cuatro electrones de valencia del silicio o del germanio, formando enlaces covalentes, cada excitación electrónica de la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia. Estos huecos, actuando como portadores de carga positiva, también contribuyen a la conductividad. En fig. 7 se muestra el esquema de bandas para un semiconductor.

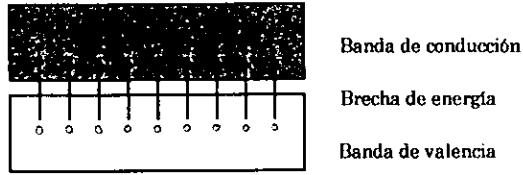


Figura 7 Esquema de bandas para un semiconductor, en el cual el intervalo de energías prohibidas entre la banda de valencia inicialmente llena y la banda de conducción inicialmente vacía, es pequeño. La excitación térmica eleva algunos electrones sobre el intervalo prohibido a la banda de conducción, dejando agujeros en la banda de valencia

La conductividad de los semiconductores que resulta de la excitación térmica, se denomina *conductividad intrínseca*. Existen otras formas de estimular la conductividad, tale como la fotoexcitación. El intervalo de energías prohibidas en semiconductores es equivalente a la energía de fotones en la región roja o infrarroja del espectro electromagnético, de modo que los semiconductores son *fotoductores*. Esta contribución a la conductividad aumenta con la intensidad de la luz y se hará cero, cuando la fuente de luz se apague y se restaura la distribución térmica normal de los electrones en equilibrio.

Otra forma de aumentar la conductividad es agregar impurezas al semiconductor. Es decir, se reemplazan algunos átomos del semiconductor con átomos de otro elemento que tengan aproximadamente el mismo tamaño, pero valencia diferente. La conductividad resultante se denomina *conductividad extrínseca*, y el procedimiento se llama *envenenamiento*.

Si se agrega una pequeña cantidad de arsénico al germanio fundido, las impurezas del arsénico cristalizarán con el germanio en su estructura similar

al diamante. El arsénico tiene cinco electrones por átomo, en la banda de valencia. Por lo tanto, cuatro de los electrones del arsénico se utilizan para formar enlaces covalentes y el quinto electrón está casi libre. No puede entrar en la banda de valencia llena y se encuentra débilmente ligado en una "órbita" de radio muy grande en torno al ion monovalente de arsénico. La atracción de Coulomb del ion del arsénico se encuentra, en gran parte, apantallada por la polarización de los átomos del germanio que intervienen, es decir, el campo debido al ion, se debilita por la naturaleza dieléctrica del cristal de germanio. Debido a que este quinto electrón tiene una energía de enlace tan pequeña con el arsénico se puede ionizar y pasar a la banda de conducción a una temperatura mucho menor de la que sería necesaria para los electrones de la banda de valencia. Por lo tanto, este electrón en exceso, ocupará alguno de un conjunto discreto de niveles de energía ligeramente por debajo de la banda de conducción a temperaturas bajas, pero fácilmente se puede excitar térmicamente esa banda.

A temperaturas comunes, todos los electrones en exceso pasan a la banda de conducción. La conductividad eléctrica se puede controlar por medio de la cantidad de arsénico utilizado como impureza. Para tener un efecto significativo se necesita tan sólo un átomo de impurezas por millón de átomos del semiconductor. Una impureza que cede electrones se le llama impureza *donante* y el semiconductor resultante es llamado *tipo-n* (negativo) ya que posee un exceso de electrones libres. (7)

2.4 ELECTRODO DE DIÓXIDO DE PLOMO

2.4.1 Estructura del dióxido de plomo.

El dióxido de plomo es un semiconductor que posee una conductividad tan

alta como la de un conductor. Su estructura consiste en una masa porosa, la cual se conforma de cristales fuertemente unidos. Esto le da la rigidez y conductividad.

Se ha encontrado que la estructura del PbO_2 producida por formación electrolítica tiene pequeños y numerosos poros de forma uniforme. Esta uniformidad aparenta un coral (fig 8).

Esta estructura coraloide tiene residuos rígidos interconectados y poros que están abiertos e interconectados también. Dichas interconexiones tienen forma de brazos que permiten pasivación.

El dióxido de plomo no conforma exactamente la estequiometría de su fórmula PbO_2 , hay siempre una pequeña deficiencia de oxígeno de $\text{PbO}_{1,98}$. Los análisis de tales composiciones son complejos, ya que hay pequeñas cantidades de hidrógeno en forma de agua, las cuales no pueden ser despreciables por completo.



Figura 8. Dióxido de plomo amorfo visto con microscopio electrónico amplificado 2 000 veces.

Hay dos formas de dióxido de plomo α (ortorrómbico) y β (tetragonal).

Eléctricamente, el α -PbO₂ es preparado por la electro-oxidación de acetato de plomo en solución alcalina. El β -PbO₂ se prepara mediante electro-oxidación de plomo(II) en soluciones ácidas, usualmente con percloratos o nitratos.

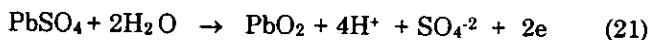
Hay ciertas similitudes entre el α -PbO₂ y el β -PbO₂. En ambos casos el ion metálico esta en el centro de un octaedrón. Sin embargo, cada octaedro esta empaquetado de diferente manera en cada poliforma. Las distancias Pb-O (0.215-0.216 nm) son casi las mismas en ambas poliformas.

2.4.2 Preparación anódica del dióxido de plomo

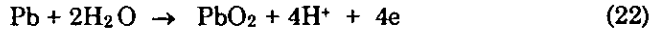
El dióxido de plomo se produce fácilmente en fase insoluble y bajo fuertes condiciones de oxidación. Químicamente, esto se efectúa mediante la oxidación de soluciones de Pb(II), empleando por ejemplo, cloruros, bromuros o peróxidos de hidrógeno. El método más conveniente de producción es mediante una oxidación anódica de Pb(II) en forma de soluciones de plumbitos o soluciones ácidas de percloratos, nitratos, fluoroboratos o fluorosilicatos.

La sustancia parece no ser soluble en soluciones acuosas, pero sí en bases fuertes en forma de plumbatos.

En el caso de ácidos que disuelven plomo como HNO₃ o HClO₄, forman estructuras inestables y es imposible depositar anódicamente PbO₂ a partir de soluciones de Pb²⁺ en medios ácidos sobre Pb. La presencia de iones SO₄²⁻ permite formar una fase estable sobre Pb y depositar el PbO₂.



O en medio básico:



La oxidación de Pb a PbO₂ se realiza en un medio alcalino con potenciales de oxidación moderados.

El dióxido de plomo no conforma exactamente la estequiometría de su fórmula PbO₂, hay siempre una pequeña deficiencia de oxígeno de PbO_{1.98}. Los análisis de tales composiciones son complejos, ya que hay pequeñas cantidades de hidrógeno en forma de agua, las cuales no pueden ser despreciables por completo.

La forma en que se produce PbO₂ mediante la oxidación del metal base, produce una superficie no muy adecuada para hacer pruebas de reacciones electroquímicas; sin embargo, tales superficies dan suficiente energía para hacer una celda de plomo. Para esto, es necesario formar PbO₂ como un denso depósito en una base no reaccionante.

Usualmente, el Pt, Au o Ti son los materiales elegidos para hacer bases, y el PbO₂ es electrodepositado a partir de una solución de Pb(II) que puede ser perclorato o acetato (Fig. 9).

2.4.3 Propiedades físicas del dióxido de plomo

El dióxido de plomo tiene una alta conductividad (equivalente a la del bismuto) debido a la movilidad de los electrones. Esta conductividad se asocia al hecho de que existe un exceso de plomo en el compuesto no estequiométrico.

Las propiedades mecánicas del PbO₂ electrodepositado no se han investigado a profundidad. Lo que es de mayor interés en ésta cuestión, es la tensión que puede soportar. Se ha llegado a la conclusión de que dicha tensión

depende de las condiciones de la depositación y la composición de los electrolitos. (8)

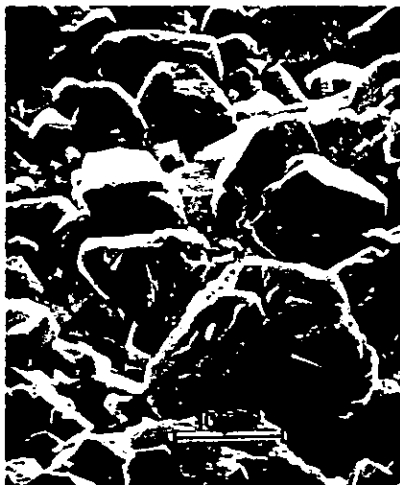


Figura 9. Electrodo de titanio recubierto de dióxido de plomo, amplificado 2 000 veces, después de 10 minutos de electrodeposición. La forma final corresponde a una estructura tetraédrica

2.5.- IMPORTANCIA DE LA ELECTROQUÍMICA EN LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA CIENCIA Y EL MEDIO AMBIENTE.

Actualmente, muchos tipos de síntesis orgánicas, oxidaciones y recuperaciones de sustancias, pueden hacerse vía método electroquímico, y a menudo, bastante más ventajosamente que por cualquier otro medio. Los productos y sustancias así obtenidos resultan ser de gran aplicación y de enorme interés económico. El propósito principal en la Electroquímica hoy en día, es reemplazar a los procesos químicos presentes por procesos electroquímicamente más limpios, más económicos y más selectivos.

2.5.1 Importancia de la Electroquímica en el tratamiento de desechos.

La tecnología electroquímica puede, también, contribuir de muchas maneras para tener una mejor relación con el medio ambiente; ya que los últimos diez años, se han concido como la década verde, las naciones industrializadas han empezado a darse cuenta de la magnitud de la devastación del medio ambiente y de la declinación en la salud de los habitantes de la tierra debido a la insuficiencia o total inexistencia de controles ambientales.

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

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

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

Por ejemplo:

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

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

c) Mejoramiento de la atmósfera. Existen algunos tipos de sistema disponibles para este caso, por ejemplo, para la eliminación de gases ácidos de los tubos de descarga o de compuestos orgánicos de atmósferas ⁽⁶⁾.

d) Mediadores orgánicos e inorgánicos electrogenerados para oxidaciones y reducciones selectivas. La mayor parte de las reacciones electroquímicas tienen lugar en la interfase del electrodo por un proceso heterogéneo de transferencia de electrón directa. Este proceso es a menudo, muy complicado y retardado por la naturaleza intrínseca de la interfase. Sin embargo, por el uso de mediadores (portadores de electrones entre la interfase conductora y la solución) que actúan como reactivos oxidantes o reductores, el alcance de la Electroquímica se ha ampliado.

e) Electrosíntesis orgánica e inorgánica. Por métodos electroquímicos es posible llevar a cabo reacciones de transformación de grupo funcional, sustitución, adición, eliminación, acoplamiento, ruptura, polimerización, electrooxidación; así como electrólisis indirectas, obteniéndose de este modo,

compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales son utilizados en diversidad de procesos técnico-científicos; así como la recuperación y purificación de otros.

f) Materias primas no provenientes del petróleo. Teniendo en cuenta el gradual agotamiento del petróleo como la fuente primaria para la obtención de materias primas para la industria química orgánica; están ahora en proceso de investigación para el desarrollo de procesos electroquímicos que utilicen recursos alternos. Entre estos se encuentran el carbón y la biomasa y los productos que se desean son: combustibles y compuestos orgánicos y sus productos de transformación.

En una época como la actual en donde los recursos naturales se están agotando, el medio ambiente se está contaminando y el costo de la energía es cada vez más alto; aunado al hecho de que hay un gran deterioro en el medio ambiente, sólo podrán sobrevivir tecnologías económicas y ecológicamente aceptables. Tal es el caso de la Electroquímica ⁽⁹⁾.

CAPÍTULO 3

3.-DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE LAVADO DE BOTELLAS DE VIDRIO EN LA INDUSTRIA EMBOTELLADORA

En este capítulo, se describe el proceso general en la elaboración de refrescos. En particular, se explica el proceso de lavado de botellas; ya que se busca que, después de que el consumidor las ha usado, estén limpias y estériles antes de volver a llenarse. Para lograr este objetivo, se emplea una solución de sosa cáustica con una determinada concentración, adicionada con agentes surfactantes y sequestrantes que mejoran la calidad del lavado. Empero, con el uso, dicha solución cambia sus propiedades y se contamina con infinidad de materiales y sustancias orgánicas. Así, llega el momento que la solución se satura y, por lo tanto, se descarga al drenaje.

Es por ello que es necesario utilizar un proceso en el cual se pueda recuperar dicha solución cáustica, con fines económicos y ambientales. Uno de esos procesos puede ser la electrooxidación. El objetivo de este trabajo, es probar este proceso que elimina la materia orgánica presente en la solución lavadora de botellas.

3.1 Descripción del proceso general para la elaboración de un refresco.

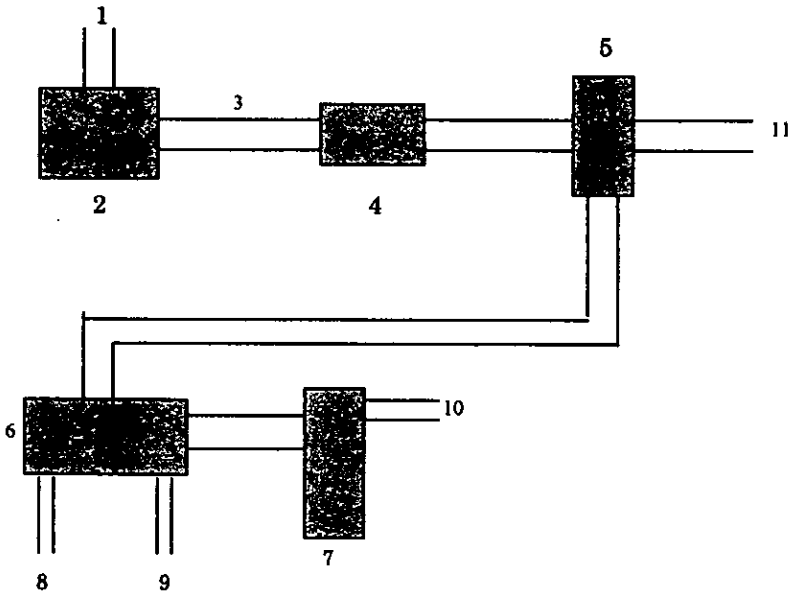
El lavado y esterilización de botellas se efectúa con una solución alcalina caliente y después se enjuaga con agua potable. La solución alcalina se compone de sosa cáustica (NaOH), carbonato de sodio, fosfato trisódico y matasilicato sódico.

La sosa es el principal ingrediente porque tiene la mayor virtud germicida.

El carbonato de sodio se emplea para mejorar la eficiencia surfactante de la solución. El fosfato trisódico da a la solución propiedades emulsivas y ablandadoras del agua. El matasilicato de sodio actúa como detergente. Por último, el gluconato de sodio tiene la función de secuestrante, evitando la formación de costras o películas por la dureza del agua (6).

Sin embargo, dependiendo de cada empresa, se pueden emplear otros aditivos y otros agentes surfactantes y secuestrantes.

En la figura 10 se muestra el diagrama esquemático de una planta embotelladora:



- | | |
|---|---|
| 1.- Alimentación de botellas. | 7.- Carbonatador y Enfriador. |
| 2.- Lavadora (4 tanques de solución cáustica) | 8.- Tubería de agua. |
| 3.- Líneas de inspección de botellas. | 9.- Tubería de jarabe. |
| 4.- Llenadora. | 10.- Conexión al equipo de refrigeración. |
| 5.- Etiquetadora. | 11.- Almacenamiento. |
| 6.- Premezclador. | |

Figura 10. Esquema de la elaboración general de un refresco.

El agua que recibe la embotelladora es de un suministro municipal o regional, o se extrae de un pozo o de un complejo acuífero, o de ambas fuentes. Así es recolectada en un tanque o cisterna y se procede a iniciar su tratamiento antes de llegar la máquina lavadora.

Filtros de arena.

Su función es de separar y colar la materia suspendida que es muy grande. Consiste en grava de diferentes tamaños, colocadas en un cilindro o tanque, la más fina se encuentra en la parte superior.

Purificador de carbón activado.

Este purificador debe estar siempre precedido de un filtro de arena. Su acción es la de adsorber el cloro y otras sustancias químicas gaseosas que se encuentran disueltas en el agua; el carbón se encontrará activo mientras sus superficies estén limpias y entonces reaccione para remover sabor, olor y color del agua.

Floculación.

En este proceso las impurezas, tales como turbiedad y color, que se encuentran finamente divididas y capaces de permanecer en suspensión; se combinan con sólidos recién precipitados por medios químicos, formando partículas de mayor tamaño, de densidad suficiente para poder precipitarse. Los floculantes como el aluminato de sodio y sulfato de aluminio son adecuados.

Cloración.

Esta se realiza con el fin de desinfectar o destruir los microorganismos que producen enfermedades, y por alto poder oxidante del hipoclorito de sodio, ocasiona la oxidación de la materia orgánicas del agua,

Pueden usarse compuestos de cloro como son la cloramina T, dicloramina T, o el hipoclorito de calcio que es el más común. Desde luego, si se hace esta cloración, debe haber un purificador de carbón activado para eliminar sabores u olores.

Intercambio iónico.

Existen sustancias de intercambio iónico, las cuales, dan un ion de su estructura a cambio de otro de la solución que se esta tratando. Algunas de estas sustancias son las zeolitas que son las que se utilizan con mayor frecuencia en el tratamiento de agua para refrescos. Las zeolitas tienen como función, disminuir la dureza de agua; cambiando iones de calcio y magnesio por iones de sodio.

Una vez que ya se trató el agua, ésta se bombea al equipo de:

- a) Dosificación de agua y jarabe.
- b) Sala de jarabe.
- c) Lavadora.
- d) Equipos auxiliares.
- e) Servicios generales.

El azúcar es recibido en una bodega especial, de donde se toma para la preparación de los jarabes que se pueden dividir en dos fases:

- 1.- Preparación del jarabe simple, la cual consiste en disolver una cantidad determinada de agua.
- 2.- Filtración del jarabe, que tiene por objetivo eliminar todos los sólidos en suspensión que acarrea el azúcar. Este jarabe filtrado se pasa a un tanque, donde se elabora el jarabe terminado, que no es otra cosa que el jarabe antes mencionado; al cual se le adiciona el acidulante y los saborizantes.

Una vez terminada la elaboración del jarabe, éste se bombea a un equipo dosificador, que va proporcionar una parte del jarabe, por otras tantas de agua, como sea necesario para dicho producto.

El jarabe y el agua son mezclados en un enfriador. La mezcla ya fría, es saturada con gas carbónico a una concentración de gas específica para cada tipo de refresco; de allí es bombeada a la llenadora. Con esto finaliza el proceso de elaboración del refresco⁽¹³⁾.

3.2 Descripción del proceso del lavado de botellas

En la figura 11 se muestra un corte longitudinal de una lavadora en cuatro tanques en donde se aprecia claramente el recorrido de la botella dentro de ella.

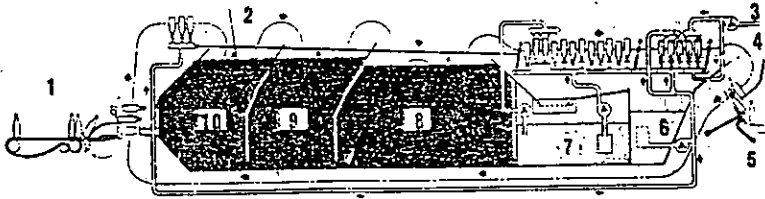


Figura 11. Vista transversal de una lavadora de botellas. 1) alimentación de las botellas; 2) agitadores; 3) bombas; 4) toma de agua, 5) descarga de botellas limpias; 6) agua de botellas lavadas; 7), 8) 9) y 10) compartimentos de solución cáustica.

Esta lavadora, en este caso en particular, consta de cinco tanques.

Las botellas vacías son extraídas de las cajas colocadas sobre la mesa de carga por medio de una desencajonadora automática.

Después son introducidas a las cajas transportadoras, las cuales constituyen, en conjunto, una cadena que se encarga de conducir la botella a través de la lavadora, siendo el preenjuague la primera operación de limpieza que se lleva a cabo. Estos preenjuagues se efectúan con agua a presión y tienen por objeto eliminar la materia suelta que lleven en su interior las botellas.

Después de que la botella se sometió al preenjuague, pasa ya libre de impurezas sueltas, al primer tanque de lavado. Este tanque contiene una solución de detergente al 0.2%, a una temperatura de 43°C, con lo cual toda la suciedad se remoja y ablanda, ya que el detergente es un agente tensoactivo, es decir, disminuye la tensión interfacial entre el líquido y los sólidos, permitiendo

así una mayor humectación y ablandamiento; lográndose una disminución de la adherencia entre éstos sólidos y la botella.

El segundo tanque de lavado contiene una solución de sosa cáustica (NaOH), en una concentración de 3 a 3.5% y además hexametofosfato de sodio en una proporción de 0.065 a 0.07%, estando esta solución a temperatura de 54.4°C. El tiempo de contacto de la botella con la solución es de 3 minutos.

La sosa actúa como agente limpiador y el hexametofosfato de sodio actúa como secuestrante de la dureza del agua. La esterilización de la botella se logra con la combinación adecuada de estos tres factores: **concentración de sosa, temperatura y tiempo de contacto.**

El tercer tanque contiene una solución de sosa de 2% como mínimo y detergente al 0.085% 0.09%, manteniéndose a una temperatura que fluctúa entre 65 y 70°C. El tiempo mínimo de contacto en este tanque es de 1.4 minutos.

El cuarto tanque opera a una temperatura de 54°C y contiene una solución que es una mezcla de polifosfatos de sodio con otras sustancias con propiedades secuestrantes, humectantes y dispersantes; conteniendo además sustancias que abrillantan la botella. Su función principal es la de inhibir la dureza del agua, evitando las precipitaciones originadas al ponerse en contacto la solución de sosa que arrastran las botellas del tercer tanque con el agua del cuarto tanque.

El quinto y último tanque contiene agua limpia a una temperatura de 43°C. En este tanque se alimenta la gran mayoría del residuo de solución que arrastra la botella de los tanques anteriores, ya que el agua contenida en él se esta renovando continuamente.

Todos los tanques, excepto el quinto, tienen láminas oscilantes que agitan las soluciones contenidas en ellos.

En seguida, la botella es transportada hasta los cepillos de lavado exterior, en donde unas barras elevan e imparten movimiento giratorio a las botellas, obligándolas a pasar entre dos cepillos cilíndricos y hacer contacto con unos cepillos planos con el fondo, para lograr de este modo, una limpieza exterior de la botella. Simultáneamente con esta operación, un par de tubos distribuidores proporcionan agua a presión al exterior de las botellas, ayudando a eliminar toda materia extraña que exteriormente lleve la botella adherida.

Ya limpias exteriormente, las botellas pasan al lavado interior, que es la siguiente operación que se efectúa en la botella. Aquí se limpia interiormente por unos cepillos giratorios los cuales se introducen en el cuerpo de la botella. Simultáneamente, se proporciona agua limpia a presión por el interior de los tubos que sirven de soporte a los cepillos, con lo cual se eliminan las materias extrañas eliminadas por los cepillos.

Una vez que las botellas han sido sometidas a esta operación, pasan a una serie de enjuagues finales con agua limpia y fresca. El agua de estos enjuagues se alimenta en forma intermitente, cortándose su flujo durante el paso de una caja transportadora de botellas a la siguiente.

El agua que se empleó en el lavado exterior e interior de las botellas, así como la de enjuagues finales y la que derrama el quinto tanque se recolectan en un depósito común.

Es notorio que la solución lavadora en los tanques con sosa cáustica disminuye su concentración y se ensucia con el uso. Cuando dicha solución se contamina al grado de que pierden su eficacia, debe renovarse .

Una vez realizada la operación de lavado, las botellas son depositadas verticalmente sobre una cadena transportadora, la cual las conduce a la llenadora.

Las condiciones de operación de las lavadoras, como son: la temperatura, el tiempo de inmersión de la botella, la concentración de las soluciones de sosa de los tanques, el empleo de aditivos químicos, así como el número de tanques de inmersión y la altura de los mismos, **pueden variar según las necesidades de cada planta**, dependiendo del tipo de producto embotellado y de las condiciones en que la botella vacía regrese del mercado, así como el tiempo que tome en hacerlo, y por supuesto, del tipo de agua empleada⁽¹⁴⁾.

CAPITULO 4

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En éste capítulo se indican y describen las características más importantes del equipo e instrumentos que se emplearon para la realización del trabajo experimental como: fuente de poder, celda electrolítica, espectrofotómetro, etc., así como las características de la solución alcalina que se va a recuperar.

Así mismo, se describen las técnicas de análisis, utilizadas para cuantificar los parámetros que indican la variación de la electrooxidación, para la recuperación de la solución cáustica problema.

Por último, se menciona de forma general, la preparación de los electrodos de dióxido de plomo empleados para dicho fin.

4.1- Celda Electrolítica y Equipo

La celda electrolítica empleada para la electrólisis, consta de una cuba de vidrio con electrodos de placas paralelas con agitación continua (fig.10).

Las dimensiones de dicha celda se muestran en el siguiente cuadro:

DIÁMETRO INTERNO	4.6 cm
ALTURA DESDE EL FONDO HASTA EL NIVEL DE LA SOLUCIÓN	6.5 cm
ALTURA DE LA CUBA	11.4 cm
VOLUMEN DE MUESTRA DE LA SOLUCIÓN RESIDUAL	100 mL

El electrodo empleado esta recubierto con dióxido de plomo (PbO_2) en base titanio, el cual sirvió como ánodo. El área de intercambio electrónico fue de 21.6 cm^2 . Como cátodos se utilizaron electrodos de titanio.

- Se utilizó también una fuente de poder de corriente controlada Rhode & Schwarz con un rango de voltaje de 0 a 30 voltios, y un rango de intensidad de corriente de 0 a 20 amperios, modelo TYPNGRE ID. NR 100.827717.

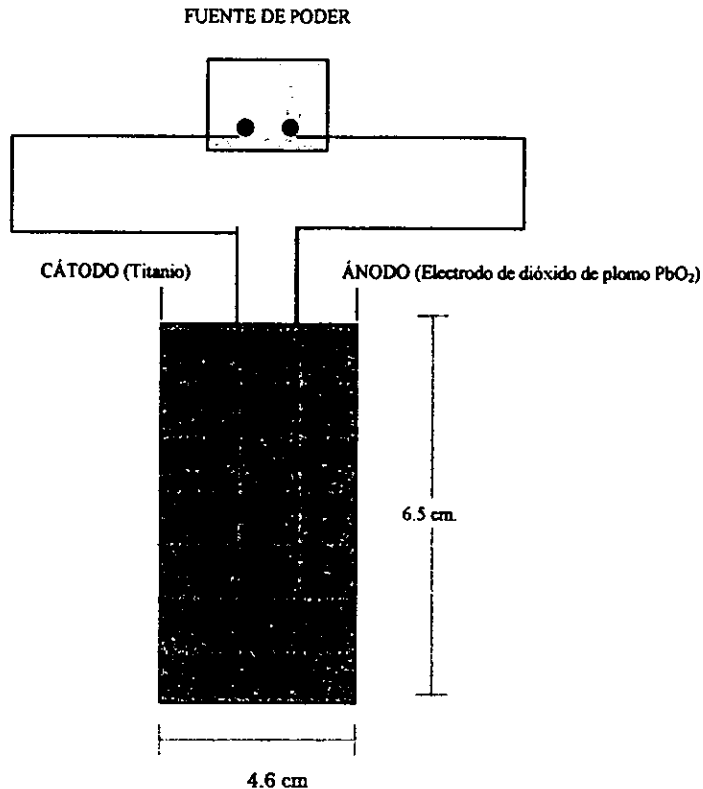


Fig. 10. Celda electrolítica para electrólisis de la solución residual.

4.2- Solución Cáustica Residual.

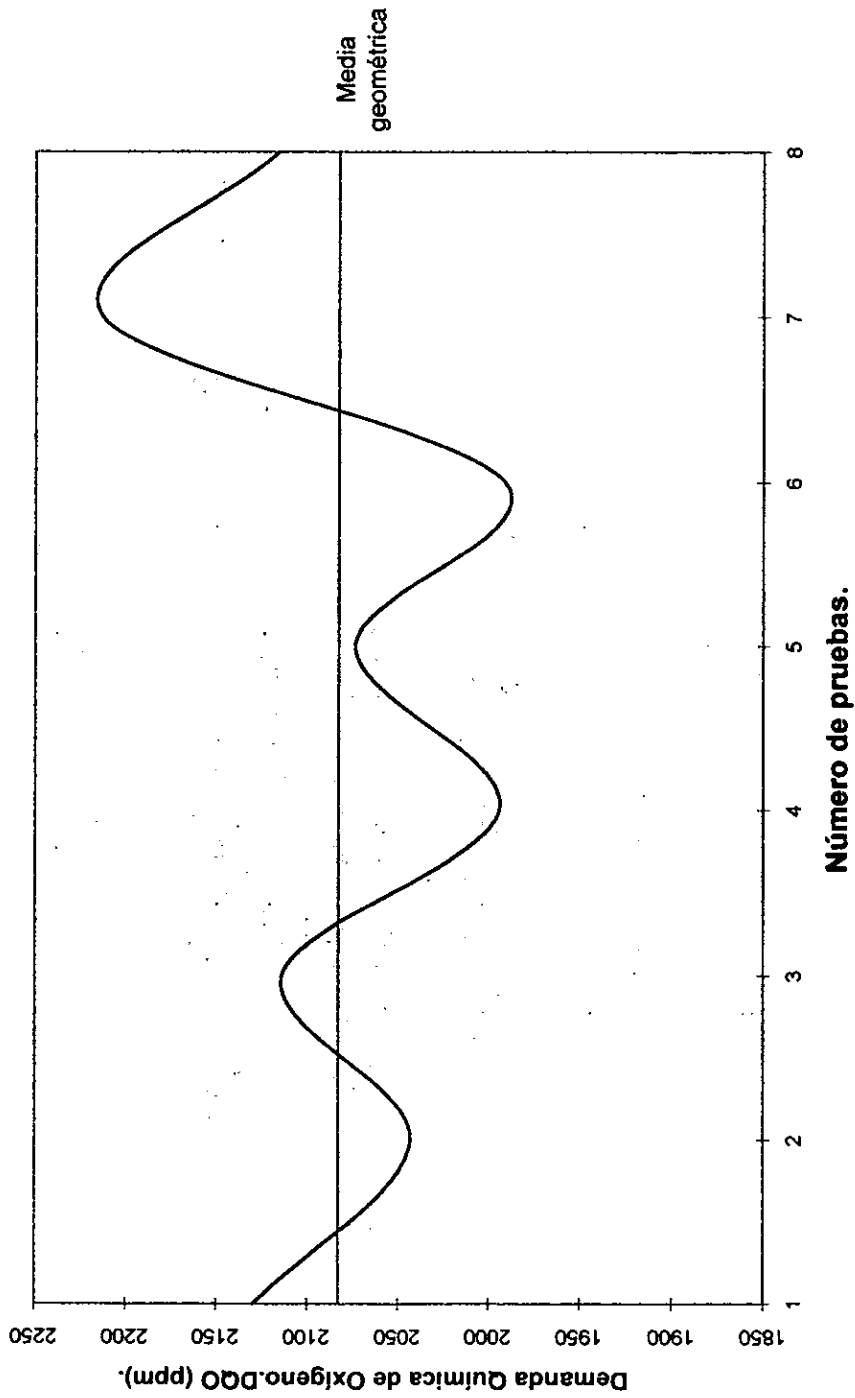
La solución que se desea recuperar proviene de la industria refresquera Sociedad Cooperativa Pascual de México. Dicha solución se utiliza para el lavado de botellas, pero, debido a que se ha saturado de materia orgánica; ya no es posible seguirla empleando.

La solución tiene una concentración promedio de 2083 ppm de compuestos orgánicos. Este valor se determinó mediante ocho pruebas de análisis, con el método de la Demanda Química de Oxígeno (ver gráfica 1).

PRUEBA	DQO (ppm)	
1	2130	Media Aritmética: 2084.375589 Media Geométrica: 2083.204474
2	2043	
3	2114	
4	1994	
5	2074	
6	1991	
7	2213	
8	2116	

TABLA 1. Determinación experimental de los parámetros de la solución residual.

Concentración de materia orgánica presente en la solución cáustica.



GRÁFICA 1. Determinación experimental de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución residual.

4.3- Preparación de los electrodos.

Los electrodos de Ti/PbO₂ fueron preparados mediante un depósito anódico que han utilizado varios autores ⁽⁸⁾, el cual consiste en dos pasos: un pretratamiento y un proceso de electrodeposición.

En forma general, la preparación de los electrodos consiste en generar 4 capas en el electrodo base, una capa inferior consistente de óxidos de titanio y de tantalio, a la que se 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 la 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(NO₃)₂ y Ta₂O₅.

Los detalles referentes a la preparación y caracterización de éstos electrodos son mencionados en otros trabajos ⁽¹⁶⁾.

4.4- Análisis

La electrooxidación de la materia orgánica fue determinada por el método de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Para esto, se utilizaron 2 mL de muestra y se llevó a cabo una digestión durante 2 horas y a 150 °C, dentro de un reactor HACH modelo 45600.

Después de ese tiempo, se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se procedió a leer la DQO con un espectrofotómetro marca HACH modelo DREL / 200.

4.4.1.- Demanda Química de Oxígeno (DQO)

a) Generalidades

La demanda química de oxígeno es la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación química de la materia orgánica de un desecho en disolución acuosa⁽¹¹⁾.

Es un parámetro importante y rápido de medición para corrientes y residuos industriales y para el control de plantas de tratamiento de residuos.

b) Determinación

Se han propuesto varias sustancias para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), pero se ha encontrado que el dicromato de potasio es el mejor de todos, ya que es un oxidante potente en soluciones ácidas fuertes. Es capaz de oxidar una gama muy amplia de sustancias orgánicas, hasta bióxido de carbono y agua.

El método se basa en el hecho de que muchos tipos de materia orgánica, son destruidos por una mezcla de ácido crómico y ácido sulfúrico en ebullición. Así, se somete una mezcla, en reflujo, de materia orgánica con ácido sulfúrico y dicromato de potasio valorados. Durante el reflujo, la materia oxidante reduce una cantidad equivalente de dicromato de potasio. El remanente es valorado

con una solución de sulfato ferroso amoniacal de concentración conocida. La cantidad de dicromato de potasio reducida, es una medida de la cantidad de materia orgánica oxidada ⁽¹²⁾.

CAPÍTULO 5

5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

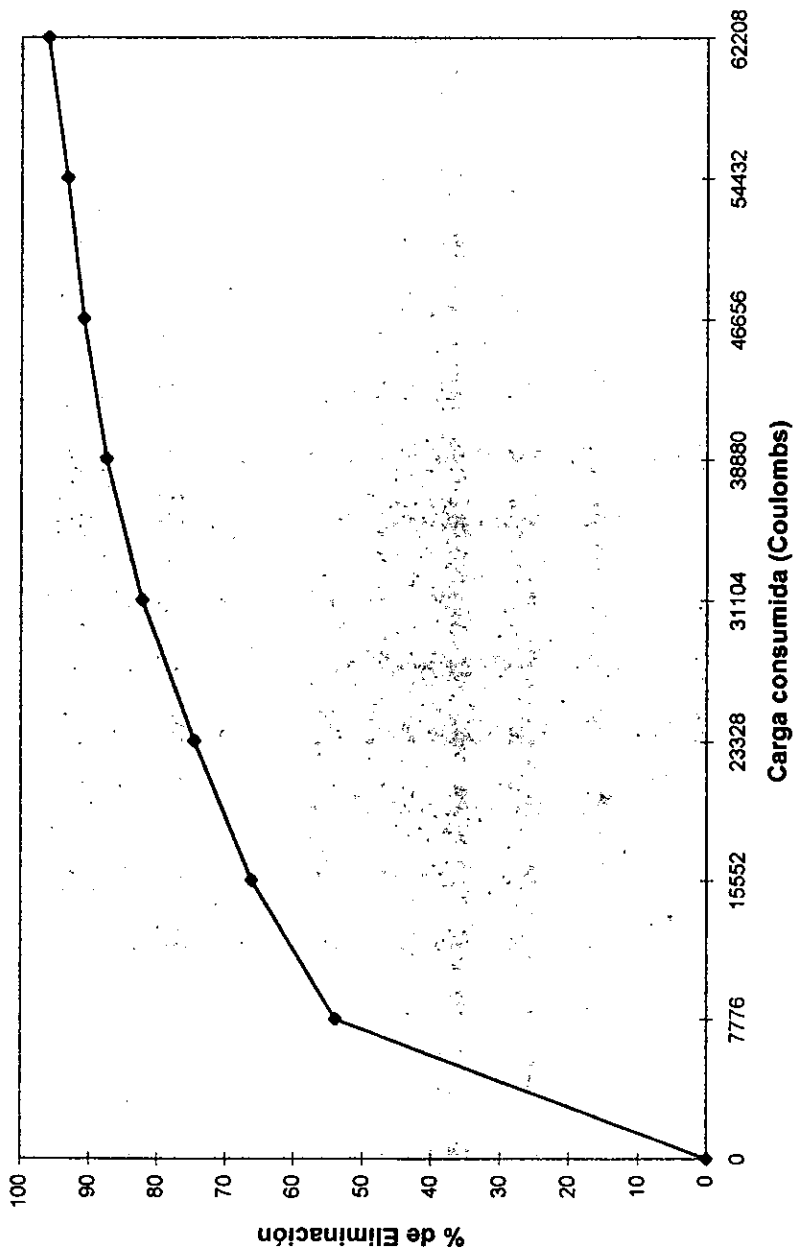
5.1.- Oxidación electroquímica de la solución cáustica.

En la gráfica 2 se puede observar la eliminación de la materia orgánica, por electrooxidación, con respecto a la carga consumida. Se utilizó una densidad de corriente de 100 mA / cm² lográndose una eliminación del 96%, después de 8 horas de reacción (ver gráfica 3).

CARGA (coulombs)	DQO (ppm)	TIEMPO (horas)	% DE ELIMINACIÓN
0	2083	0	00.00
7776	960	1	53.92
15552	704	2	66.20
23328	530	3	74.56
31104	370	4	82.24
38880	260	5	87.52
46656	190	6	90.88
54432	140	7	93.28
62208	82	8	96.07

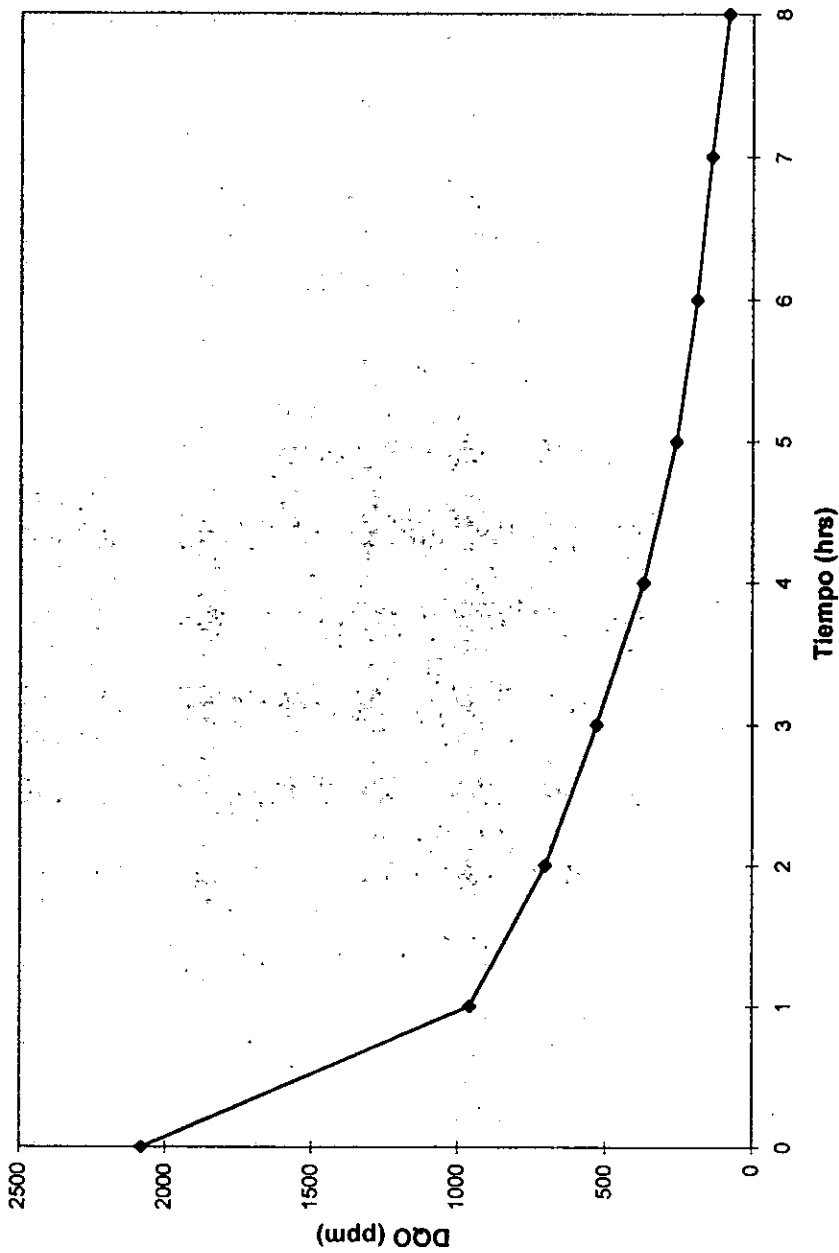
TABLA 2. Eliminación de la materia orgánica presente en la solución cáustica residual, empleando electrodos de dióxido de plomo con una densidad de corriente de 100 mA / cm² .

Variación de la concentración de materia orgánica presente en la solución cáustica



GRÁFICA 2. Eliminación de compuestos orgánicos presentes en la solución residual por oxidación anódica a 100 mA / cm² como función de la carga consumida.

Variación de la concentración de compuestos orgánicos vs. tiempo



GRÁFICA 3. Demanda Química de Oxígeno presente en la solución residual por oxidación anódica a 100 mA / cm² como función del tiempo de reacción.

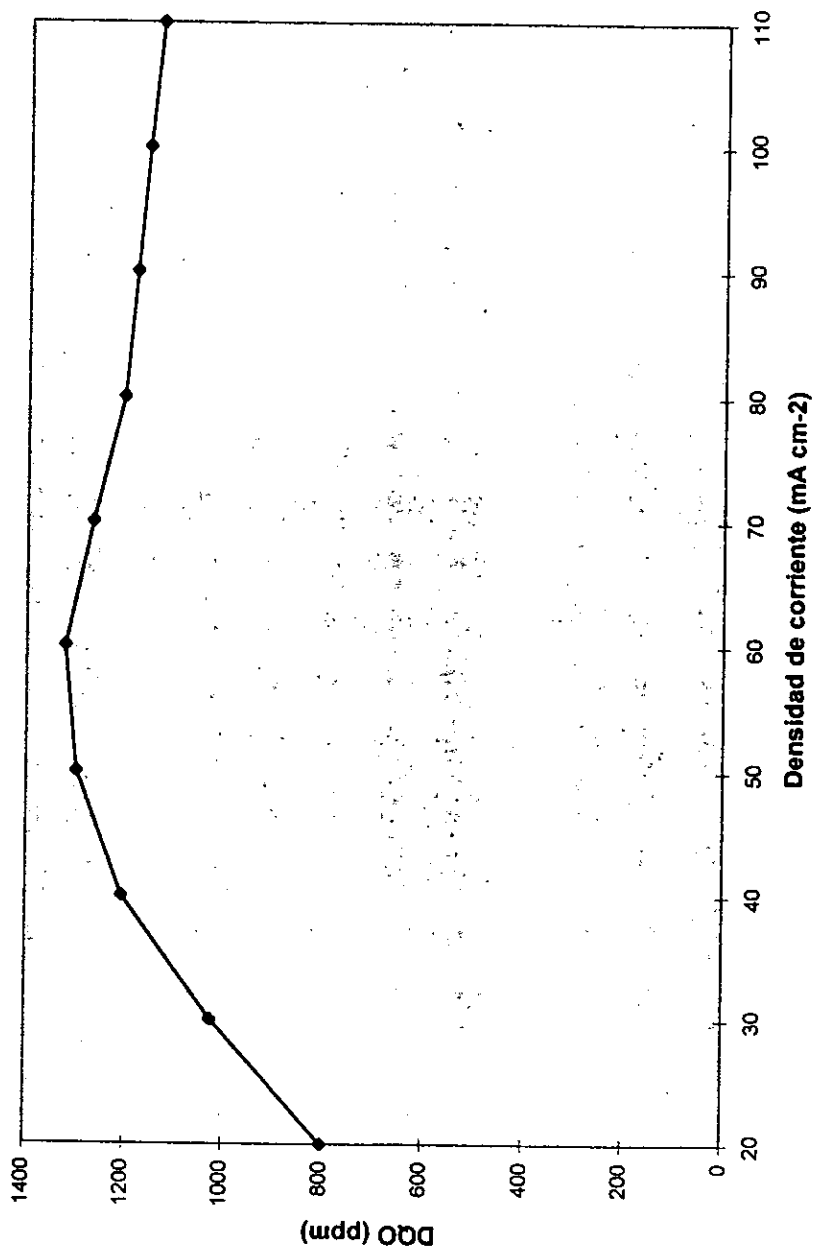
5.2.- Influencia de la densidad de corriente en la oxidación electroquímica de la solución cáustica.

En la gráfica 4, se observa que la electrooxidación es favorecida a densidades de corriente bajas, quizá debido a que el electrodo de dióxido de plomo utilizado tiene platino; el cual, favorece la reacción de evolución de oxígeno debido a una mayor conductividad.

DENSIDAD DE CORRIENTE (mA / cm²)	DQO (ppm)
20	801
30	1025
40	1206
50	1298
60	1322
70	1267
80	1206
90	1182
100	1159
110	1133

TABLA 3. Variación de la concentración de materia orgánica presente en la solución cáustica residual, en función de la densidad de corriente; manteniendo una carga constante de 10 000 coulombs.

Variación de la concentración de compuestos orgánicos a una carga constante de 10 000 coulombs



GRÁFICA 4. Variación de la concentración de compuestos orgánicos presentes en la solución residual en función de la densidad de corriente, manteniendo una carga constante de 10 000 coulombs.

Es importante señalar además, que la reacción de electrooxidación depende también de la carga consumida, por lo que, a tiempo constante, la reacción se lleva a cabo más rápidamente a densidades de corriente mayores. Por lo tanto, hay una mayor eliminación de la materia orgánica en la solución residual, como se muestra en la gráfica 5.

DENSIDAD DE CORRIENTE (mA / cm²)	DQO (ppm)
10	1911
20	1723
30	1587
40	1494
50	1371
60	1278
70	1179
80	1106
90	1048
100	978

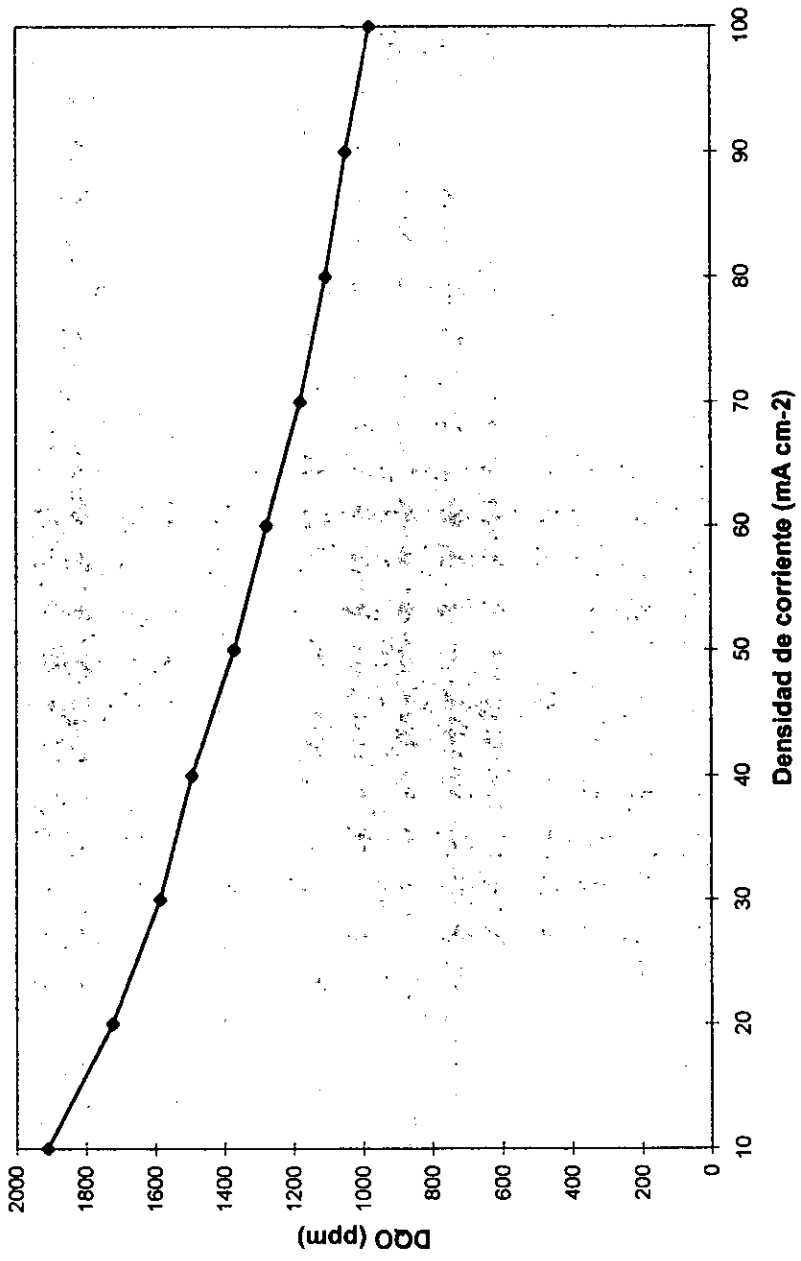
TABLA 4. Variación de la concentración de compuestos orgánicos en función de la densidad de corriente en un tiempo constante de 1 hora.

Por otra parte, se puede ver en la gráfica 6 que, a densidades bajas, el tiempo requerido para eliminar un 96% de la materia orgánica, es mucho mayor que el tiempo requerido para eliminar el mismo porcentaje de materia orgánica a densidades altas. Esto se puede deber a que la reacción se lleva a cabo principalmente por procesos de oxido-reducción en los electrodos, es decir, que entre mayor sea el número de electrones presentes en el cátodo, debido a una mayor densidad de corriente, mayor será el número de iones presentes en la materia orgánica que se oxidarán en el ánodo. Así mismo podemos asumir que reacción se lleva a cabo en la superficie del electrodo, formándose, de esta manera, las especies electroactivas que se difunden en la solución oxidando los compuestos orgánicos.

DENSIDAD DE CORRIENTE (mA / cm ²)	TIEMPO (horas)
20	17.20
40	11.90
60	10.08
80	8.80
100	8.02

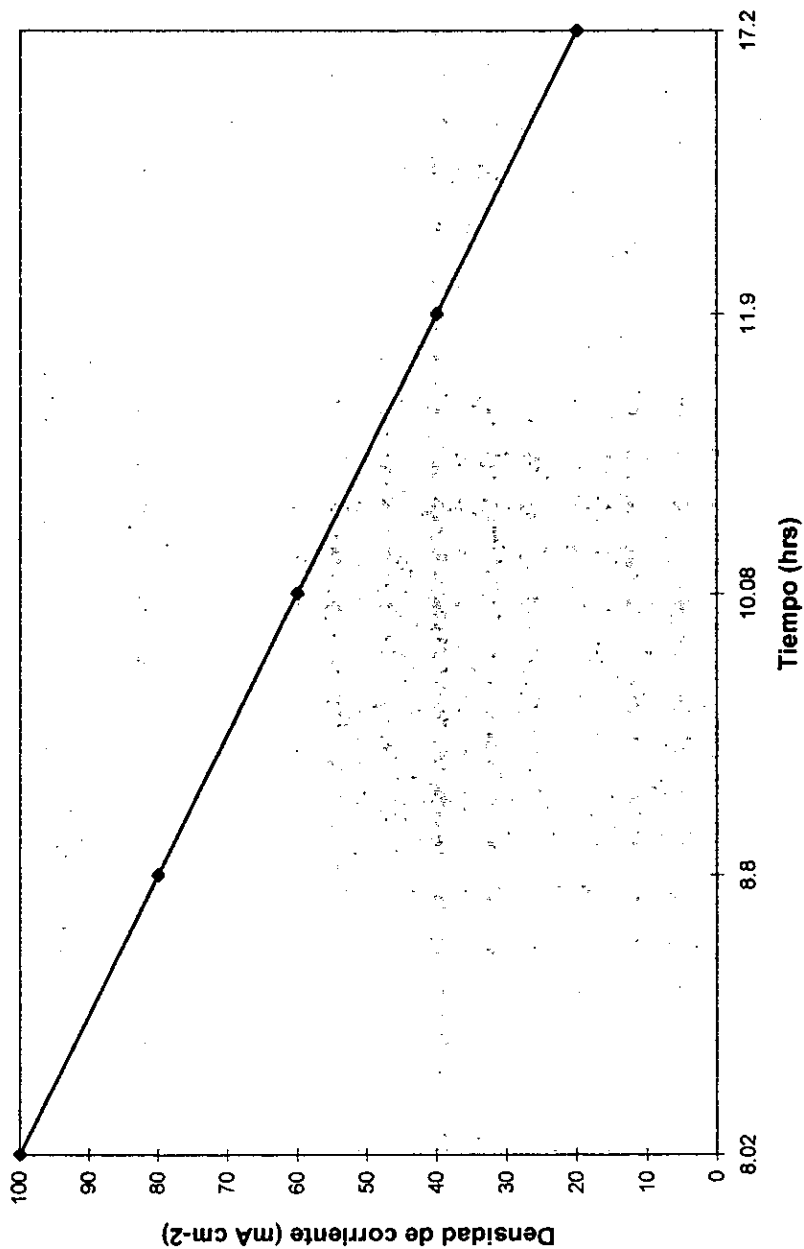
TABLA 5. Variación del tiempo de requerido para lograr una eliminación del 96% de la materia orgánica presente en la solución residual, en función de la densidad de corriente.

Variación de la concentración de materia orgánica con respecto a la densidad de corriente a un tiempo constante de 1 hora



GRÁFICA 5. Variación de la concentración de materia orgánica en función de la densidad de corriente en un tiempo constante de 1 hora.

Variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo de 96% de eliminación de materia orgánica



GRÁFICA 6. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo requerido para eliminar un 96% de materia orgánica presente en la solución residual.

5.3 Análisis de energía y costo del proceso de electrooxidación.

Con estos resultados, se puede hacer un breve análisis de energía y costo aproximado del proceso de recuperación de la solución residual cáustica para las condiciones antes descritas.

La gráfica 7 muestra la variación del porcentaje de eliminación de materia orgánica con respecto a la energía consumida durante el proceso de electrooxidación, el cual se da a una densidad de corriente de 100 mA / cm^2 , a un voltaje de 5.5 V y a una intensidad de corriente de 2.16 A .

Como se puede observar, es poca la energía requerida para el proceso, ya que el número de kilowatts-hora (kW-hr) es del orden de centésimas, es decir que para la oxidación total de la materia orgánica (96% de eliminación) se requiere, aproximadamente, 0.1 kW-hr .

La gráfica 8 proporciona, en forma general, información de la variación de la energía consumida, con respecto a la masa, en kilogramos, de DQO removida durante la electrooxidación.

De la misma manera, si se considera que el kW-hr tiene un costo de 50 centavos, se puede hacer una relación entre la masa de DQO eliminada y el costo total del proceso. La gráfica 9 muestra dicha relación, en ella se puede observar que el costo total de la electrooxidación de la solución residual, para las condiciones de operación antes descritas, es considerablemente bajo; ya que es de aproximadamente 0.5 pesos.

Se considera, de esta manera, que el proceso es muy económico, y por ende,

es muy viable para llevarlo a cabo a nivel industrial.

ENERGÍA (Kw-hr)	TIEMPO (hrs)	% DE ELIMINACIÓN	MASA DE DQO REMOVIDA (kg DQO)	COSTO \$ (pesos)
0.01188	1	53.92	0.01123	0.0594 *
0.02376	2	66.20	0.01379	0.1188
0.03564	3	74.56	0.01553	0.1782
0.04752	4	82.24	0.01713	0.2376
0.05940	5	87.52	0.01823	0.2970
0.07128	6	90.88	0.01893	0.3564
0.08316	7	93.28	0.01943	0.4158
0.09504	8	96.07	0.02001	0.4752

TABLA 6. Variación de la energía consumida durante el proceso de electrooxidación anódica a 100 mA / cm², con respecto a la masa de DQO removida y al costo de operación.

Ejemplo de cálculo del consumo de energía y de costo:

DATOS DE TABLAS 2 Y 6:

Tiempo = 1 hora

Corriente eléctrica = 2.16 A

Voltaje = 5.5 V

DQO inicial = 2083 mg / 100 mL = 2083 mg / 0.1 L = 20830 mg / L

DQO final = 960 mg / 100 mL = 960 mg / 0.1 L = 9600 mg / L

$P = E I = (5.5 \text{ V}) (2.16 \text{ A}) = 11.88 \text{ W} = 0.01188 \text{ kW}$

Energía = $P t = (0.01188 \text{ kW}) (1 \text{ hr}) = 0.01188 \text{ kW-hr}$

DQO removida = 20830 - 9600 = 11230 mg / L = 0.01123 kg / L

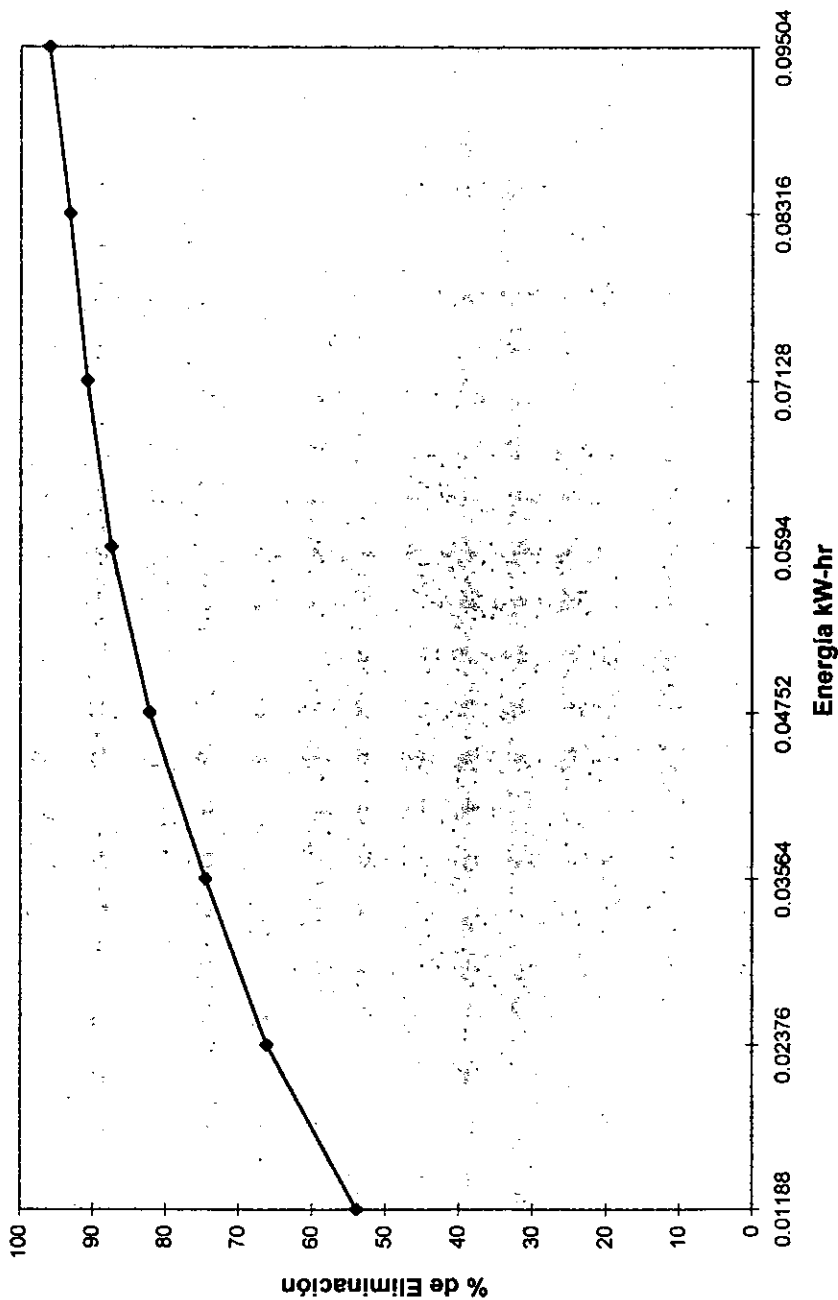
Costo = $(\$ 0.5 / \text{kW-hr}) (0.01188 \text{ kW-hr}) = \$ 0.00594$

Este costo corresponde al volumen empleado en la experimentación, el cual es de 100 mL.

Ahora bien, para 1 L, sería:

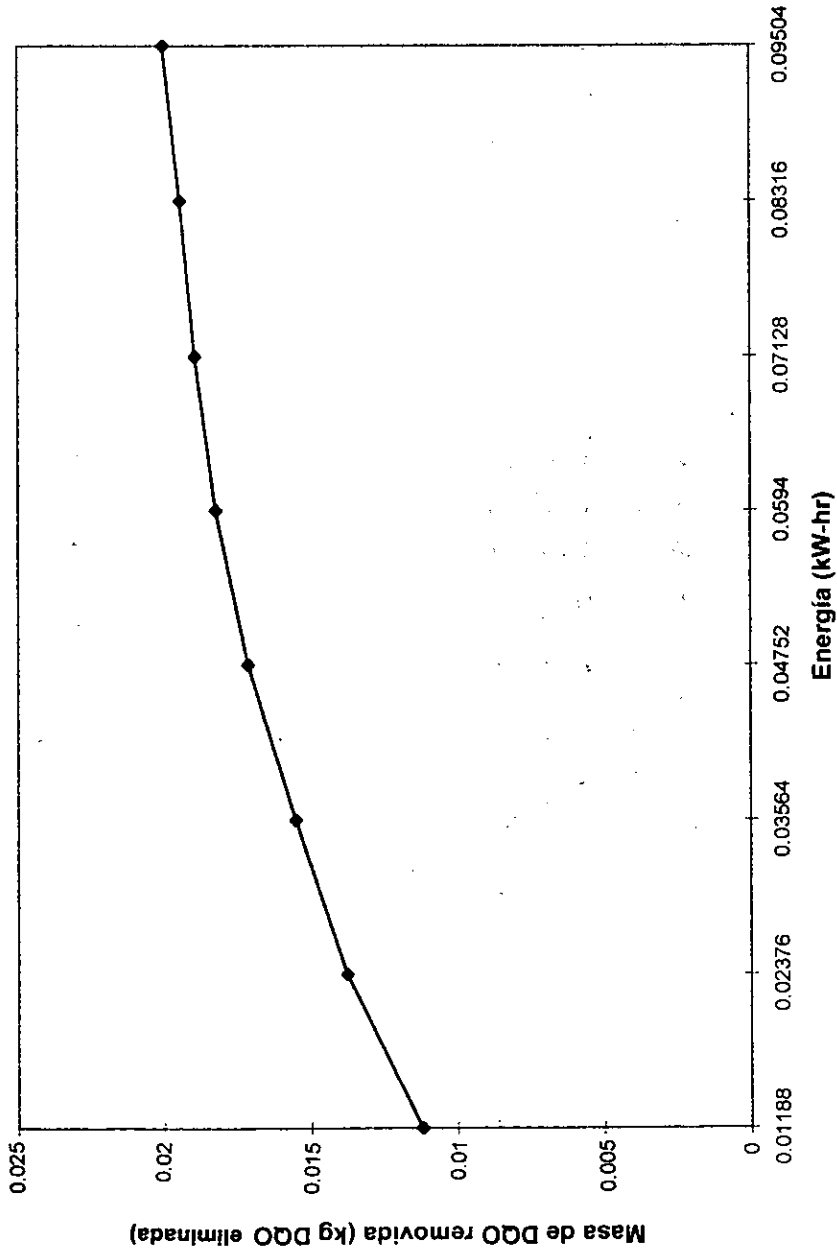
*Costo = $\$ 0.00594 / 100 \text{ mL} = \$ 0.00594 / 0.1 \text{ L} = \$ 0.0594 / \text{L}$

Variación de la concentración de compuestos orgánicos vs. energía



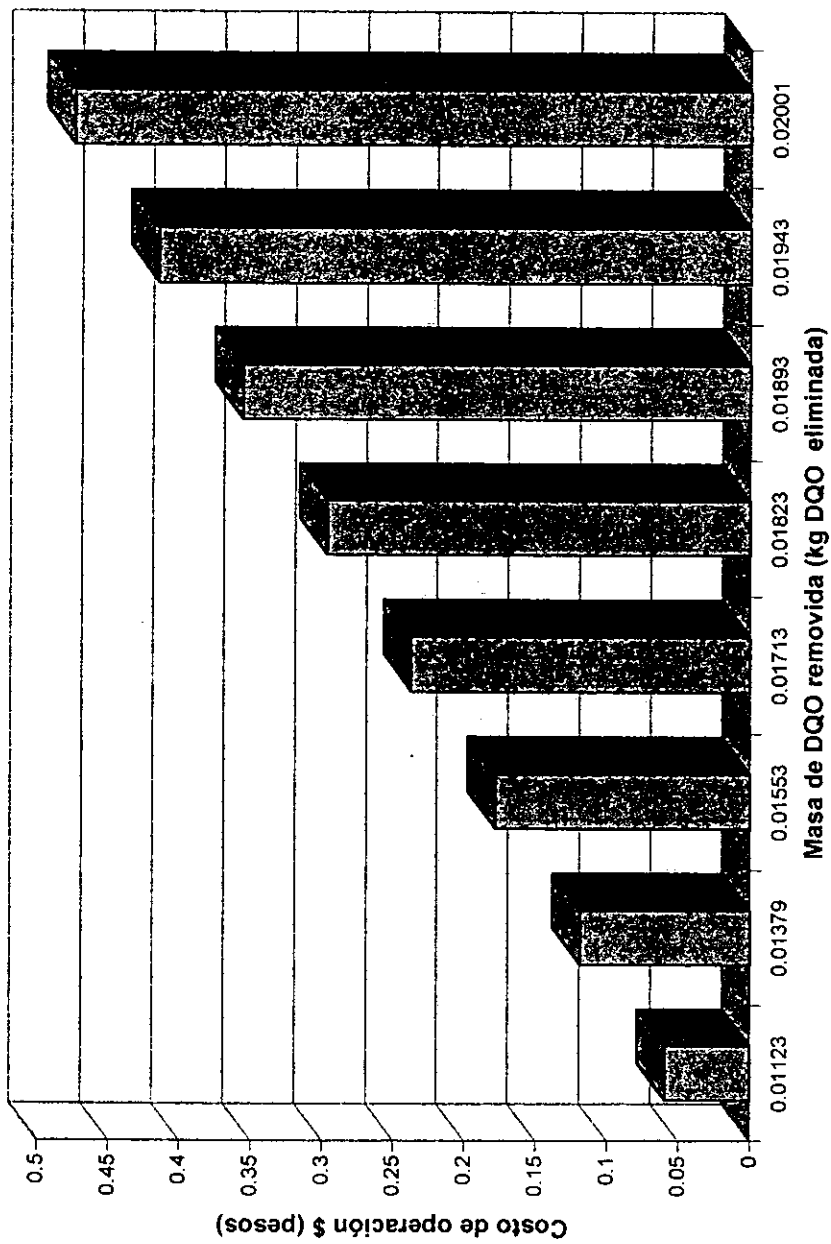
GRÁFICA 7. Eliminación de la materia orgánica presente en la solución residual a 100 mA / cm² en función de la energía consumida.

Variación de la masa de DQO eliminada con respecto a la energía



GRÁFICA 8. Variación de la masa de DQO eliminada a 100 mA / cm² en función de la energía consumida.

Variación de costo de la oxidación anódica vs. masa de DQO eliminada



GRÁFICA 9. Variación del costo de operación de la electrooxidación anódica a 100 mA / cm² en función de la masa de DQO eliminada

5.4 Justificación para densidad de corriente.

Las razones por las cuales se tomó la decisión de realizar los experimentos con una densidad de corriente de 100 mA / cm², son las siguientes:

- a) Durante los experimentos realizados en éste trabajo, se observó que a densidades de corriente mayores a 110 mA / cm², la electrooxidación produce demasiada espuma en la superficie de la solución. Esto provoca una pérdida considerable de materia; con lo cual, el proceso es poco controlable y menos eficiente.
- b) También se observó que, a densidades altas, se manifiesta un aumento considerable de temperatura, el cual, reduce la eficiencia del proceso, ya que existe una pérdida de energía eléctrica, al convertirse en energía calorífica.
- c) Por otra parte, aunque a densidades bajas la electrooxidación se favorece, tiene el defecto de ser muy lenta, y se requiriría más tiempo para lograr una eliminación total de la materia orgánica. Esto hace al proceso poco funcional para el objetivo que se persigue: recuperar la solución cáustica en un tiempo, y con un consumo de energía adecuados.

5.5- Estabilidad de los electrodos de dióxido de plomo.

Se puede afirmar que el tiempo de vida útil de los electrodos, esta en función sólo de su resistencia mecánica; ya que su estructura y desgaste no parecen cambiar a densidades de corriente altas o a tiempos prolongados.

Esto se corroboró en los experimentos realizados, ya que durante cada uno de ellos, el voltaje de proceso en la celda electrolítica no aumentó o disminuyó. Lo cual significa que dicho proceso es estable y no hay desgaste o ataque hacia el electrodo.

5.6- Conclusiones.

De acuerdo a los resultados y observaciones experimentales de este trabajo; se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- I.- La electrooxidación es un proceso inicial, muy efectivo e importante en la purificación y recuperación de aguas residuales, en especial, en aguas de solución cáustica utilizadas en diversas industrias, como la industria refresquera. Prueba de esto, son los resultados obtenidos en el presente trabajo; ya que se logró, aproximadamente, un 96 % de eliminación de materia orgánica presente en dichas soluciones.

- II.- La Demanda Química de Oxígeno, es uno de los métodos de análisis químico más importantes, y, en base a él, se comprobó que el proceso de electrólisis degradó la materia orgánica hasta CO_2 y H_2O ; lográndose recuperar la solución de sosa.

- III.- Los electrodos de dióxido de plomo utilizados para el proceso de electrólisis, son de excelente calidad en cuanto a su tiempo de vida útil y a su resistencia mecánica y química; ya que no se registraron cambios en su estructura durante los experimentos.

El recubrimiento de placas de titanio con dióxido de plomo, resulta muy importante para lograr una buena estabilidad y durabilidad de los electrodos. Se puede consultar la tesis de Garduño Miranda Jesús ⁽¹⁰⁾ para obtener mayor información sobre la preparación y estabilidad de éstos electrodos.

IV.- A partir de las observaciones experimentales, se puede establecer brevemente, el mecanismo de reacción de la electrólisis en dos pasos:

1) La reacción es puramente electroquímica y se efectúa en la interfase formada entre la superficie del electrodo y la solución; formándose las especies electroactivas como oxígeno, hidrógeno o radicales libres que se originan a partir de la materia orgánica presente en la solución de sosa.

Después, las especies electroquímicas se difunden a través de la solución. Esta difusión se hace más efectiva con la ayuda de un proceso de Convección Forzada (agitación continua).

2) Las especies electroactivas reaccionan con los compuestos orgánicos de la solución, oxidándolos hasta CO_2 y H_2O .

V.- Las características físicas de la solución original después del tratamiento, varía significativamente. Su olor disminuye y su color amarillento desaparece.

VI.- El breve análisis de costo del proceso arroja un resultado muy interesante: existe un bajo costo en el proceso total de electrólisis; ya que para un volumen de 1 L. de solución de sosa, y, con las condiciones de proceso antes

descritas, se necesitan de aproximadamente, 50 centavos para lograr una eliminación del 96% de materia orgánica.

La desventaja de este proceso, radica en que es muy lento; ya que se necesita de un tiempo aproximado de 8 horas para llegar a este porcentaje de eliminación.

Sin embargo, lo anterior da una idea de lo factible de este método electroquímico como primer paso para recuperar y purificar soluciones residuales.

5.7.- Recomendaciones.

Según lo visto y observado en el presente trabajo, se pueden hacer algunas recomendaciones para mejorar el proceso de electrólisis en la recuperación de soluciones residuales. Esto con el fin de llevar a cabo dicho proceso a niveles piloto e industrial.

La electrólisis se podría realizar en celdas más grandes y en varias etapas con reflujo. Esto provocaría turbulencia que disminuiría la resistencia eléctrica y, por ende, disminuiría el consumo de energía.

Los electrodos, como es evidente, son la parte medular del proceso de electrooxidación, es por ello que se debe dar especial atención a su forma de preparación para lograr mayor estabilidad y resistencia mecánica y química.

Los electrodos podrían tomar otras formas geométricas, no necesariamente, placas rectangulares. Por ejemplo, cilindros perforados, los cuales darían

mayor área superficial entre el electrodo y la solución, lográndose una mayor eficiencia de reacción y en un menor tiempo.

También se debe aclarar que, como se sabe, durante la electrooxidación la materia orgánica se oxida hasta CO_2 y agua. Esto provoca que el hidróxido de sodio presente en la solución, reaccione y se transforme en carbonato de sodio (Na_2CO_3); así, al final del proceso, la cantidad de sosa en la disolución se reduce considerablemente hasta una concentración mínima. Por lo tanto, el agua residual esta libre de materia orgánica pero también de sosa. Es por esto, que se debe de emplear un segundo proceso que elimine el carbonato de sodio, y al mismo tiempo, recupere el hidróxido de sodio perdido.

Este proceso podría ser de tipo químico si se agrega a la solución carbonatada, cal apagada (hidróxido de calcio), para que se logre un intercambio de cationes, es decir, que el hidróxido de calcio se transforme en hidróxido de sodio, y el carbonato de sodio, precipite como carbonato de calcio.

Otra alternativa se basa en un método electroquímico, en combinación con una membrana de intercambio catiónico.

El uso de uno u otro método, dependerá de la empresa que lo aplique; ya que el primero es el más económico, pero el segundo no deja residuos, es decir, es el más limpio.

CAPÍTULO 6

6.- BIBLIOGRAFÍA

- (1) Korita J.& Dvorák J. "Principles of Electrochemistry"; Wiley, New York, 1993.
- (2) Olguín S. et. al. "Fundamentos de Electroquímica"; IPN, México 1988
- (3) Robbins J. "Iones en Solución: Introducción a la Electroquímica"; El Manual Moderno, México 1978.
- (4) Bockris, J. O' M & Amulaya, "Modern Electrochemistry"; Plenum Press, London 1970.
- (5) Castellan W, "FísicoQuímica"; Addison-Wesley Iberoamericana, México 1987.
- (6) Ríos Quiroz Oscar Enrique; " Recuperación electroquímica de soluciones lavadoras de hidróxido de sodio" Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1997.
- (7) Eisber R. y Resnick R. "Física Cuántica"; Limusa, México 1988.
- (8) Kuhn A.T. "The Electrochemistry of Lead"; Academic Press, London 1979.
- (9) Aguilar Martha y Saloma Miguel. "Presente y futuro de la Electroquímica Orgánica"; Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química UNAM, México 1992.
- (10) Garduño Miranda J.J.; "Electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno", Tesis, Facultad de Química , UNAM, México 1997.
- (11) Espriella A. y Ramírez L. "Esencia Molecular de la Química"; Editorial particular, México 1997.
- (12) Química Hoeschst de México, S.A. de C.V., laboratorio industrial, Demanda Química de Oxígeno.
- (13) Izaguirre Francos M. "Desarrollo de un programa de control de calidad para una industria embotelladora". Tesis, Facultad de Química, UNAM, México 1973.
- (14) Rodríguez Cueto Mauricio "Estudio de una planta embotelladora de bebidas gaseosas" . Tesis, Facultad de Química, UNAM, México 1991.