



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEL MANGANESO COMO UNA ALTERNATIVA A LA RECUPERACIÓN DE PILAS ALCALINAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

P R E S E N T A

ELIECER GARCIA SANCHEZ



DIRECTOR DE TESIS

Dr. Francisco Vidal Caballero Domínguez

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Al cuerpo académico: Simulación e intensificación de procesos químico biológicos del Tecnológico de estudios superiores de Ecatepec, por el apoyo académico y las instalaciones.

Al instituto de ciencia y tecnología del distrito Federal (ICyTDF) en particular al proyecto Procesos para la recuperación de metales pesados de las pilas alcalinas de desecho (PICs011-58) cuya responsable Dra. Gretchen Lapidus Lavine Investigadora de la UAM Iztapalapa, otorgó el apoyo en equipo y reactivos utilizados en la experimentación realizada.

A la Secretaria de Educación Pública por la beca otorgada en la modalidad de BECAS DE TITULACIÓN.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que a través de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza me haya brindado una excelente formación académica.

Al Dr. Francisco Vidal Caballero Domínguez por su asesoría y paciencia durante la realización de este trabajo. Asimismo, al M. en C. Esteban Minor Pérez, M. en I. Rafael Sánchez Dirzo, M. en M. Genaro Altamirano García y M. en C. Marina Caballero Díaz por sus valiosas observaciones que contribuyeron enormemente en el mejoramiento del presente trabajo.

DEDICATORIAS

Este trabajo va dedicado especialmente a ti madre, VICTORIA SÁNCHEZ HERNÁNDEZ y a ti padre, EULOGIO GARCÍA BAUTISTA, por darme la vida y por la excelente educación que me han brindado. Sin ustedes difícilmente habría logrado esto ya que ustedes son la luz que guía mi vida, mi motivo de lucha y mi razón de existir. Los quiero mucho!!!!

Para ti hermano, HONORIO GARCIA SANCHEZ por haber hecho posible este sueño. A nombre de todos mis hermanos, muchas gracias por tu ayuda incondicional. A ti cuñada, ROCIO EDITH JIMENEZ CRUZ, por tu ayuda, paciencia y comprensión durante mis estudios de preparatoria y licenciatura. A los dos, les agradezco de todo corazón me hayan permitido formar parte de sus vidas.

Dedicado también para todas aquellas personas que siempre estuvieron apoyándome y alentándome durante el transcurso de mi carrera.

A todos

MUCHAS GRACIAS!!!

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA.....	1
1.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN.....	2
1.2 POTENCIAL DEL ELECTRODO.....	3
1.3 pH	7
1.4 DIAGRAMA DE POURBAIX.....	7
1.5 PASIVIDAD Y ACTIVIDAD QUÍMICA DEL MANGANESO	9
1.6 JUSTIFICACIÓN	10
1.7 OBJETIVOS	11
1.8 HIPÓTESIS	11
CAPÍTULO 2. MODELOS CINÉTICOS	12
2.1 LA ECUACIÓN CINÉTICA	13
2.2 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA	13
2.2.1 Reacciones únicas y múltiples	13
2.2.2 Reacciones elementales y no elementales	14
2.2.3 Molecularidad y orden de reacción	15
2.2.4 Representación de una reacción elemental	16
2.2.5 Representación de una reacción no elemental	18
2.2.6 Modelos cinéticos para reacciones no elementales.....	18
2.3 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA	22

CAPÍTULO 3. MÉTODOS PARA ANÁLISIS DE DATOS DE VELOCIDAD.....	23
3.1 MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE VELOCIDAD	24
3.2 MÉTODO INTEGRAL	26
3.3 MÉTODO DE VELOCIDADES INICIALES.....	29
3.4 MÉTODO DE VIDAS MEDIAS	30
CAPÍTULO 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	32
4.1 REACCIÓN QUÍMICA SIN COADYUVANTES	35
4.2 REACCIÓN QUÍMICA CON ESFERAS	36
4.3 REACCIÓN QUÍMICA CON CUERPOS DE NUCLEACIÓN PREVIAMENTE TRATADOS	37
4.4 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS CON CONTENIDO DE Mn ⁴⁺	38
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	39
5.1 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON EL MÉTODO INTEGRAL	40
5.1.1 Reacción irreversible de orden cero	41
5.1.2 Reacción irreversible de orden ½	47
5.1.3 Reacción irreversible de orden uno	53
5.1.4 Reacción irreversible de orden dos.....	59
5.1.5 Reacción irreversible de orden tres	65
5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA UNA CINÉTICA DE ORDEN UNO	71
5.2.1 Resultados de las reacciones químicas sin esferas a diferentes flujos de operación	71
5.2.2 Resultados de las reacciones químicas con esferas a diferentes flujos de operación	76
5.2.3 Resultados de las reacciones químicas con cuerpos de nucleación previamente tratados	81
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	86
REFERENCIAS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Diagrama de equilibrio E/pH para el sistema manganeso en agua a 25 °C.....	8
Fig. 3.1a	Método diferencial para determinar el orden de reacción.....	26
Fig. 3.1b	Método diferencial para determinar el orden de reacción.....	26
Fig. 3.2	Reacción de orden cero.....	27
Fig. 3.3	Reacción de primer orden.....	28
Fig. 3.4	Reacción de Segundo orden.....	29
Fig. 3.5	Método de vidas medias.....	31
Fig. 5.1	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	41
Fig. 5.2	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	41
Fig. 5.3	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	42
Fig. 5.4	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	42
Fig. 5.5	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	42
Fig. 5.6	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	43
Fig. 5.7	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	43
Fig. 5.8	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	44
Fig. 5.9	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	44
Fig. 5.10	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	44
Fig. 5.11	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	45
Fig. 5.12	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	45
Fig. 5.13	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	45
Fig. 5.14	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	46
Fig. 5.15	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	46
Fig. 5.16	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	47
Fig. 5.17	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	47
Fig. 5.18	Reacción de primer orden a un flujo de 400ml/min.....	48

Fig. 5.19	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	48
Fig. 5.20	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	48
Fig. 5.21	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	49
Fig. 5.22	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	49
Fig. 5.23	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	50
Fig. 5.24	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	50
Fig. 5.25	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	50
Fig. 5.26	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	51
Fig. 5.27	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	51
Fig. 5.28	Reacción de primer orden a un flujo de 4200 ml/min.....	51
Fig. 5.29	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	52
Fig. 5.30	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	52
Fig. 5.31	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	53
Fig. 5.32	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	53
Fig. 5.33	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	54
Fig. 5.34	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	54
Fig. 5.35	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	54
Fig. 5.36	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	55
Fig. 5.37	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	55
Fig. 5.38	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	56
Fig. 5.39	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	56
Fig. 5.40	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	56
Fig. 5.41	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	57
Fig. 5.42	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	57
Fig. 5.43	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	57
Fig. 5.44	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	58
Fig. 5.45	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	58

Fig. 5.46	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	59
Fig. 5.47	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	59
Fig. 5.48	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	60
Fig. 5.49	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	60
Fig. 5.50	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	60
Fig. 5.51	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	61
Fig. 5.52	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	61
Fig. 5.53	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	62
Fig. 5.54	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	62
Fig. 5.55	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	62
Fig. 5.56	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	63
Fig. 5.57	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	63
Fig. 5.58	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	63
Fig. 5.59	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	64
Fig. 5.60	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	64
Fig. 5.61	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	65
Fig. 5.62	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	65
Fig. 5.63	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	66
Fig. 5.64	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	66
Fig. 5.65	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	66
Fig. 5.66	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	67
Fig. 5.67	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	67
Fig. 5.68	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	68
Fig. 5.69	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	68
Fig. 5.70	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	68
Fig. 5.71	Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min.....	69
Fig. 5.72	Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min.....	69

Fig. 5.73	Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min.....	69
Fig. 5.74	Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min.....	70
Fig. 5.75	Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min.....	70
Fig. 5.76	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.....	73
Fig. 5.77	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 300 ml/min.....	73
Fig. 5.78	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 400 ml/min.....	74
Fig. 5.79	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 500 ml/min.....	74
Fig. 5.80	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 600 ml/min.....	75
Fig. 5.81	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.....	78
Fig. 5.82	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 300 ml/min.....	78
Fig. 5.83	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 400 ml/min.....	79
Fig. 5.84	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 500 ml/min.....	79
Fig. 5.85	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 600 ml/min.....	80
Fig. 5.86	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.....	83
Fig. 5.87	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 300 ml/min.....	83
Fig. 5.88	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 400 ml/min.....	84
Fig. 5.89	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.....	84
Fig. 5.90	Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.....	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Potenciales estándar de electrodo en agua a 25 °C.....	4
Tabla 2	Flujos de operación del ozono.....	33
Tabla 3	Lista de materiales, equipos y reactivos usados en las reacciones del manganeso.....	34
Tabla 4	Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.....	71
Tabla 5	Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono en un tiempo de 5 horas.....	72
Tabla 6	Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.....	76
Tabla 7	Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono en un tiempo de 5 horas.....	77
Tabla 8	Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.....	81
Tabla 9	Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono en un tiempo de 5 horas.....	82

RESUMEN

Actualmente el país enfrenta serias dificultades en cuestión ambiental debido a los desperdicios tóxicos que las grandes industrias químicas generan día a día, los funcionarios públicos descuidan estos aspectos sin importar el daño potencial que causan.

Dentro de esta gama, las pilas representan un producto importante que proporciona energía portátil. Aunque existe un grave problema pues los desechos generados cuando culmina su ciclo de vida son en su mayoría metales tóxicos (Hg, Cd, Pb, Mn, entre otros) y, en algunos casos se desconoce su procedimiento de tratamiento o almacenado como residuo.

Por lo anterior, el presente trabajo ofrece una alternativa de solución al problema que las pilas de tipo alcalino representan. Estas pilas utilizan Mn^{4+} y generan como desperdicio Mn^{2+} , el cual puede ser tratado químicamente para recuperar el Mn^{4+} y reutilizarlo nuevamente en la producción de pilas alcalinas. Para ello, se determinó la constante de velocidad con la cual este elemento se oxida de Mn^{2+} a Mn^{4+} , así como el orden de reacción de dicha oxidación usando como agente oxidante ozono. Basados en el diagrama de Pourbaix, se determinaron las condiciones de pH y potencial de óxido-reducción (potencial redox) bajo las cuales dicha reacción se llevó a cabo. Para verificar que dichas condiciones se cumplen, se realizaron experimentos que permiten la medición del pH y potencial redox.

Las reacciones químicas se desarrollaron bajo las siguientes condiciones previamente establecidas:

1. Reacción química sin coadyuvantes
2. Reacción química con esferas que coadyuvan la precipitación del Mn^{4+}
3. Reacción química con cuerpos de nucleación previamente tratados

Bajo las condiciones antes mencionadas, se observó un mayor grado de conversión al usar esferas nucleadas en comparación con aquellas reacciones que no los usaron y se determinó un orden de reacción parcial igual a uno.

INTRODUCCIÓN

En el año 1800, Alessandro Volta fue el primer físico en construir un generador electroquímico capaz de producir una corriente eléctrica. A este nuevo invento se le da el nombre de pila voltaica en honor a su inventor.

Una pila voltaica (nombrada por el mismo Volta como pila galvánica) es un dispositivo que transforma la energía química en energía eléctrica por medio de una reacción redox. Las partes más importantes de este dispositivo son los electrodos: positivo (cátodo) y negativo (ánodo), además de un conductor iónico denominado electrolito. En el cátodo se lleva a cabo la reducción (ganancia de electrones) y en el ánodo la oxidación (pérdida de electrones).

De acuerdo al tipo de electrolito presente en cada pila, se pueden agrupar como secas y húmedas. En la primera, el electrolito está impregnado de un material absorbente (gel cubierto por un material permeable o de fibra de vidrio) y para evitar su evaporación, este es sellado herméticamente. En la segunda, el electrolito está compuesto de una solución de agua con un ácido o sal (por ejemplo, H_2SO_4 o Pb), donde el ánodo y el cátodo se encuentran sumergidos.

Tomando en cuenta la duración de la carga, las pilas se clasifican en primarias y secundarias. Las primeras, al agotarse son desechables y, las segundas, una vez descargadas son recargados nuevamente. Esto es, una vez descargada la pila, se puede invertir la reacción química para reciclar nuevamente la energía.

Dentro del grupo de las pilas primarias se tienen los siguientes:

Pilas tipo pluma de zinc/carbono, zinc/dióxido de manganeso, mono fluoruro de litio/carbono, litio/thionyl y dióxido de litio/sulfuro. En algunos casos se tiene una presentación tipo botón.

Dentro del grupo de las pilas secundarias se tienen los siguientes:

Baterías (es decir un conjunto de pilas) de Plomo/ácido, herméticas de plomo, níquel/cadmio, níquel/hidruro metálico, plata/zinc y baterías de litio.

El desarrollo histórico de las pilas primarias y secundarias se puede dividir en las siguientes grandes etapas:

Periodo comprendido entre 1860 y el inicio de la segunda guerra mundial. Durante este lapso de tiempo se desarrollaron y utilizaron fuentes de corriente basadas en los sistemas electroquímicos que hoy en día llamamos convencionales; es decir, las pilas primarias de manganeso-zinc y las pilas secundarias de plomo-ácido y níquel-hierro. Estas pilas continúan utilizándose habitualmente como sistemas generadoras de energía a pequeña escala y se manufacturan en casi todos los países del mundo.

A partir de 1940, a consecuencia del desarrollo de la radioelectrónica, posteriormente, de los cohetes y la ingeniería espacial, fue preciso disponer de sistemas electroquímicos que suministrarán energía a aparatos compactos y portátiles. Consecuencia de ello fue el desarrollo de nuevos sistemas electroquímicos de obtención de energía, que se caracterizan por unas excelentes características eléctricas y operacionales y una elevada vida de servicio. En esta segunda etapa del desarrollo de las pilas aparecen las pilas botón, de pequeño tamaño y protegido contra las pérdidas de corriente. De las pilas botón, la producción más importante corresponde a las pilas primarias de mercurio-zinc, y de las pilas secundarias de cobre activado-magnesio y de plata-zinc. Otro logro importante en esta época, fue la creación de pilas de reserva, que pueden ser almacenadas durante largo tiempo en estado no operativo y pueden activarse rápidamente cuando se desean utilizar.

A partir de 1960, se inicia una tercera etapa en la que se desarrollan y, posteriormente mejoran, diversas versiones de pilas de alto rendimiento para usos especiales. En este periodo se amplía considerablemente la capacidad y densidad de potencia de las pilas y se continúan los trabajos de miniaturización, especialmente en la creación de pilas para relojes electrónicos de pulsera, que tienen un volumen de menos de un centímetro cúbico y una elevada capacidad. Por otra parte, en esta época se construyen instalaciones experimentales de pilas de combustión con capacidad en la zona de los MWh y potencia en la de los MW.

A *partir de 1970*, con la implantación del primer marcapasos, se han desarrollado diversos tipos de pilas primarias, de alta densidad de energía, que utilizan ánodos de litio, cátodos de óxidos y, como electrólitos, sales de litio disueltas en disolventes orgánicos.

Desde 1970 hasta la actualidad, el consumo de pilas ha ido en constante crecimiento de tal manera que en el mercado podemos encontrar un sinnúmero de marcas y precios.

El único factor que no fue considerado en un principio al fabricar dichos bienes de consumo es el desecho tóxico que generan al culminar su ciclo de vida y que han ocasionado graves problemas ambientales en los países consumidores, entre ellos México.

En México, un estudio llevado a cabo por la SEMARNAT en colaboración con el INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGIA en el 2009, estima que el consumo de pilas primarias en el país, se incrementó de 2 500 a 32 900 toneladas para el periodo 1996-2007. En el año 1996 (año de referencia para el estudio realizado por las instituciones antes mencionadas) el consumo per cápita era de 5.2 pilas y se incrementó a 12.6 pilas para el año 2007 (Gavilán, Rojas y Barrera, 2009). Se considera que esta tendencia se mantiene en la actualidad hasta que los nuevos datos sean publicados y actualizados. Estadísticas de este tipo para pilas recargables no se encuentra disponible y no existe información confiable para proporcionar un estimado de su consumo en el país.

Lo sobresaliente de esta estadística, es observar que el consumo de pilas en el país va en aumento. En términos económicos, es benéfico para quien los produce, pero es perjudicial para la naturaleza debido a que una vez culminado su ciclo de vida son desechados a los grandes tiraderos a cielo abierto existentes en la república y con el paso del tiempo la carcasa de estas pilas se rompen dejando escapar sus componentes tóxicos (Hg, Cd, Pb, Mn, entre otros), los cuales a su vez se filtran en el subsuelo llegando a dañar seriamente toda forma de vida. Lo anterior hace necesario proponer una solución a este problema.

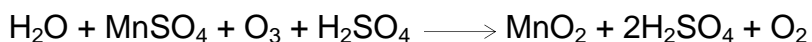
Países como Italia, Japón, Estados Unidos, Francia, Alemania, Holanda, Suecia, Inglaterra, entre otros, han sido capaces de solucionar dicho problema. Para ello, han implementado normas que limitan la cantidad de sustancias tóxicas a usar en la fabricación de cualquier tipo de pilas y, para las pilas de desecho, han propuesto tres métodos de reciclaje: la separación de los componentes de la unidad a través de operaciones de la minería del tratamiento, pirometalurgia e hidroemtalurgia (Romano, Moura, Soares, 2004). En México no existe algo equivalente por lo que el presente trabajo es el primero que se realiza en el país.

Además de no contar con normas para la producción de pilas, en México tampoco se cuenta con un programa integral para el manejo responsable de las mismas. Sin embargo, durante los últimos años se han implementado centros de acopio para la recolección de todo tipo de pilas de desecho, pero una vez reunido en grandes cantidades, surge otro problema, ¿qué hacer con ellas? ¿Cuál sería el procedimiento a emplear para su tratamiento?

En base al antecedente mencionado anteriormente, en el presente trabajo se da una alternativa de solución a las pilas de tipo alcalino. La razón, es el segundo tipo de pila más desechado (aproximadamente 7081.43 ton/año, durante la última década. Gavilán, Rojas y Barrera, 2009) y genera como desecho óxido de manganeso II el cual es considerado tóxico.

Las pilas alcalinas utilizan óxido de manganeso IV en el cátodo y Zn metálico en el ánodo. Al concluir el ciclo de vida de dichas pilas, generan como desechos Zn^{2+} acuoso y óxido de manganeso II sólido.

Para lograr este objetivo, se determinará experimentalmente la velocidad con la cual el óxido de manganeso II (polvo generado por las pilas exhaustas de energía) reacciona para producir óxido de manganeso IV, mediante la siguiente reacción de oxidación-reducción:



Una vez obtenido el óxido de manganeso IV, será integrado al ciclo de producción, reingresándose como materia prima para la fabricación de las pilas alcalinas.

En los experimentos que se llevarán a cabo, las reacciones químicas de este tipo serán estudiadas a diferentes flujos de ozono, sustancia que se decidió usar como agente oxidante debido a su alto potencial redox estándar, cualidad que le confiere a esta molécula una alta capacidad para reaccionar con numerosos compuestos por medio de reacciones redox, destacando las siguientes aplicaciones industriales: tratamiento de aguas residuales, purificación de agua para beber, blanqueado de maderas en la industria del papel y una gran variedad de usos en medicina.

Finalmente, establecida la cinética, es posible realizar un tratamiento a mayor escala, de este modo los resultados permitirían implementar un proceso a la escala del acopio de baterías realizado en la ciudad de México.

Para lograr el objetivo del presente trabajo, se contemplan los siguientes capítulos:

Capítulo 1. En este apartado se describen los fundamentos electroquímicos sobre los cuales descansan las diferentes condiciones que se describen en el trabajo haciendo énfasis en la reacción de oxidación del manganeso y el intervalo que favorece únicamente esta reacción (Diagrama de Pourbaix).

Capítulo 2. En este apartado se presentan y explican algunos modelos cinéticos estudiados hasta este momento, así como los tipos de reacciones químicas y algunos mecanismos de reacción.

Capítulo 3. El objetivo de este capítulo es dar una breve explicación sobre algunos métodos existentes para la estimación tanto del orden como de la constante de velocidad de reacción, los cuales serán determinados posteriormente.

Capítulo 4. En este capítulo se explica a detalle la planeación del diseño experimental y la generación de la metodología a seguir para llevar a cabo la regeneración del manganeso útil. También se plantea la necesidad de agregar materiales que aceleran la precipitación de la sales de Mn^{+4} .

Capítulo 5. Aquí se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las reacciones químicas, en sus diferentes condiciones.

Capítulo 6. A partir de los objetivos planteados al iniciar el trabajo, se presentan en este capítulo las conclusiones a las que se llegaron una vez terminadas las etapas de experimentación y análisis de las mismas. También se comentan las perspectivas y directrices de futuros trabajos tomando como base el presente.

CAPÍTULO 1.

FUNDAMENTOS DE CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

1.1 REACCIONES DE OXIDACIÓN REDUCCIÓN

Las reacciones de oxidación-reducción se llevan a cabo por la transferencia de electrones. El proceso en el cual un elemento, compuesto o ion pierde uno o más electrones, se denomina **oxidación**, en el caso de ganar electrones, se denomina **reducción**.

La sustancia que produce la oxidación se llama **agente oxidante** y la sustancia que produce la reducción se llama **agente reductor**. El primero gana electrones y se reduce; el segundo pierde electrones y se oxida.

La oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente y no pueden presentarse una sin la otra. Por tal motivo, cada una de ellas se denomina semireacción y deben estar balanceadas para el adecuado análisis de las mismas.

Dentro de la industria química, muchos procesos importantes emplean electricidad como fuente de electrones, en otros casos es posible producir energía eléctrica. En principio, la energía liberada en cualquier reacción redox espontánea se puede utilizar para realizar trabajo eléctrico. Esto se logra mediante una celda voltaica, la cual consta de dos medias celdas y un puente salino en forma de U (las terminales del tubo están ligeramente tapadas con fibra de vidrio o el electrolito puede estar incorporado a un gel, de tal manera que no salga al invertirse el tubo) que contiene una disolución de electrolitos. En una media celda está contenido el ánodo y en la otra el cátodo, los cuales reciben el nombre de electrodo. Por definición, el electrodo en el cual se efectúa la oxidación recibe el nombre de **ánodo** y el electrodo en donde se lleva a cabo la reducción recibe el nombre de **cátodo**. Debido a que los electrones tienen carga negativa y son liberados en el ánodo, se le asigna un signo negativo a éste y un signo positivo al cátodo.

Los conductores electrolíticos, que pueden ser soluciones líquidas compuestas de un disolvente y un soluto, sales fundidas o ciertos líquidos puros, difieren de los conductores electrónicos en que los portadores de la electricidad son partículas cargadas de tamaño molecular. En un circuito compuesto por conductores electrónicos y conductores electrolíticos, tienen lugar reacciones químicas en cada

límite electrónico-electrolítico, es decir, en las superficies de los electrodos. En todo circuito habrá un número igual de un tipo que de otro de estas superficies. En toda pila electroquímica se producirá oxidación y reducción y ambas en cantidades cuantitativamente equivalentes.

Una celda voltaica posee una “fuerza directriz” o una “presión eléctrica” que empuja a los electrones a través del circuito externo. Esta fuerza directriz recibe el nombre de **fuerza electromotriz (fem)**; la fem se mide en volts y se refiere a ella también como voltaje o potencial de la celda. La fem de cualquier celda voltaica depende de la naturaleza de las reacciones químicas en dicha celda, por tanto, la concentración de los reactivos y productos además de la temperatura de la celda son condiciones a considerar

La fem generada por una celda está dada por el símbolo E. Cuando opera en condiciones estándar recibe el nombre de **fem estándar E°** (establecido en las siguientes condiciones: concentración 1 M para reactivos y productos, 1 atm de presión y 25 °C).

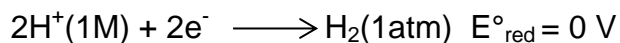
1.2 POTENCIAL DEL ELECTRODO.

Potenciales de electrodo estándar

La fem de una celda se puede describir como la suma de dos potenciales de una semicelda (asociadas a las semireacciones anteriormente descritas): esto se debe a la pérdida de electrones en el ánodo (potencial de oxidación, E_{ox}) y se debe también a la ganancia de electrones en el cátodo (potencial de reducción, E_{red}).

$$E_{celda} = E_{ox} + E_{red}$$

Resulta imposible medir directamente un potencial aislado de oxidación o de reducción. Sin embargo, si a una semireacción se le asigna arbitrariamente un potencial de media celda, los potenciales estándar de otras semireacciones se pueden determinar tomando como relación dicha referencia. La media reacción que corresponde a la reducción del H^+ a la forma H_2 se ha seleccionado como referencia asignándole un potencial de reducción estándar de exactamente 0 volts.



Una vez determinado el potencial de reducción estándar de una reacción redox se puede determinar su potencial de oxidación.

Por convencionalismo, los potenciales de las medias celdas se tabulan como potenciales de reducción estándar o simplemente se les denomina **potenciales de electrodo**. La tabla 1 contiene algunos valores de dichos potenciales.

Tabla 1. Potenciales estándar de electrodo en agua a 25 °C

Potencial estándar (V)	Semirreacción o media reacción de reducción
2.07	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
1.23	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$
0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$
0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$
0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

Los potenciales de media celda indican la facilidad con la que se oxida o se reduce una especie. *Entre más positivo sea el valor de E° para una semireacción, mayor será la tendencia para que dicha reacción tenga lugar tal como se escribe.* Un potencial de reducción negativo indica que las especies son más difíciles de reducir que el H^+ (ac), en tanto que un potencial de oxidación negativo indica que las especies son más difíciles de oxidar que el H_2 . El análisis de las semireacciones de la Tabla 1 muestra que el O_3 es la especie que se reduce más fácilmente y en consecuencia el agente oxidante más fuerte.

El ion, Li^+ es el más difícil de reducir y, por tanto, el agente oxidante más débil.

Es de suma importancia señalar que el potencial de media celda para cualquier oxidación es de igual magnitud pero, de signo opuesto al de la reducción.

Entre las sustancias que se dan en la Tabla 1, el litio es el que con mayor facilidad se oxida y en consecuencia, el agente reductor más fuerte.

El O_3 , es el que se oxida con más dificultad y, por lo tanto, el agente reductor más débil.

Espontaneidad y extensión de las reacciones redox

Se hizo notar anteriormente que las celdas voltaicas utilizan las reacciones redox que tienen lugar espontáneamente. De la misma forma, cualquier reacción que tiene lugar en una celda voltaica para producir una fem positiva debe ser espontánea. En consecuencia, es posible decidir si una reacción redox es espontánea o no espontánea usando los potenciales de las media celdas para calcular la fem asociada con ellas. *Una fem positiva indica un proceso espontáneo, mientras que una fem negativa uno no espontáneo.*

A partir de la termodinámica química se ha visto que ΔG va acompañando a un proceso químico como una medida de su espontaneidad. Debido a que la fem de la celda indica si una reacción redox es o no espontánea, existe una relación entre esta y el cambio en la energía libre, las cuales se relacionan mediante la ecuación

$$\Delta G = -nfE$$

Donde E es la fem de la celda, n es el número de electrones transferidos en la reacción, f es la constante de Faraday con un valor igual a 96 500 J / V mol e⁻.

La ecuación anterior se puede modificar para la situación en la que los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar respectivos.

$$\Delta G^\circ = -nfE^\circ$$

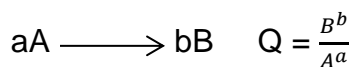
Ecuación de Nernst

En la práctica, las celdas voltaicas pueden operarse con muy poca probabilidad en condición estándar, por lo tanto, es necesario contar con una ecuación que ayude a determinar E a condiciones diferentes a esta.

La ecuación que nos permite determinar E bajo condiciones diferentes al estándar es la siguiente:

$$E = E^\circ - \frac{2.30RT}{nf} \log Q$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, n número de electrones transferidos, f es la constante de Faraday y Q es el cociente de reacción. Q incluye las expresiones para los compuestos en disolución pero, no así para los sólidos (se escoge por convenio un valor de 1).



Esta relación se conoce como ecuación de Nernst en honor al químico alemán Walther Hermann Nernst.

Experimentalmente se encuentra que la fem generada por una celda es independiente del tamaño o la forma de los electrodos sólidos que se empleen.

1.3 pH

El pH es una expresión del carácter ácido o básico de un sistema acuoso.

En forma rigurosa se define como la concentración de los iones hidrógeno (H^+). Los ácidos fuertes tienen altas concentraciones de iones hidrógeno y los ácidos débiles tienen concentraciones bajas.

En las reacciones de óxido-reducción, el pH del medio juega un papel importante, la presencia del ion H^+ afecta al potencial del electrodo del sistema.

Como norma general, el sistema es más oxidante en medio ácido y más reductor en medio alcalino.

1.4 DIAGRAMA DE POURBAIX

El estado de energía de un metal en una disolución electrolítica es fuertemente influenciado por el pH de la disolución y las características del metal. Bajo las consideraciones anteriores, Marcel Pourbaix desarrolló una forma sencilla de representar reacciones en un plano, tomando como coordenadas el pH (eje x) y el potencial electroquímico E (eje y). A este diagrama se le da el nombre de diagrama de zona de predominio (o diagrama de Pourbaix). Este diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de los metales en agua. Cada metal posee varios equilibrios, por tal razón un metal puede ser representado mediante un diagrama.

El diagrama potencial electroquímico (E)-PH constituye un método gráfico útil para describir, de modo conciso y rápido, el comportamiento oxidoreductor (y ácido base) de las sustancias.

Este diagrama suele ser un auxiliar muy útil para predecir la dirección y el transcurso de las reacciones redox, determinando las especies más estables que forma el metal a un determinado pH y potencial establecido.

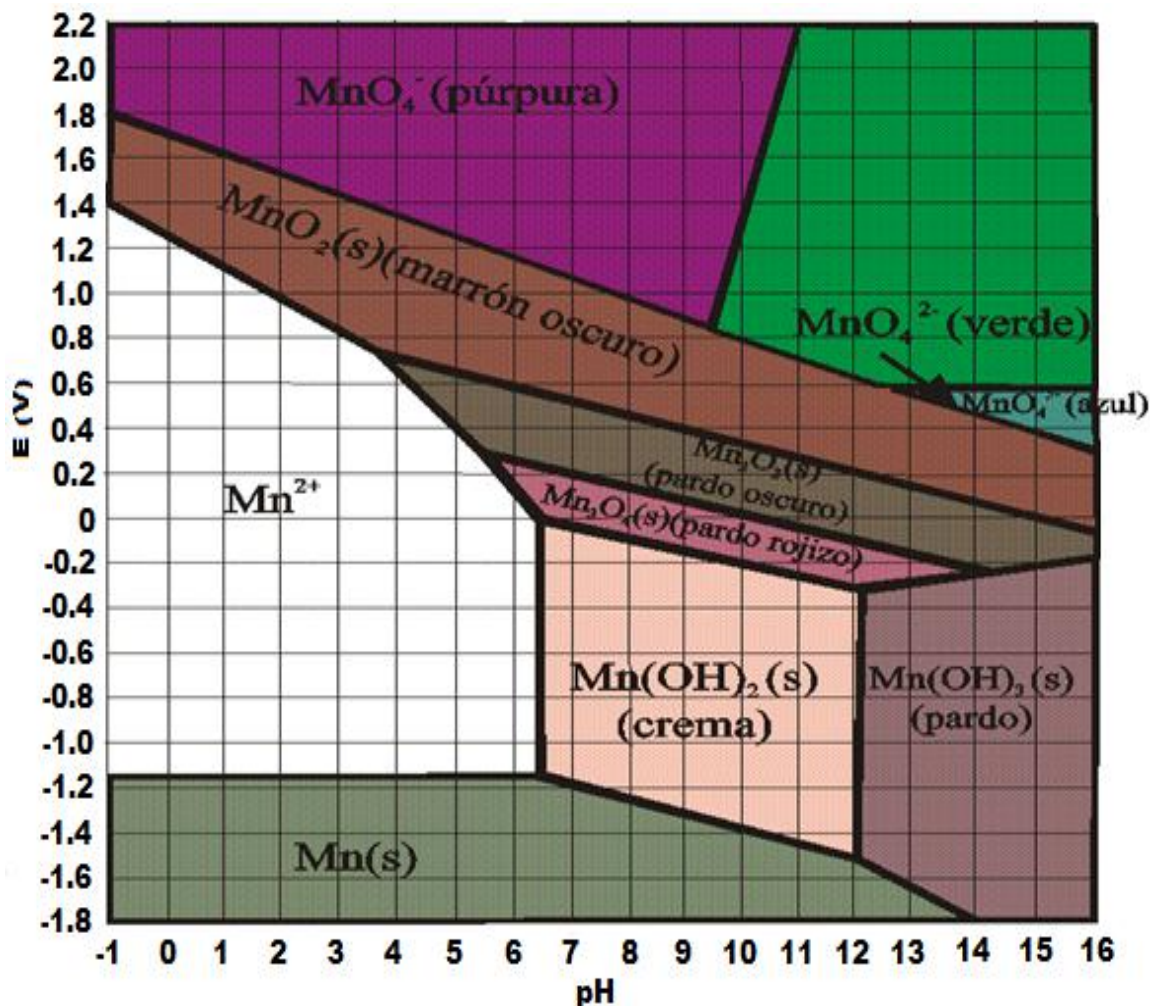


Fig. 1.1 Diagrama de equilibrio E /pH para el sistema manganeso-agua a 25 °C (Pourbaix, 1974).

En particular, se analiza la figura 1.1 donde puede observarse que el dióxido de manganeso se forma en un rango que va de aproximadamente 1.4 a 1.8 volts en todo el intervalo de pH. Una vez que el potencial electroquímico rebasa su valor máximo, la reacción se detiene y empieza a formarse un nuevo compuesto. Para oxidar el Mn^{2+} y llevarlo a MnO_2 , la figura nos dice que es mejor utilizar un medio bastante ácido debido a que en esa región no hay algún intermediario en la línea de estabilidad que separa a estos dos y, por tanto, se obtiene MnO_2 directamente. Si la misma oxidación se llevara a cabo en un medio neutro o alcalino, se formarían hidróxidos y otros compuestos del manganeso antes de llegar a formar el Mn^{2+} . Por tal razón se decidió que las reacciones aquí llevadas a cabo para obtener MnO_2 se realizaran en medio ácido.

1.5 PASIVIDAD Y ACTIVIDAD QUÍMICA DEL MANGANESO

Pasividad del manganeso

La pasividad se refiere a la pérdida de la reactividad química de ciertos metales y aleaciones bajo determinadas condiciones ambientales, estos metales y aleaciones se convierten en inertes y actúan como si fueran metales nobles tales como platino y oro.

En lo que al manganeso se refiere, este es un metal muy activo en la serie electroquímica pero, en un rango de 3.7- 16 de pH y un rango de potencial que oscila entre -0.25 y 0.7 forma un óxido (Mn_2O_3) que actúa como un metal pasivo.

De acuerdo a su electroquímica y propiedades termodinámicas, tanto el manganeso como sus óxidos son buenos candidatos para fungir como materiales en la fabricación de electrodos positivos o negativos de baterías primarias y secundarias pero, hasta ahora, su aplicación está limitada únicamente al electrodo positivo como dióxido de manganeso (MnO_2) en las células alcalinas de las baterías de zinc no recargables.

Actividad química del manganeso

El manganeso es un metal relativamente abundante que corresponde a un 0.1% aproximadamente de las rocas de la corteza terrestre. El mineral explotado más comúnmente es el dióxido de manganeso.

Los usos industriales del manganeso, enunciados en orden de importancia decreciente son: en forma de ferromanganeso, en la industria de los aceros especiales; como dióxido de manganeso, en la fabricación de pilas secas, y finalmente, en la fabricación de permanganatos.

El manganeso es un metal brillante, duro pero frágil, con una notable tendencia a formar soluciones sólidas con otros metales, de aquí su valor como elemento para las aleaciones. El manganeso forma soluciones sólidas con el hierro, níquel, cobalto y cobre.

El potencial electródico de este elemento es bastante alto y por ello es un metal bastante reactivo. No solamente desplaza al hidrogeno de los ácidos sino que descompone rápidamente al agua hirviendo. Se presenta en los estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7, si bien el estado +3 es poco frecuente. El potencial electródico de la reacción Mn^{2+} a Mn^{3+} es de 1.51V, y de acuerdo con esto la oxidación de las sales manganosas (+2) a manganitas (+3) es bastante difícil. El hidróxido manganoso es una base fuerte, pero todos los óxidos superiores son decididamente ácidos.

Las reacciones más importantes del manganeso se dan con el oxígeno, azufre y los halógenos.

Debido al argumento anterior, el presente trabajo ofrece una solución a los problemas que actualmente enfrenta el país en cuestión ambiental. En un caso particular, un tratamiento para los desechos generados por las pilas alcalinas (serán tratados químicamente por medio de reacciones redox), las cuales, hasta este momento no tienen un tratamiento definitivo. Por tanto, no existe tampoco una norma que lo contemple.

1.6 JUSTIFICACIÓN

En México el consumo de pilas es proporcional a la población, de este mercado, para el año 2002 se consumieron alrededor de 8341 toneladas, manteniéndose esta tendencia hasta el año 2006. Para el año 2007 se consumieron alrededor de 5873 toneladas (Gavilán, Rojas y Barrera, 2009) cantidad que aun representa un gran problema. Aunado a lo anterior, al concluir el ciclo de vida de estos bienes de consumo, no existen alternativas para su recuperación. Normalmente son desechados junto con el resto de basura a los grandes tiraderos existentes en todo el país, provocando con ello daños al medio ambiente debido a que sus desechos tóxicos se filtran a través del subsuelo llegando a los mantos freáticos y contaminándolos (Greenpeace, 2006).

Planteamiento del problema

Dentro de la gama de pilas comerciales, las pilas alcalinas son uno de los productos más demandados en el país, lo que genera grandes cantidades de desechos al terminar el ciclo de vida de las mismas. Actualmente, el gobierno cuenta con centros de acopio para almacenar todo tipo de pilas de desecho (Semarnat, 2010). Sin embargo, los diferentes tratamientos a seguir para su disposición final aún se encuentran en la etapa de análisis.

1.7 OBJETIVOS

Objetivo general

Dar un tratamiento químico al óxido de manganeso II tóxico que las pilas alcalinas desechan al culminar su ciclo de vida como una alternativa de solución al problema que las mismas representan. Esto es, recuperar óxido de manganeso IV a partir de óxido de manganeso II, el cual posteriormente podrá ser reingresado como materia prima al proceso de producción de dichas pilas. Para ello, se determinará el orden y la constante de velocidad de reacción para la oxidación del manganeso a partir de un agente oxidante como el ozono.

Objetivos específicos

- 1.- Evaluar y cuantificar el efecto de los flujos de ozono sobre la velocidad de oxidación del manganeso.
- 2.- Evaluar y cuantificar el efecto de los cuerpos de nucleación sobre la velocidad global de oxidación del manganeso.

1.8 HIPÓTESIS

La velocidad de oxidación del manganeso se verá favorecida con la adición de cuerpos de nucleación, lo anterior se comprobará al realizar experimentos que incluyan estos materiales, en comparación con experimentos que no los incluyan.

CAPÍTULO 2.

MODELOS CINÉTICOS

2.1 LA ECUACIÓN CINÉTICA

Se supone una reacción en una sola fase (reacción homogénea) $aA + bB \longrightarrow rR + sS$. Para los fines de esta presentación se toma como base de cálculo el reactivo A, el cual se considera como reactivo limitante. Por tanto,

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

Esta ecuación nos dice que una cantidad diferencial del reactivo A está consumiéndose por unidad de volumen por unidad de tiempo [$\text{mol} / \text{m}^3 \cdot \text{s}$]. El signo menos significa que el reactivo está desapareciendo como resultado de la reacción química.

La experiencia ha demostrado que en la velocidad de la reacción influyen la composición y la temperatura. Por tanto, la atención se centra en estos dos factores (Levenspiel).

2.2 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Antes de poder determinar el factor de concentración en una ecuación cinética, es necesario distinguir entre los diversos tipos de reacciones. Esta distinción tiene como base la forma y el número de ecuaciones cinéticas utilizadas para describir el progreso de la reacción. Asimismo, debido a que se está considerando el factor de la ecuación cinética que depende de la concentración, la temperatura del sistema se mantiene constante.

2.2.1 Reacciones únicas y múltiples

En primer lugar, cuando las sustancias reaccionan para formar productos a menudo resulta sencillo decidir, después de analizar la estequiometría - preferentemente a varias temperaturas -, si la reacción es única o múltiple.

Se dice que la reacción es única cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola reacción estequiométrica y una sola ecuación cinética. Por otra parte, se habla de reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se requiere más de una ecuación estequiométrica, por lo que

se necesita más de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de todos los componentes de la reacción.

Las reacciones múltiples pueden clasificarse en:

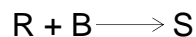
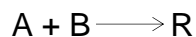
reacciones en serie:



reacciones en paralelo, que son de dos tipos:



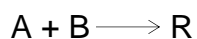
y en esquemas más complicados, por ejemplo,



Aquí, la reacción se produce en paralelo respecto a B, pero en serie respecto a A, R y S.

2.2.2 Reacciones elementales y no elementales

Se considera una reacción simple con la siguiente ecuación estequiométrica:



Si se acepta que el mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con las de B es proporcional a la velocidad de reacción. Pero a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactivos en la mezcla; de aquí que la velocidad de desaparición de A está dada por

$$-r_A = K C_A C_B$$

Este tipo de reacciones, en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica, se denominan *reacciones elementales*.

Cuando no hay correspondencia directa entre la ecuación estequiométrica y la cinética, se tienen *reacciones no elementales*. El ejemplo clásico de una reacción no elemental es la que tiene lugar entre el hidrógeno y el bromo:



Cuya ecuación cinética es

$$r_{\text{HBr}} = \frac{K_1 * C(\text{H}_2) * C(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}}{K_2 + C(\text{HBr}) / C(\text{Br}_2)}$$

Para explicar las reacciones no elementales, se supone que lo que se observa como una sola reacción es, en realidad, el efecto global de una secuencia de reacciones elementales. La razón de observar únicamente una reacción simple en lugar de dos o más reacciones elementales es que la cantidad de productos intermedios es muy pequeña y no puede detectarse.

2.2.3 Molecularidad y orden de reacción

La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que interviene en la reacción, y se ha encontrado que este valor puede ser uno, dos y, en ocasiones, tres.

A menudo se encuentra que la velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D, puede darse aproximadamente por una expresión del tipo

$$-r_A = K C_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (2.1)$$

donde a, b, ..., d no necesariamente están relacionados con los coeficientes estequiométricos. El exponente al que están elevadas las concentraciones se conoce como **orden de reacción** y **K se conoce como constante de velocidad de reacción**. Así, la reacción anterior es de

Orden a con respecto a A

Orden b con respecto a B

Orden n, globalmente

Como el orden se refiere a expresiones de velocidad determinadas experimentalmente, puede tener un valor fraccionario y no tiene por qué ser un número entero. Sin embargo, la molecularidad de una reacción es un número entero, debido a que se refiere al mecanismo de reacción y solamente puede aplicarse a una reacción elemental.

2.2.4 Representación de una reacción elemental

Cuando se expresa una velocidad de reacción, se puede emplear cualquier otra magnitud equivalente a la concentración (por ejemplo, presiones parciales), en cuyo caso

$$r_A = K P_A^a P_B^b \dots P_D^d \quad (2.2)$$

El orden no cambia aunque se cambie la magnitud empleada; sin embargo, afectará la constante de velocidad de reacción K.

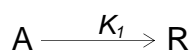
De manera breve, muchas reacciones elementales se representan mediante una ecuación en la que se expresan simultáneamente la molecularidad y la constante de velocidad. Por ejemplo,



representa una reacción bimolecular irreversible con una constante de velocidad de segundo orden K_1 , que implica que la velocidad de reacción sea:

$$-r_A = r_R = K_1 C_A^2$$

No sería adecuado escribir la ecuación 2.3 en la forma



puesto que esto indicaría que la ecuación cinética es de la forma

$$-r_A = r_R = K_1 C_A$$

De aquí que se debe tener mucho cuidado para distinguir entre la ecuación particular que representa la reacción elemental y las diversas representaciones posibles de la estequiometría.

Cabe hacer notar que escribir la ecuación elemental con la constante de velocidad, tal como se muestra en la ecuación 2.3, puede no ser suficiente para evitar ambigüedad. En ocasiones, es necesario especificar a qué componente de la reacción se refiere la constante cinética. Por ejemplo,



Si la velocidad se mide en función de B, la ecuación cinética es,

$$-r_B = K_B = C_B C_D^2$$

Si se refiere a D, la ecuación cinética es,

$$-r_D = K_D = C_B C_D^2$$

O bien, si se refiere al producto T, entonces

$$r_T = K_T = C_B C_D^2$$

pero si se mide en función de la estequiometría, se deduce que

$$-r_B = -\frac{1}{2}r_D = \frac{1}{3}r_T$$

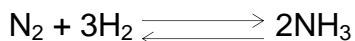
por lo que

$$K_B = -\frac{1}{2}K_D = \frac{1}{3}K_T \tag{2.4}$$

¿A cuál de estos tres valores de K se hace referencia en la ecuación 2.4? No es posible decirlo. Por lo tanto, para evitar dudas, cuando la estequiometría implica números diferentes de moléculas para los distintos componentes, se debe indicar a qué componente están referidos.

2.2.5 Representación de una reacción no elemental

Una reacción no elemental es aquella cuya estequiometría no coincide con su cinética. Por ejemplo,



La ecuación cinética es,

$$r_{\text{NH}_3} = K_1 \frac{C(\text{N}_2) * C(\text{H}_2^{\frac{3}{2}})}{C(\text{NH}_3^2)} - K_2 \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{H}_2^{3/2})}$$

Este ejemplo en el que no coinciden estequiometría y velocidad muestra que se debe intentar desarrollar un modelo de reacción en varias etapas para explicar la cinética.

2.2.6 Modelos cinéticos para reacciones no elementales

Para explicar la cinética de las reacciones no elementales, se supone que en efecto ocurre una secuencia de reacciones elementales, pero que no es posible medir u observar los productos intermedios formados debido a que están presentes en cantidades muy pequeñas. Así, se observan solamente los reactivos iniciales y los productos finales, o lo que parece ser una reacción simple. Por ejemplo, si la cinética de la reacción



indica que la reacción es no elemental, podría suponerse la existencia de una serie de etapas elementales para explicar la cinética, tales como



donde los asteriscos se refieren a los productos intermedios no observados. Para comprobar el esquema supuesto, debe corroborarse que la expresión cinética anticipada es similar a la expresión cinética encontrada experimentalmente.

Los tipos de productos intermedios que es posible suponer son sugeridos por la naturaleza química de los materiales y pueden clasificarse en los grupos siguientes.

- Radicales libres
- Iones y sustancias polares
- Moléculas
- Complejos de transición
- Reacciones sin mecanismo en cadena
- Reacciones en cadena

Reacciones catalíticas

El proceso global por el cual proceden las reacciones catalíticas heterogéneas se puede desglosar para dar la sucesión de pasos individuales que se muestran a continuación.

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (por ejemplo, especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula del catalizador
2. Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna
3. Adsorción del reactivo A en la superficie del catalizador
4. Reacción en la superficie del catalizador (por ejemplo, $A \rightarrow B$)
5. Desorción de los productos de la superficie (por ejemplo, B)
6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior
7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido

La velocidad de reacción global es igual a la velocidad de paso más lento del mecanismo. Si los pasos de difusión 1, 2, 6 y 7 son muy rápidos en comparación con los pasos de reacción 3, 4 y 5, las concentraciones en los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido. En esta situación, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad de reacción global. En otras situaciones, si los pasos de reacción son muy rápidos en comparación con los pasos de difusión, el transporte de masa sí afecta la velocidad de reacción. En los sistemas en los que la difusión desde el seno del gas o líquido hasta la

superficie del catalizador o a las aberturas de los poros del catalizador afecta la velocidad, un cambio en las concentraciones de flujo sobre el catalizador deberá modificar la velocidad de reacción global. En cambio, en el caso de catalizadores porosos, la difusión dentro de los poros de catalizador podría limitar la velocidad de reacción global. En estas circunstancias, las condiciones de flujo externas no afectará la velocidad global aunque la difusión afecte la velocidad de reacción global.

Para el análisis de una ley de velocidad en catálisis heterogénea, normalmente se consideran los pasos de adsorción, reacción de superficie y desorción (es decir, se supone que los pasos de difusión 1, 2, 6 y 7 son muy rápidos, de modo que la velocidad de reacción global no es afectada por la transferencia de masa en ningún sentido). Estas leyes, en pocas ocasiones siguen modelos de ley de potencia y, por tanto, son inherentemente más difíciles de formular a partir de los datos.

Para desarrollar una ley de velocidad a partir de datos de catálisis heterogéneas, se procede en cierta forma al revés de como se hace normalmente en la industria cuando se pide desarrollar una ley de velocidad. Es decir, se postulan mecanismos catalíticos y luego se deducen leyes de velocidad para los diversos mecanismos. El mecanismo por lo regular tendrá un paso de adsorción, un paso de reacción de superficie y un paso de desorción, y uno de estos tres pasos normalmente limita la velocidad.

Paso limitante de la velocidad

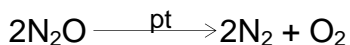
Cuando se efectúan reacciones heterogéneas en estado estacionario, las velocidades de cada uno de los tres pasos de reacción en serie (adsorción, reacción de superficie y desorción) son iguales.

$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D$$

Sin embargo, lo normal es que un paso específico de la serie limite la velocidad o controle la velocidad. Es decir, si pudiéramos hacer que ese paso fuera más rápido, toda la reacción se aceleraría.

La estrategia para determinar los mecanismos catalíticos y heterogéneos se conoce como *enfoque Langmuir-Hinshelwood* y consiste en suponer primero una sucesión de pasos en la reacción. Al escribir esta sucesión se debe escoger entre mecanismos como adsorción molecular o atómica, y sitio de reacción única o doble. Luego, se escriben leyes de velocidad para los pasos individuales, suponiendo que todos los pasos son reversibles. Por último, se postula un paso limitante de la velocidad y se usan los pasos no limitantes para eliminar todos los términos que dependen de la cobertura. El supuesto más dudoso al usar esta técnica para obtener una ley de velocidad es la hipótesis de que la actividad de la superficie hacia la adsorción, desorción o reacción de superficie es independiente de la cobertura; es decir, que la superficie es esencialmente uniforme en lo que toca a los distintos pasos de la reacción.

Ejemplo: descomposición del óxido nitroso



Después de haber realizado los pasos mencionados anteriormente (pero que se omiten), se obtiene lo siguiente:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{K(\text{N}_2\text{O}) * C(\text{N}_2\text{O})}{1 + K' * C(\text{O}_2)}$$

Como puede observarse, la ley de velocidad para esta reacción es bastante compleja y se rige por una orden de reacción limitada por la concentración tanto del óxido nitroso como del oxígeno (Para mayor información sobre reacciones no elementales, consultar Levenspiel, ingeniería de las reacciones químicas, 2006).

2.3 TÉRMINO DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Para muchas reacciones, en particular las elementales, la expresión de velocidad puede escribirse como el producto de un término dependiente de la temperatura por otro dependiente de la concentración, o

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{composición})$$

$$r_i = K \cdot f_2(\text{composición})$$

En el caso de estas reacciones, se ha encontrado que en prácticamente todos los casos el término dependiente de la temperatura, la constante de velocidad de reacción, está bien representada por la ley de Arrhenius:

$$K(T) = Ae^{-E/RT}$$

Donde A = factor preexponencial o factor de frecuencia, E = energía de activación J/mol o cal/mol, R = constante de los gases = 8.314 J/mol.K, T = temperatura absoluta, K. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas y, desde diferentes puntos de vista, se considera como una muy buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura.

A la misma concentración, pero diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius indica que:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

siempre que E permanezca constante.

CAPÍTULO 3.

MÉTODOS PARA ANÁLISIS DE DATOS DE VELOCIDAD

Para el análisis de datos de velocidad de reacción, en este trabajo únicamente se presenta información sobre reactor por lotes, el cual se utiliza primordialmente en el caso de reacciones homogéneas. En los experimentos llevados a cabo en este tipo de reactores, la concentración, presión y/o volumen por lo regular se miden y registran en diferentes momentos durante el curso de la reacción. Los datos se obtienen del reactor durante la operación en estado estacionario.

La técnica empleada para la obtención de datos en un reactor por lotes es la medición de la concentración con respecto al tiempo, y para su análisis, se utilizan los métodos diferencial, integral, de vidas medias, de velocidades iniciales, y la regresión lineal y no lineal. De los seis métodos presentados, solamente se explican los primeros cuatro debido a que son de mi mayor interés.

3.1 MÉTODO DIFERENCIAL DE ANÁLISIS DE VELOCIDAD

Cuando una reacción es irreversible, en muchos casos es posible determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción diferenciando numéricamente los datos de concentración contra tiempo. Este método aplica cuando las condiciones de la relación son tales que la velocidad es esencialmente función de la concentración de un solo reactivo. Por ejemplo, si para la reacción de descomposición

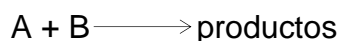


Suponemos que la ley de velocidad tiene la forma

$$-r_A = K_A C_A^a \quad (3.1)$$

Entonces podemos usar el método diferencial.

Sin embargo, también es posible utilizar el método d exceso para determinar la relación entre $-r_A$ y la concentración de otros reactivos. Es decir, para la reacción irreversible



cuya ley de velocidad es

$$-r_A = K_A C_A^a C_B^b$$

donde tanto a como b son incógnitas, la reacción podría efectuarse primero con B en exceso, para que C_B prácticamente no cambie durante el curso de la reacción y

$$-r_A = k'_A C_A^a$$

donde

$$K' = K C_B^b \cong K C_{B0}^b$$

Después de determinar a , la reacción se efectúa con A en exceso, y en ese caso la ley de velocidad se aproxima con

$$-r_A = k''_A C_B^b$$

Una vez determinados a y b , se puede calcular K_A a partir de la medición de $-r_A$ a concentraciones conocidas de A y B:

$$K_A = \frac{-r_A}{C_A^a C_B^b}$$

Como puede verse, se puede determinar tanto a como b usando el método de exceso, aunado a un análisis diferencial de los datos de sistemas por lotes.

Para delinear el procedimiento que se usa en el método de análisis diferencial, considerar una reacción que se efectúa isotérmicamente en un reactor por lotes de volumen constante, registrando la concentración en función del tiempo. Si combinamos el balance de moles para un reactor por lotes ($-\frac{dC_A}{dt} = -r_A$) con la ecuación 3.1, obtenemos

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A^a \tag{3.2}$$

Después de sacar el logaritmo natural de ambos miembros de la ecuación 3. 2,

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln K_A + a \ln C_A$$

observar que la pendiente de una gráfica de $\ln(-dC_A/dt)$ en función de $(\ln C_A)$ es el orden de reacción a (fig. 3.1a).

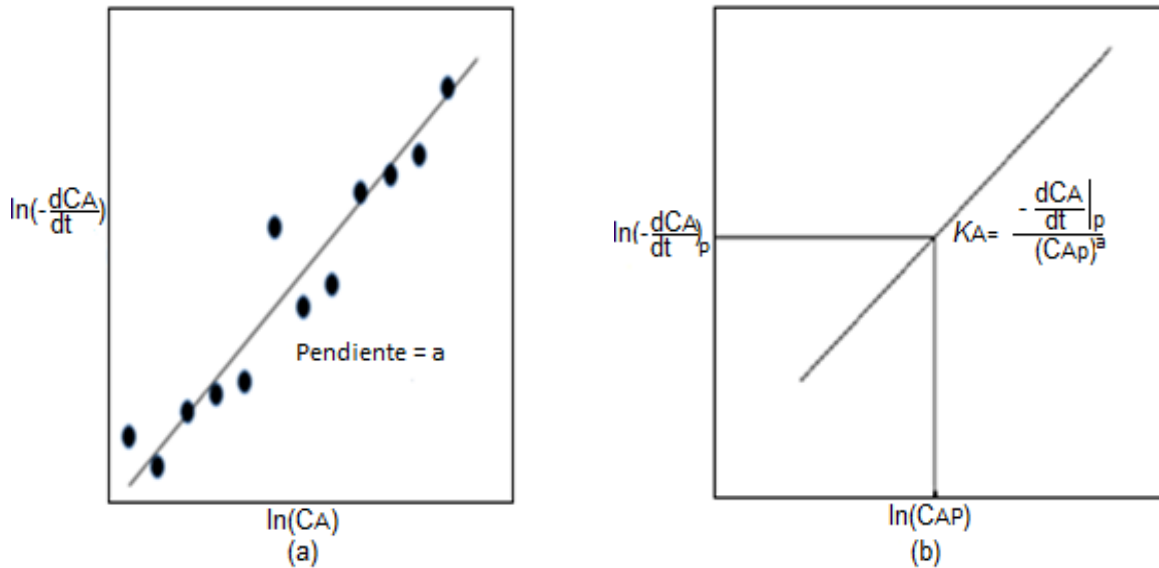


Fig. 3.1 Método diferencial para determinar el orden de reacción

La constante de velocidad de reacción, K_A , se puede determinar escogiendo primero una concentración en la gráfica, por decir C_{Ap} , y encontrando después el valor correspondiente de $-(dC_A/dt)$ como se muestra en la figura 3.1b. Después de elevar C_{Ap} a la a potencia, dividimos entre $-(dC_A/dt)_p$ para determinar K_A :

$$K_A = \frac{-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_p}{C_{Ap}^a}$$

Para obtener la derivada $-dC_A/dt$ usada en esta gráfica, se debe diferenciar los datos de concentración tiempo, sea numérica o gráficamente.

3.2 MÉTODO INTEGRAL

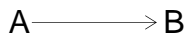
Para determinar el orden de reacción por el método integral, se conjetura el orden de reacción e integra la ecuación usada para modelar el sistema por lotes.

Si el orden de reacción supuesto es correcto, la gráfica apropiada de los datos concentración-tiempo (determinada a partir de la integración) será lineal. Se hace uso del método integral con mayor frecuencia cuando se conoce el orden de

reacción y se desea evaluar las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas y determinar la energía de activación.

En el método integral para análisis de datos de velocidad, se busca la función apropiada de la concentración que corresponde a una ley de velocidad específica que sea lineal respecto al tiempo.

Para la reacción



efectuada en un reactor por lotes de volumen constante, el balance de moles es

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

En el caso de una reacción de orden cero, $r_A = -K$, y la ley de velocidad y balance de moles combinados dan

$$\frac{dC_A}{dt} = -K$$

Integrando con $C_A = C_{A0}$ en $t = 0$, se tiene

$$C_A = C_{A0} - Kt$$

Una gráfica de la concentración de A en función del tiempo será lineal (fig. 3.2) con pendiente $(-K)$ para una reacción de orden cero efectuada en un reactor por lotes de volumen constante.

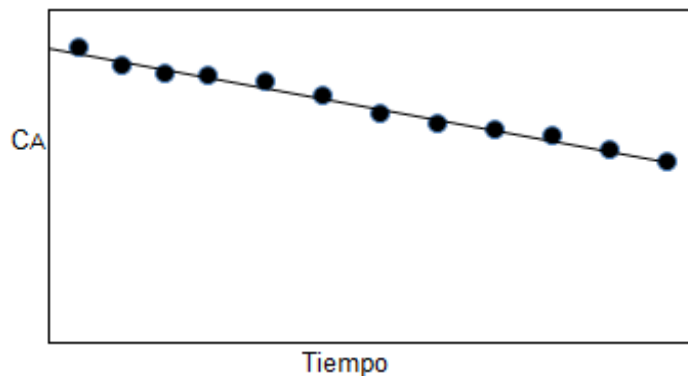


Fig. 3.2 Reacción de orden cero

Si la reacción es de primer orden (fig. 3.3), la integración del balance de moles y la ley de velocidad combinados

$$-\frac{dC_A}{dt} = K C_A$$

con el límite $C_A = C_{A0}$ en $t = 0$ da

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = Kt$$

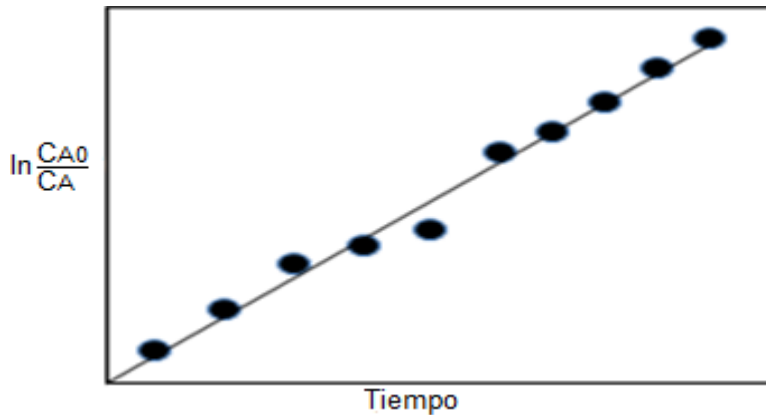


Fig. 3.3 Reacción de primer orden

Así, puede verse que la pendiente de una gráfica de $[\ln(C_{A0} / C_A)]$ en función del tiempo es lineal, con pendiente K .

Si la reacción es de segundo orden (fig. 3.4), entonces

$$-\frac{dC_A}{dt} = K C_A^2$$

La integración con el límite $C_A = C_{A0}$ en $t = 0$ da

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = Kt$$

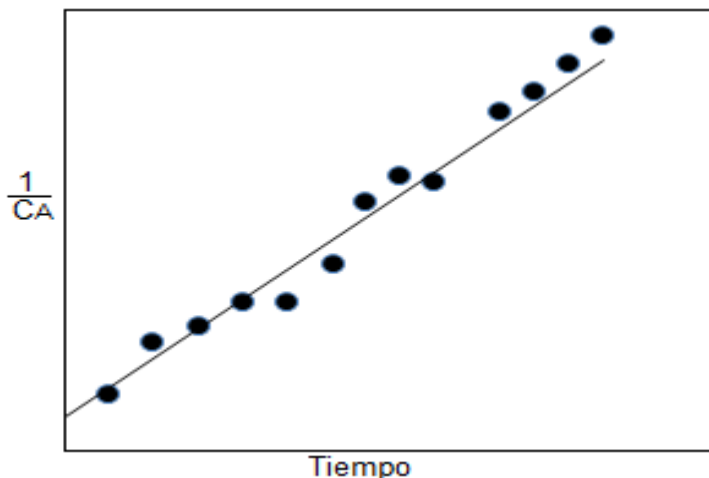


Fig. 3.4 Reacción de segundo orden

Puede verse que para una reacción de segundo orden, una gráfica de $1/C_A$ en función del tiempo debe ser lineal con pendiente K .

En las tres figuras que se acaban de analizar, puede verse que al graficar la función apropiada de la concentración contra el tiempo, las gráficas son lineales, y se concluye que las reacciones son de orden cero, uno y dos respectivamente. Sin embargo, si las gráficas de datos de concentración contra tiempo no hubieran sido lineales, diríamos que el orden de reacción propuesta no concuerda con los datos. En este caso, puede proponerse un orden de reacción fraccionario.

3.3 MÉTODO DE VELOCIDADES INICIALES

El método diferencial de análisis de datos para determinar órdenes de reacción y constantes de velocidad de reacción es uno de los más fáciles de usar debido a que solo requiere un experimento. Sin embargo, otros efectos como la presencia de una reacción significativa en la dirección inversa, podría hacer ineficaz a ese método. En tales casos, se podría usar el método de velocidades iniciales para determinar el orden y la constante de velocidad de reacción. En este método, se efectúa una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales, C_{A0} , y se determina la velocidad de reacción inicial, $-r_{A0}$, para cada experimento. Se puede obtener la velocidad inicial diferenciando los datos y extrapolando hasta el tiempo

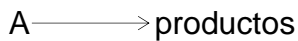
cero (Para obtener información más detallada sobre cómo usar este método, consultar Fogler, Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, 2001).

3.4 MÉTODO DE VIDAS MEDIAS

La vida media de una reacción, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que debe transcurrir para que la concentración del reactivo baje a la mitad de su valor inicial. Si se determina la vida media de una reacción en función de la concentración inicial, puede calcularse el orden y la constante de velocidad de reacción. Si en la reacción química intervienen dos reactivos, el experimentador deberá usar el método de exceso junto con el método de vidas medias para acomodar la ley de velocidad en la forma

$$-r_A = K C_A^a$$

Para la reacción irreversible



un balance de moles de la especie A en un sistema de reacción por lotes de volumen constante, da la siguiente expresión:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = K C_A^a$$

Integrando con la condición inicial $C_A = C_{A0}$ en $t = 0$, puede verse que

$$t = \frac{1}{K(a-1)} \left(\frac{1}{C_A^{a-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{a-1}} \right) \quad (3.3)$$

La vida media se define como el tiempo que la concentración tarda en bajar a la mitad de su valor inicial; es decir,

$$t = t_{1/2} \text{ cuando } C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

Si se sustituye C_A en la ecuación 3.3, se tiene

$$t_{1/2} = \frac{2^{a-1}-1}{K(a-1)} \left(\frac{1}{C_{A0}^{a-1}} \right) \quad (3.4)$$

Nada tiene de especial usar el tiempo que tarda la concentración en bajar a la mitad de su valor inicial. Podríamos haber usado igualmente el tiempo requerido para que la concentración baje a $\frac{1}{n}$ del valor inicial, en cuyo caso

$$t_{1/n} = \frac{n^{a-1}-1}{K(a-1)} \left(\frac{1}{C_{A0}^{a-1}} \right)$$

Para el método de vidas medias, si se obtiene el logaritmo natural de ambos miembros de la ecuación 3.4,

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{a-1}-1}{K(a-1)} + (1-a) \ln C_{A0}$$

puede verse que la pendiente de la gráfica de $t_{1/2}$ en función de $\ln C_{A0}$ es igual a 1 menos el orden de la reacción:

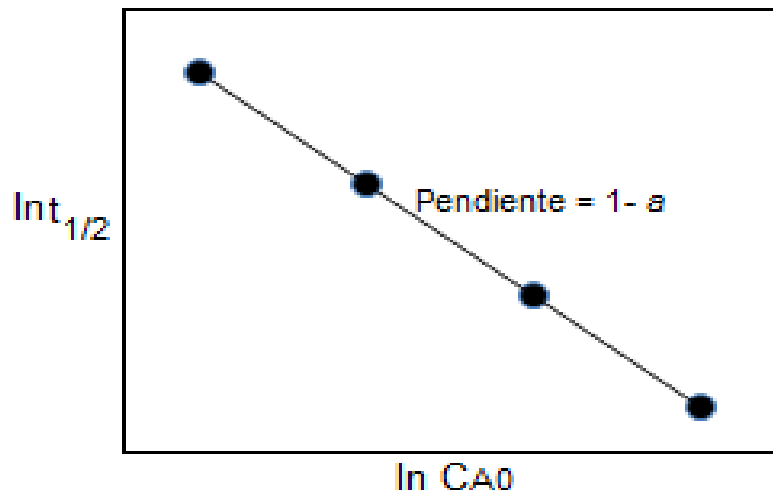


Fig. 3.5 Método de vidas medias

Reacomodando

$$a = 1 - \text{pendiente}$$

Para la gráfica que se muestra en la figura 3.5, la pendiente es -1:

$$a = 1 - (-1) = 2$$

La ley de velocidad correspondiente es: $-r_A = K C_A^2$

CAPÍTULO 4.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos antes mencionados, los experimentos se llevarán a cabo bajo las siguientes condiciones:

1. REACCIÓN QUÍMICA SIN COADYUVANTES
2. REACCIÓN QUÍMICA CON ESFERAS
3. REACCIÓN QUÍMICA CON CUERPOS DE NUCLEACIÓN PREVIAMENTE TRATADOS

Bajo cada condición se llevarán a cabo cinco reacciones químicas siguiendo el orden de flujo mostrado en la tabla 2.

Tabla 2. Flujos de operación del ozono

Núm. de reacción química	Flujo (ml/min)
1	200
2	300
3	400
4	500
5	600

La ecuación química balanceada entre el ozono y el sulfato de manganeso fue mostrada con anterioridad. Una medida de la espontaneidad de dicha reacción, además de la energía libre de Gibbs, es el potencial redox estándar por lo que fue calculado a partir de los datos de la tabla 1 para el ozono y el Mn arrojando un valor $E^{\circ} = 0.84V$, el cual indica según los criterios de espontaneidad (los mismos usados en la energía libre de Gibbs) que dicha reacción procederá de manera espontánea.

Los materiales, equipos y reactivos usados para llevar a cabo las reacciones químicas son mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Lista de materiales, equipos y reactivos usados en las reacciones del manganeso

Materiales	Equipos	Reactivos
2 mangueras de plástico	1 equipo de absorción atómica	MnSO_4
2 tapones horadados	1 equipo medidor de ORP y PH	O_3
1 pinza	1 generador de ozono	H_2SO_4
1 reactor de plástico de 500ml	1 medidor de flujo	HNO_3
1 soporte universal	1 equipo para agitación	Aire seco
1 cronometro		Acetileno
vidrios de reloj		
1 embudo		
1 micro pipeta		
1 distribuidor de gas		
1 jeringa de 5ml		
2 pinzas de tres dedos		
2 vasos de pp de 1000ml		
1 vaso de pp de 500 ml		
viales		
tubos de ensaye		
1 matraz aforado de 1000ml		
2 probetas de 500 ml		
gradillas		
Esferas de plástico (3 mm de diámetro aprox.) necesarias		

PROCEDIMIENTO

Preparar ácido sulfúrico 1M necesario para cada reacción.

Preparar ácido nítrico al 5% necesario para cada reacción.

4.1 REACCIÓN QUÍMICA SIN COADYUVANTES

- Pesar 5.5370 g de sulfato de manganeso
- Medir 300 ml de ácido nítrico.
- Verter el sulfato de manganeso junto con el ácido sulfúrico en un vaso de precipitado y agitar hasta que la sal se diluya completamente.
- Preparar el reactor, esto es, acondicionarlo para llevar a cabo la reacción (colocar el distribuidor, tapones horadados y el agitador)
- Verter la solución ácido sulfúrico-manganeso al reactor con la ayuda de un embudo.
- Agitar la solución contenida en el reactor a 300 rpm, medir tanto el potencial redox como el pH y tomar 2 ml de muestra antes de iniciar la reacción.
- Abrir la válvula del tanque de oxígeno para dejar fluir gas hacia el convertidor de ozono y luego al reactor. Para medir el flujo del gas se utiliza un medidor de flujo digital, este flujo es constante durante el tiempo de reacción.
- Al contacto del ozono con la solución, tomar una muestra (en $t = 0$) y medir tanto el potencial como el pH.
- Durante la primera hora medir tanto el potencial como el pH cada 10 minutos, después de este tiempo, tomar las lecturas cada 20 min hasta finalizar la reacción.
- Durante la primera hora tomar una muestra cada 15 minutos, después de este tiempo tomar la muestra cada 20 minutos hasta finalizar la reacción.
- La reacción se detiene una vez transcurrido 5 horas.

4.2 REACCIÓN QUÍMICA CON ESFERAS

- Pesar 21.0 g de esferas de plástico de 3 mm de diámetro aprox. (previamente secadas en la estufa a 50 °C durante 20 minutos)
- Pesar 5.5370 g de sulfato de manganeso
- Medir 300 ml de ácido nítrico.
- Verter el sulfato de manganeso junto con el ácido sulfúrico en un vaso de precipitado y agitar hasta que la sal se diluya completamente.
- Preparar el reactor, esto es, acondicionarlo para llevar a cabo la reacción (colocar el distribuidor, tapones horadados y el agitador)
- Verter la solución ácido sulfúrico-manganeso al reactor con la ayuda de un embudo.
- Agregar las esferas de plástico al reactor.
- Agitar la solución contenida en el reactor a 300 rpm, medir tanto el potencial como el pH y tomar 2 ml de muestra antes de iniciar la reacción.
- Abrir la válvula del tanque de oxígeno para dejar fluir gas hacia el convertidor de ozono y luego al reactor. Para medir el flujo del gas se utiliza un medidor de flujo digital, este flujo es constante durante el tiempo de reacción.
- Al contacto del Ozono con la solución, tomar una muestra (en $t = 0$) y medir tanto el potencial como el pH.
- Durante la primera hora medir tanto el potencial como el pH cada 10 minutos, después de este tiempo tomar las lecturas cada 20 min hasta finalizar la reacción.
- Durante la primera hora, tomar una muestra cada 15 minutos, después de este tiempo tomar la muestra cada 20 minutos hasta finalizar la reacción.
- La reacción se detiene una vez transcurrido 5 horas.
- Una vez terminada la reacción, secar nuevamente las esferas en la estufa durante 2 horas a 50 °C.

4.3 REACCIÓN QUÍMICA CON CUERPOS DE NUCLEACIÓN PREVIAMENTE TRATADOS

- Pesar las esferas con depósito de Mn^{4+} (previamente secadas)
- Pesar 5.5370 g de sulfato de manganeso
- Medir 300 ml de ácido nítrico.
- Verter el sulfato de manganeso junto con el ácido sulfúrico en un vaso de precipitado y agitar hasta que la sal se diluya completamente. Medir tanto el potencial como el pH y tomar una muestra de 2 ml antes de verterlos al reactor.
- Preparar el reactor, esto es, acondicionarlo para llevar a cabo la reacción (colocar el distribuidor, tapones horadados y el agitador)
- Agregar las esferas de plástico al reactor.
- Verter la solución ácido sulfúrico-manganeso al reactor con la ayuda de un embudo y agitar a 300 rpm.
- Abrir la válvula del tanque de oxígeno para dejar fluir gas hacia el convertidor de ozono y luego al reactor. Para medir el flujo del gas se utiliza un medidor de flujo digital, este flujo es constante durante el tiempo de reacción.
- Al contacto del Ozono con la solución, tomar una muestra (en $t = 0$) y medir tanto el potencial como el pH.
- Durante la primera hora medir tanto el potencial como el pH cada 10 minutos, después de este tiempo tomar las lecturas cada 20 min hasta finalizar la reacción.
- Durante la primera hora, tomar una muestra cada 15 minutos, después de este tiempo tomar la muestra cada 20 minutos hasta finalizar la reacción.
- La reacción se detiene una vez transcurrido 5 horas.
- Una vez terminada la reacción, secar nuevamente las esferas en la estufa durante 2 horas a 50 °C y pesarlas para conocer su peso final.

4.4 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS CON CONTENIDO DE Mn^{4+}

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante la técnica de **espectroscopia de absorción atómica**, la cual consiste en vaporizar las muestras a temperaturas muy altas y las concentraciones de los átomos se determinan midiendo la absorción en sus longitudes de onda características (para mayor información, consultar Harris "ANÁLISIS QUIMICO CUANTITATIVO", 1992).

Para este análisis, se preparan:

Ácido nítrico al 5% como blanco de calibración, soluciones con 10, 20, 40 Y 60 ppm de Mn^{2+} como patrón estándar y 15 ml de cada una de las muestras problema (diluido con 14.9 ml de ácido nítrico)

Procedimiento de operación

- Encender el equipo de absorción atómica computarizada
- Colocar el quemador adecuado a dicho equipo
- Abrir las válvulas del oxidante (aire seco) y combustible (acetileno)
- Colocar la lámpara de cátodo hueco en el lugar indicado y encenderla
- Especificar en el equipo una longitud de onda igual a 403.1 nm, las unidades de concentración que se deseen obtener y el tiempo necesario que el mismo necesite para leer una muestra
- Introducir por el tubo capilar del equipo el blanco de calibración durante 5 segundos
- Construir la curva de calibración. Para ello, se introduce por el tubo capilar en primer lugar el patrón estándar de 10, luego 20, 40 y finalmente 60 ppm.
- Una vez hecho lo anterior, se introduce por el tubo capilar del equipo la primera muestra problema cuya lectura se muestra en la pantalla de la computadora. Se procede de la misma manera con la segunda muestra y así sucesivamente hasta la muestra n.

CAPITULO 5.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS DE LOS DATOS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON EL MÉTODO INTEGRAL

De los métodos vistos en el capítulo 3, los métodos de velocidades iniciales y vida media no son útiles debido a que las reacciones no cumplen con las características que estos exigen para poder ser utilizados. El método diferencial es útil, pero es muy sensible a cambios y pueden presentarse problemas en el momento de diferenciar los datos, lo que puede ocasionar errores tanto en el valor del orden como la constante de velocidad de reacción. El método integral a diferencia del método diferencial tiene la ventaja de suponer un valor para el orden de la reacción lo que provoca que el error solo recaiga en la constante de velocidad de reacción. El método integral es más preciso, por lo que se decidió hacer uso del mismo.

Se propusieron cinco diferentes órdenes de reacción de los cuales uno de ellos será el que modelé la cinética de las reacciones aquí llevadas a cabo y, a continuación son analizados.

5.1.1 Reacción irreversible de orden cero

A continuación se muestran los resultados gráficos, obtenidos a partir de datos experimentales a diferentes flujos de operación suponiendo un orden de reacción cero.

a) Resultados gráficos de las reacciones sin coadyuvantes

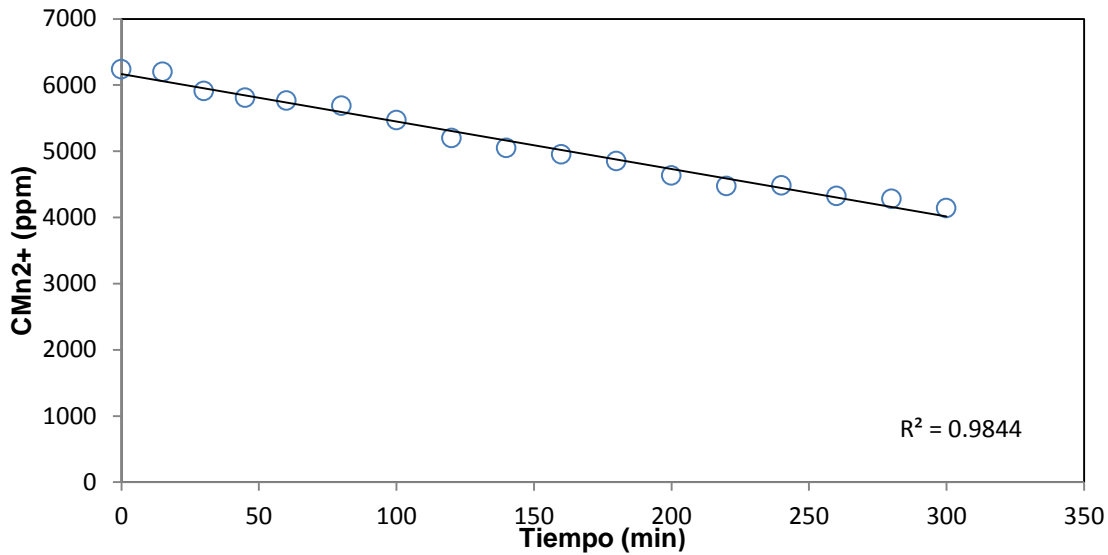


Fig. 5.1 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

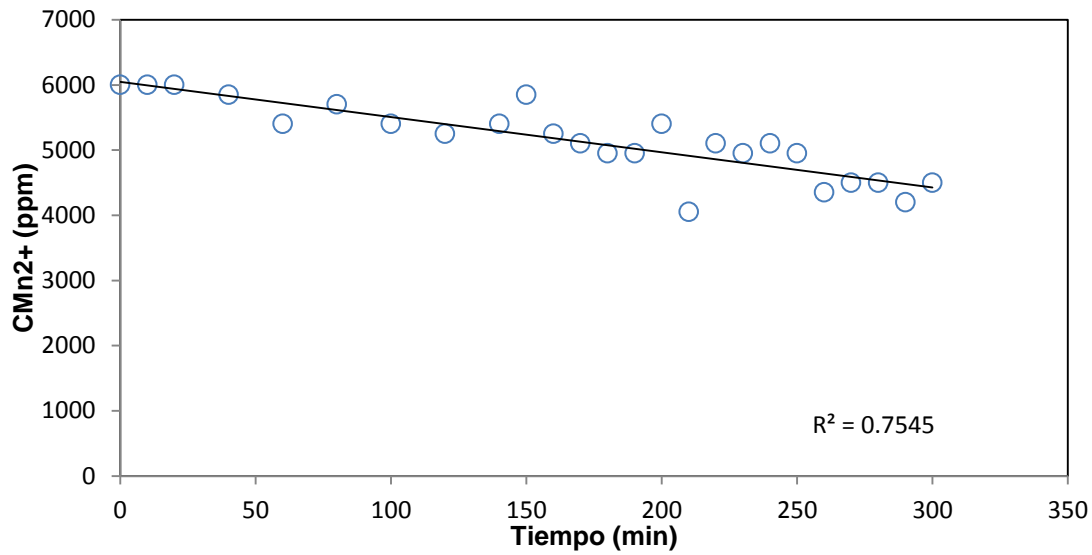


Fig. 5.2 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

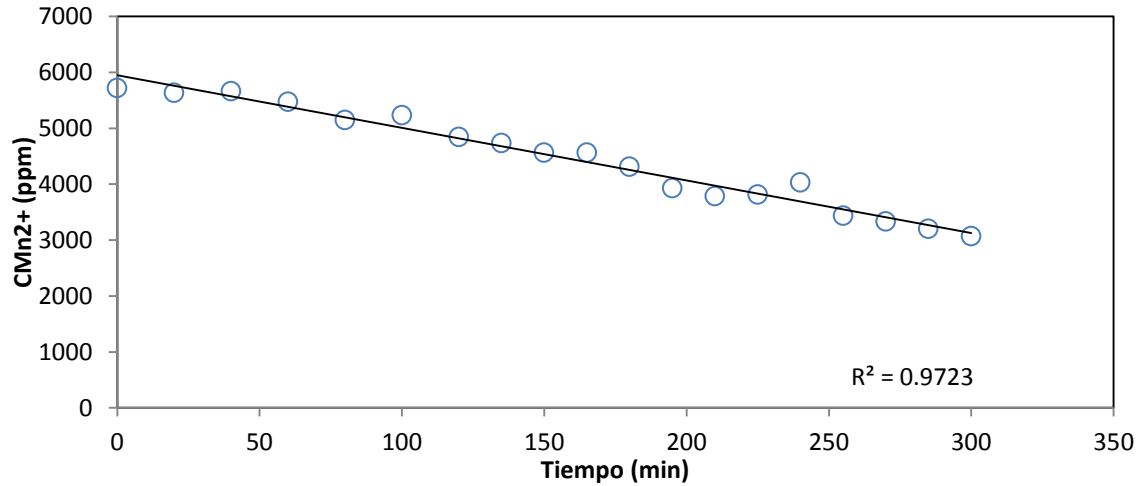


Fig. 5.3 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

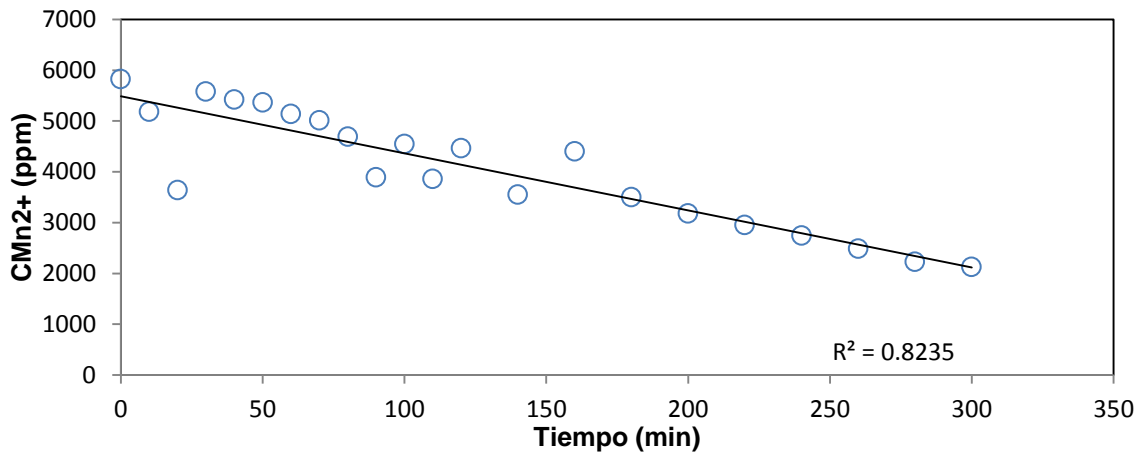


Fig. 5.4 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

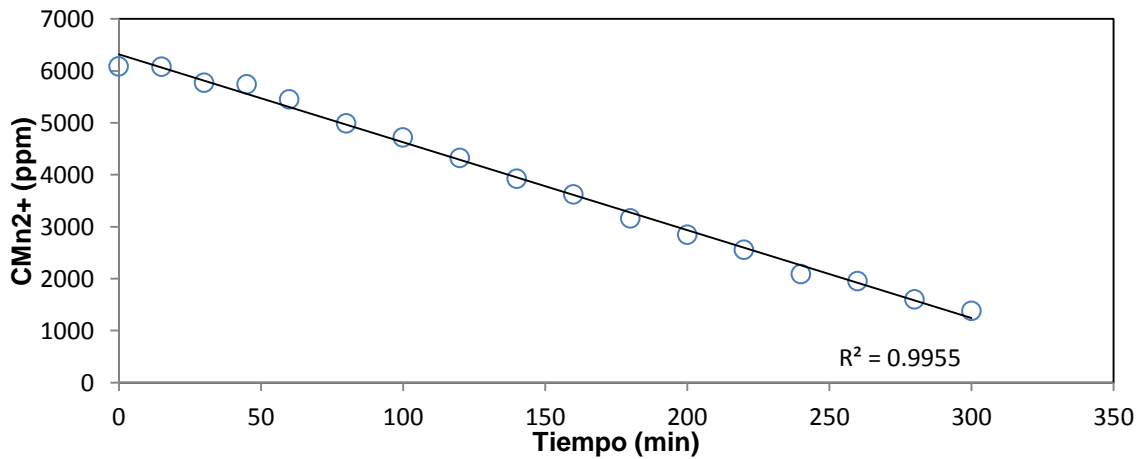


Fig. 5.5 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

b) Resultados gráficos de las reacciones con esferas

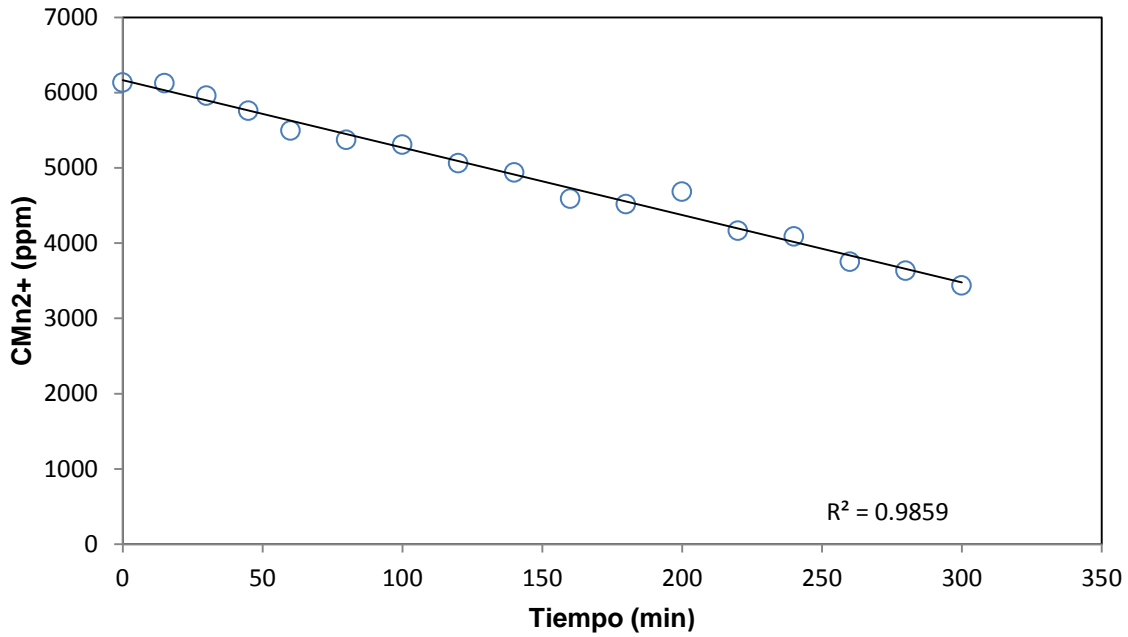


Fig. 5.6 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

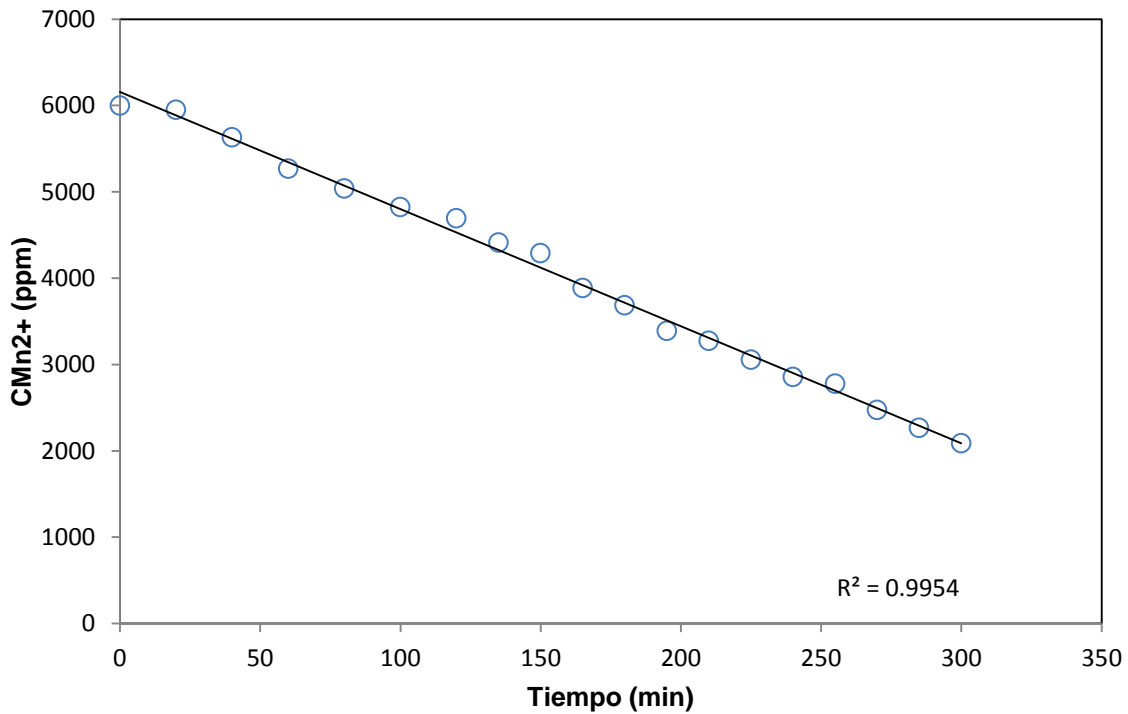


Fig. 5.7 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

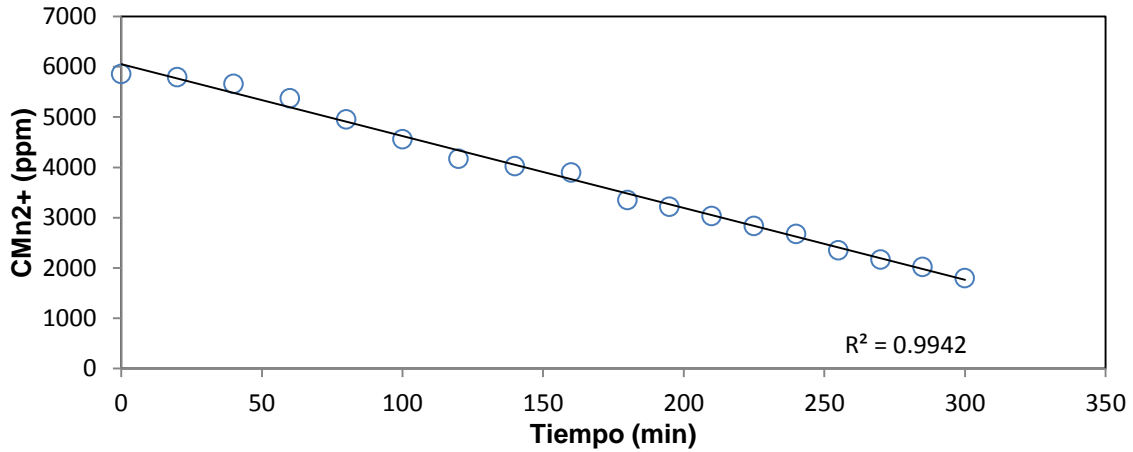


Fig. 5.8 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

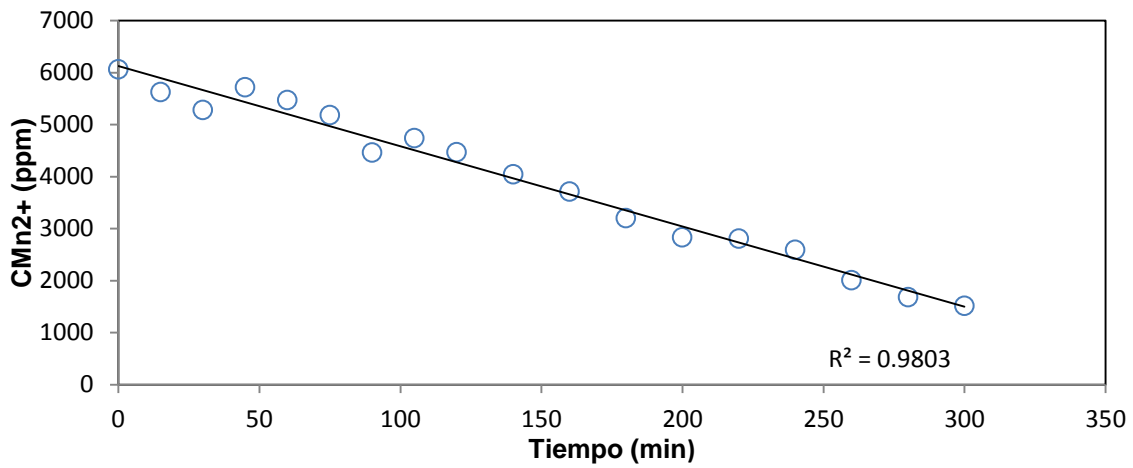


Fig. 5.9 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

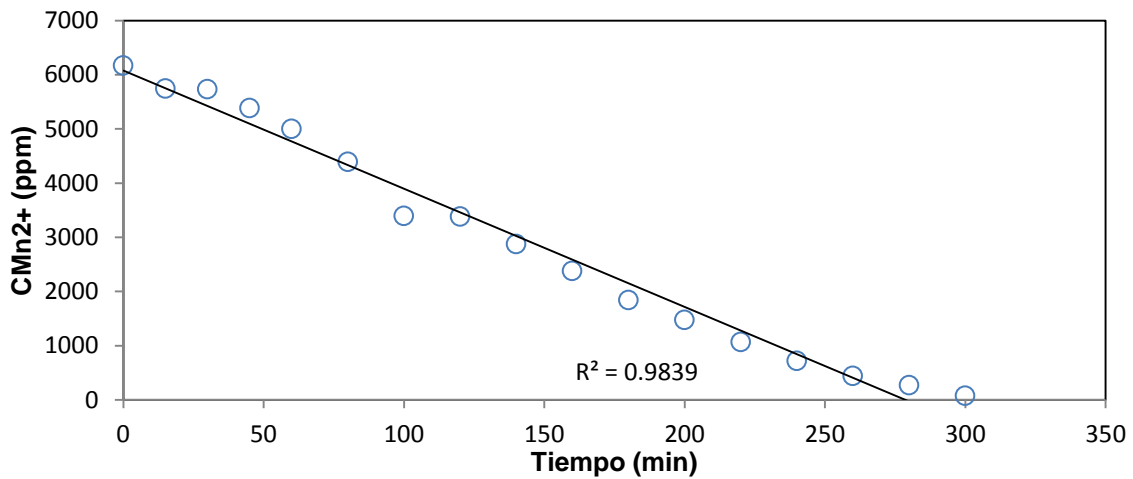


Fig. 5.10 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

c) Resultados gráficos de las reacciones con cuerpos de nucleación previamente tratados

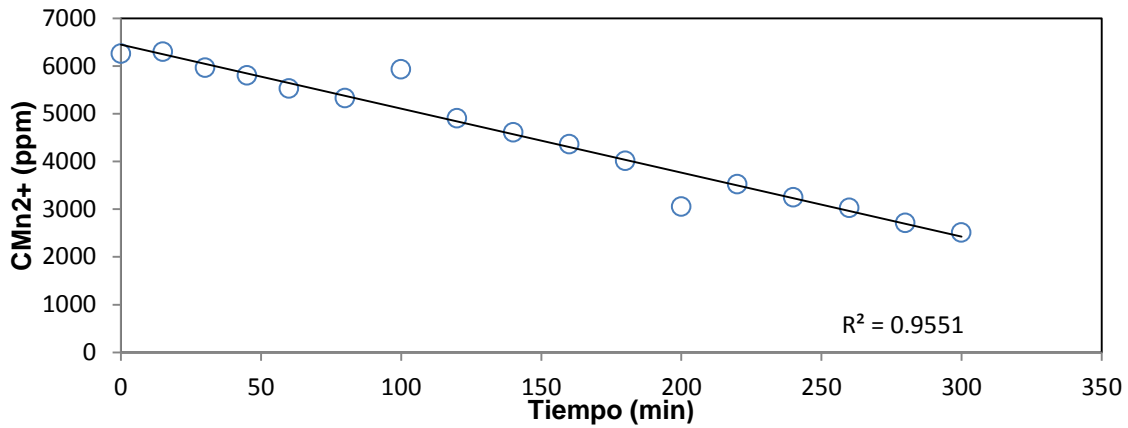


Fig. 5.11 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min

○ Datos experimentales

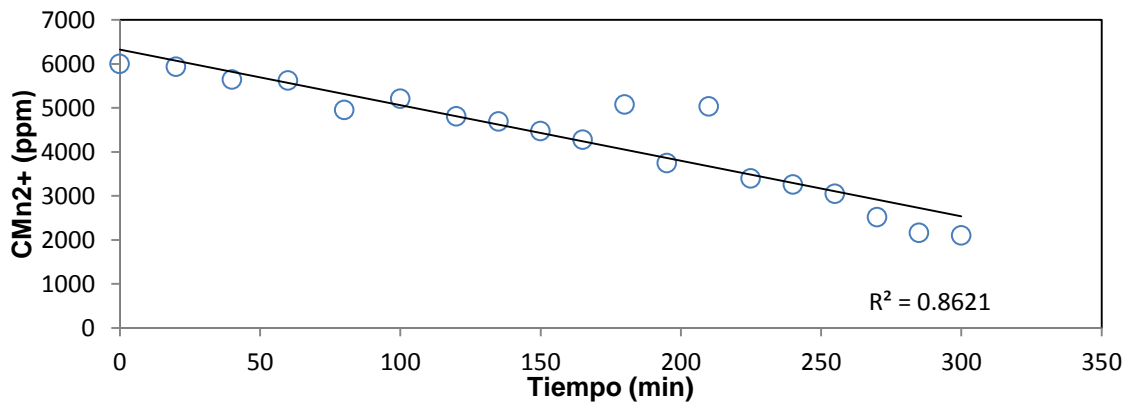


Fig. 5.12 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min

○ Datos experimentales

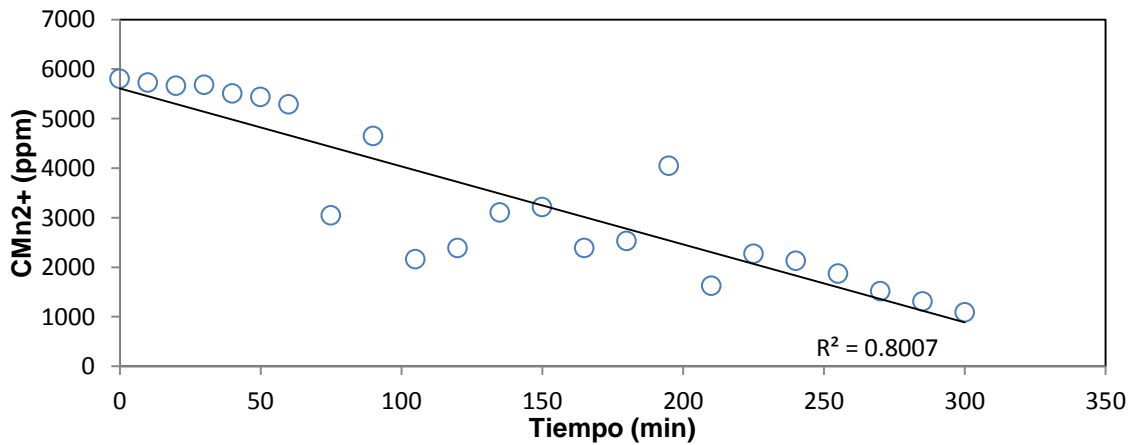


Fig. 5.13 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min

○ Datos experimentales

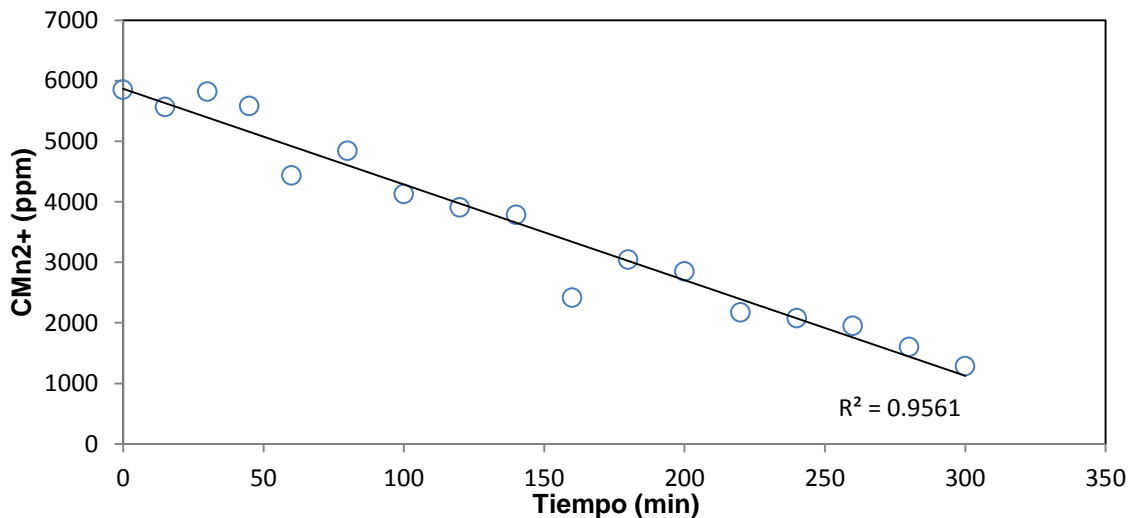


Fig. 5.14 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min

○ Datos experimentales

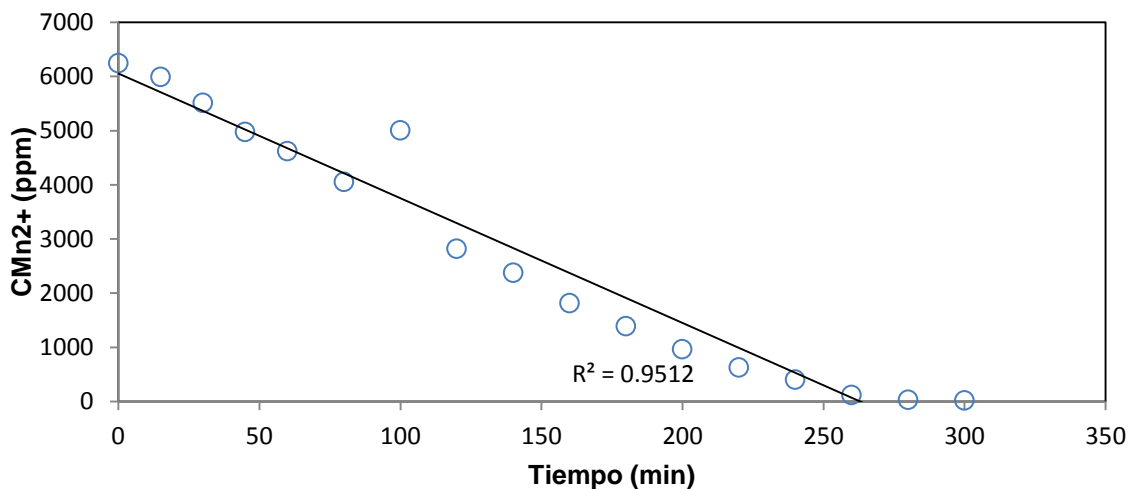


Fig. 5.15 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min

○ Datos experimentales

En las figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15 puede observarse el comportamiento del Mn^{2+} con respecto al tiempo a los diferentes flujos de operación. En cada figura puede observarse un excelente comportamiento del manganeso conforme transcurre el tiempo, pero para una reacción de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de los reactivos y, en las reacciones aquí llevadas a cabo, la concentración es el factor más importante a considerar en la búsqueda de una ecuación de velocidad. Por lo tanto, este orden de reacción se descarta.

5.1.2 Reacción irreversible de orden $\frac{1}{2}$

A continuación se muestran los resultados gráficos, obtenidos a partir de datos experimentales a diferentes flujos de operación suponiendo un orden de reacción $\frac{1}{2}$.

a) Resultados gráficos de las reacciones sin coadyuvantes

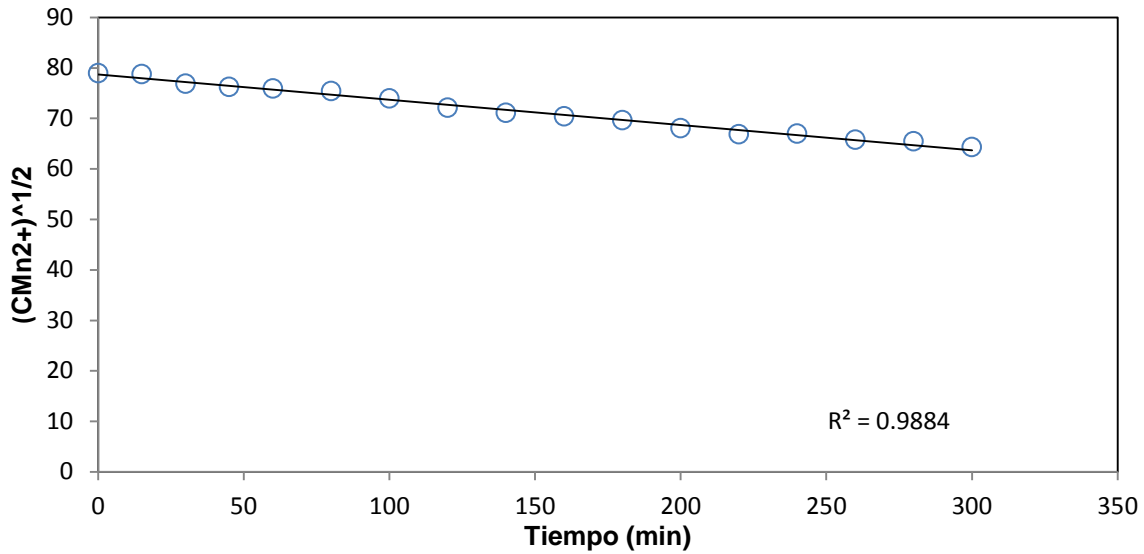


Fig. 5.16 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
 ○ Datos experimentales

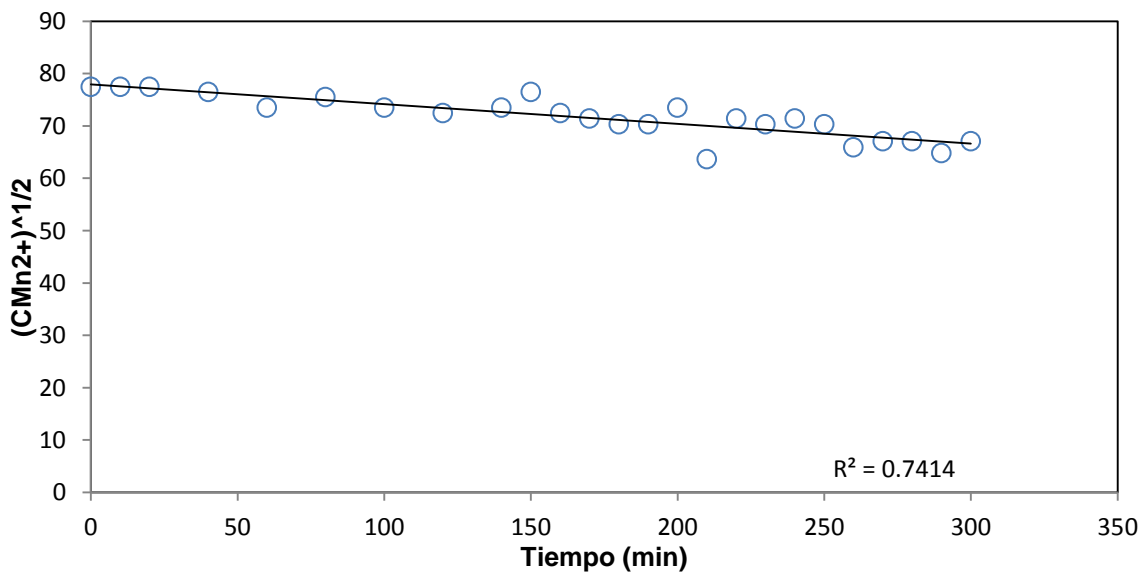


Fig. 5.17 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
 ○ Datos experimentales

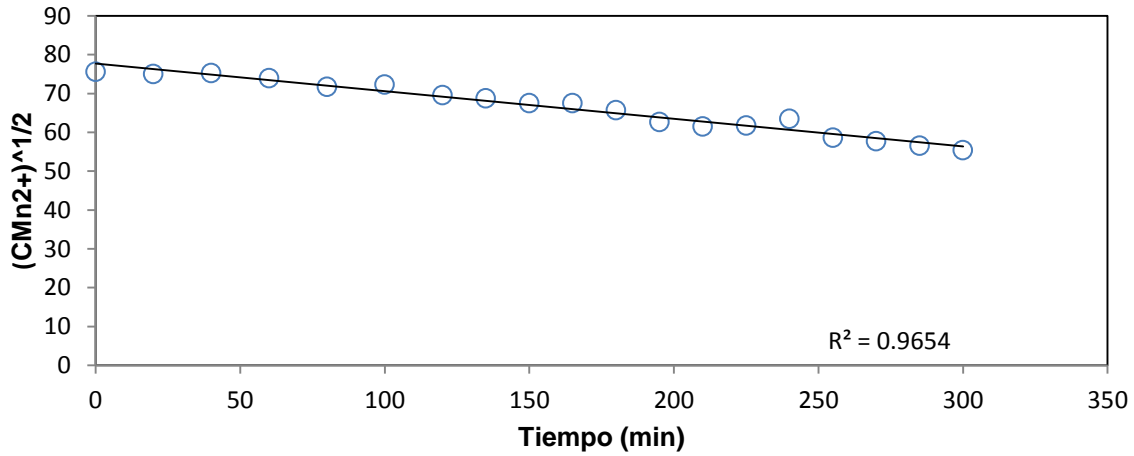


Fig. 5.18 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min

○ Datos experimentales

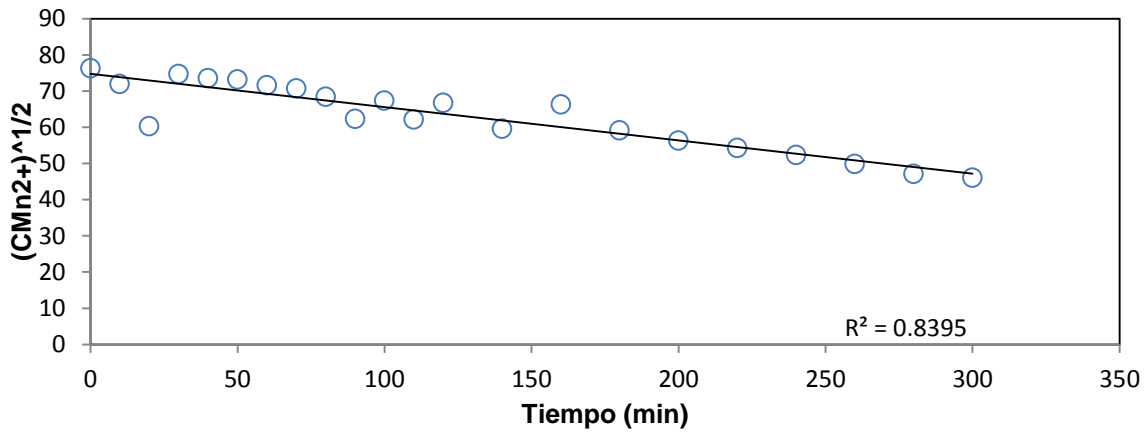


Fig. 5.19 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min

○ Datos experimentales

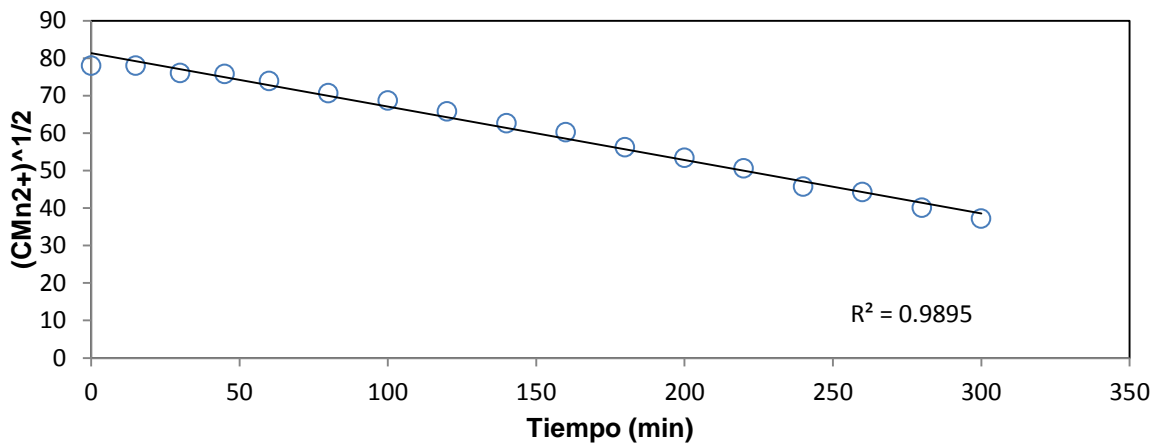


Fig. 5.20 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min

○ Datos experimentales

b) Resultados gráficos de las reacciones con esferas

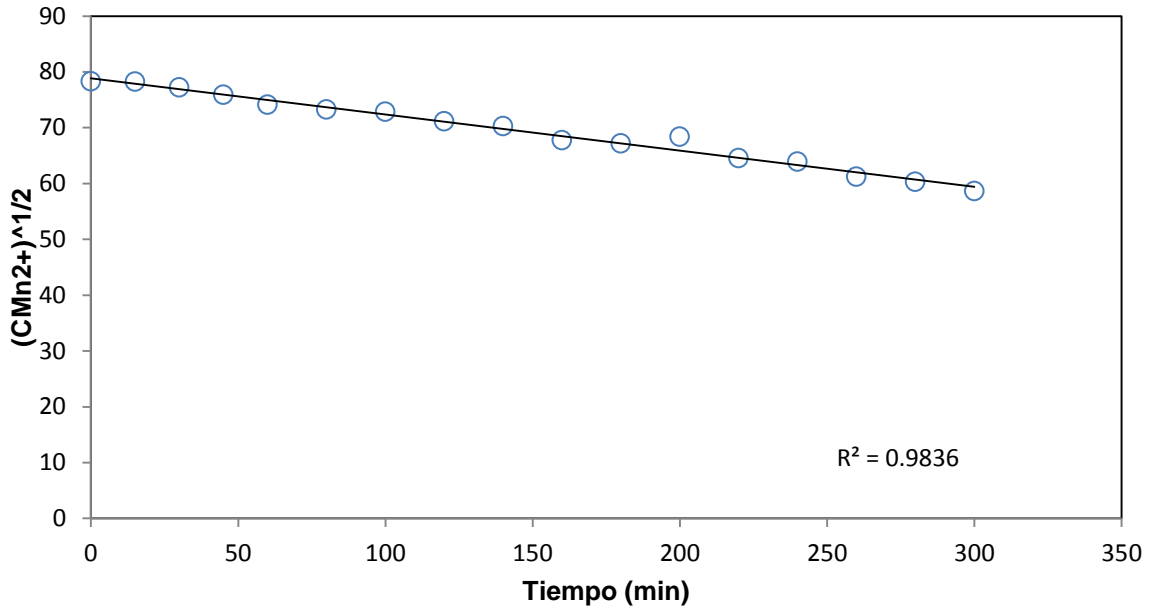


Fig. 5.21 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

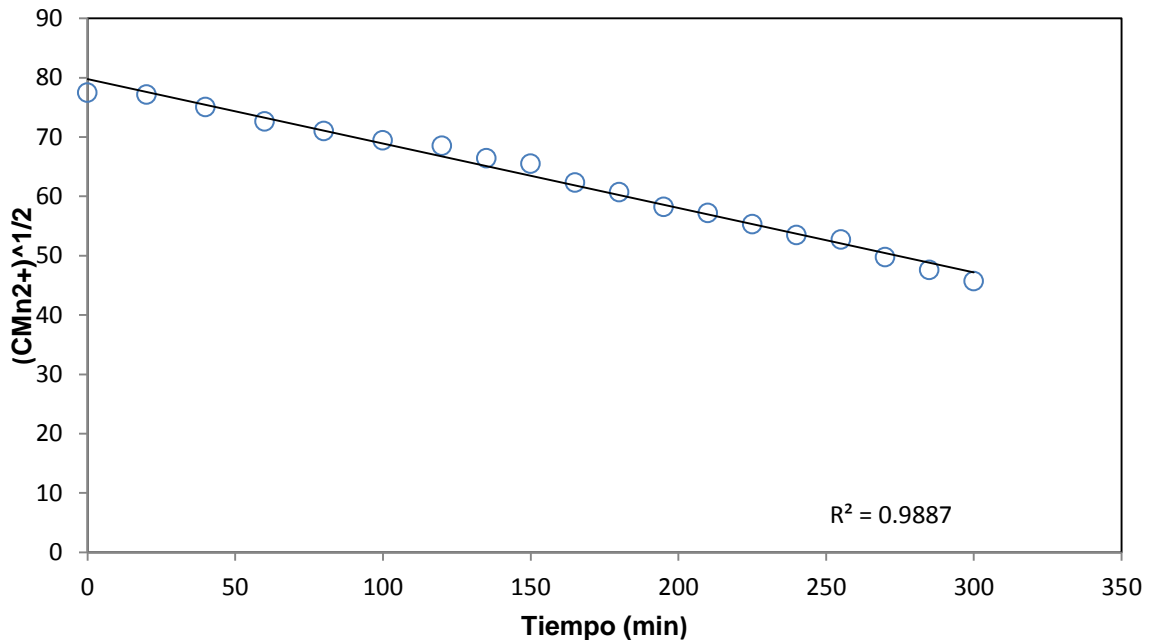


Fig. 5.22 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

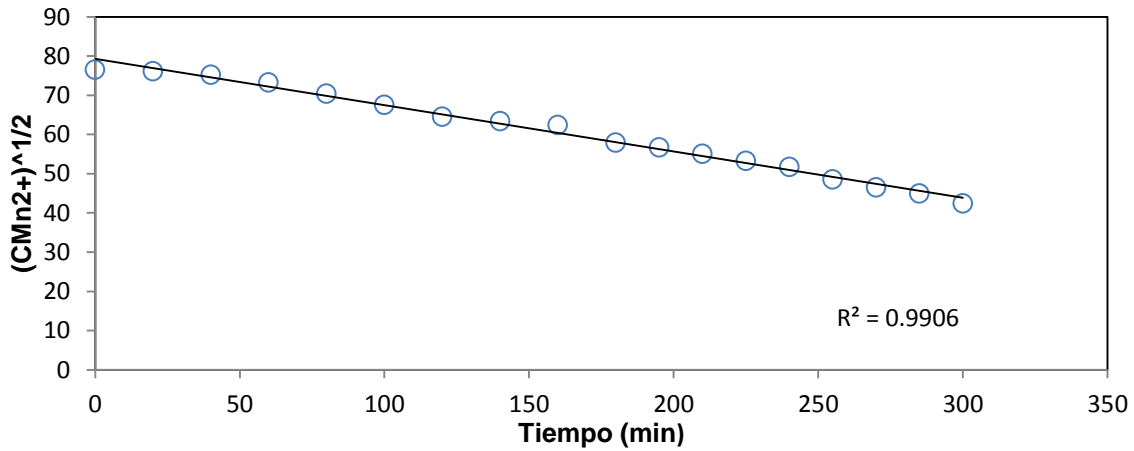


Fig. 5.23 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

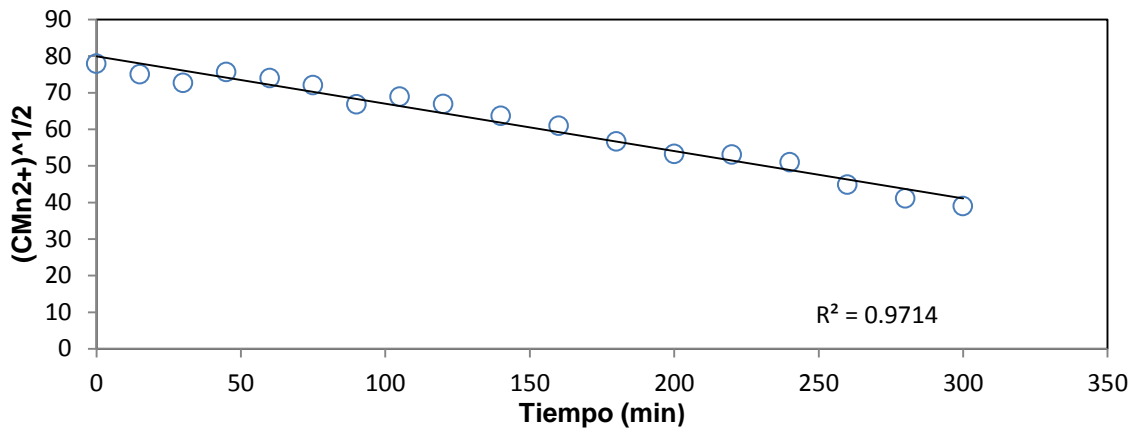


Fig. 5.24 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

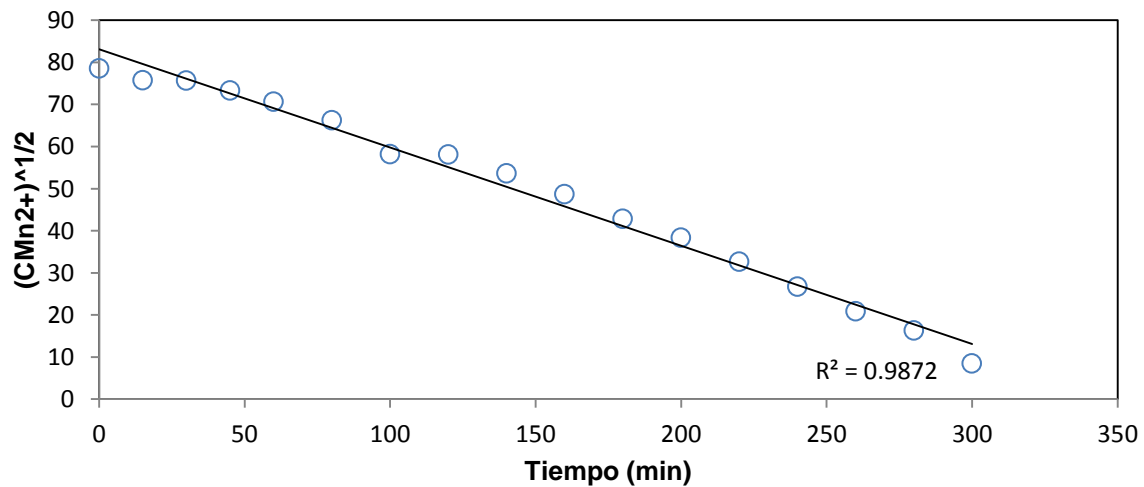


Fig. 5.25 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

c) Resultados gráficos de las reacciones con cuerpos de nucleación previamente tratados

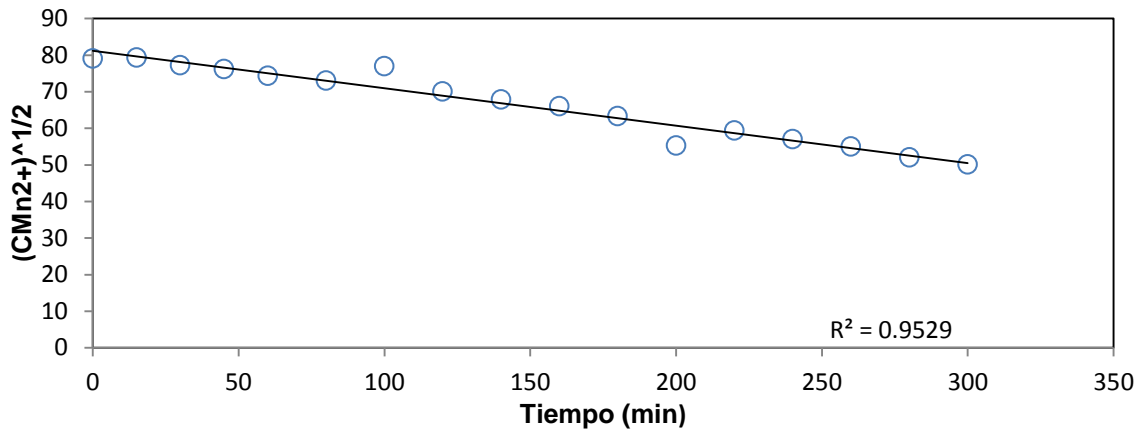


Fig. 5.26 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
 ○ Datos experimentales

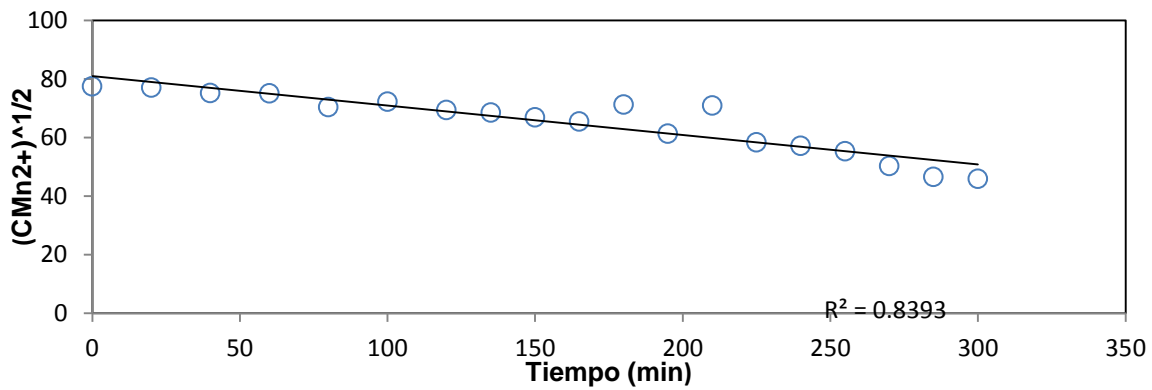


Fig. 5.27 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
 ○ Datos experimentales

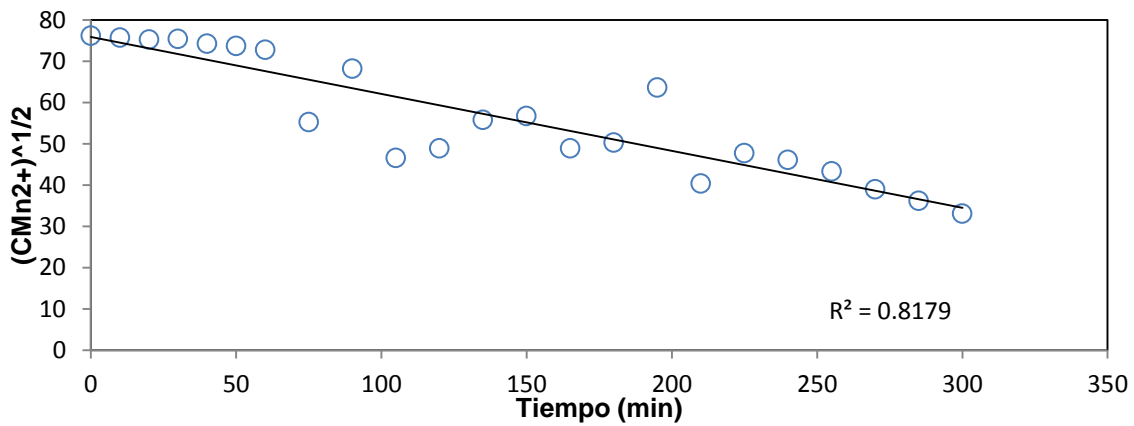


Fig. 5.28 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
 ○ Datos experimentales

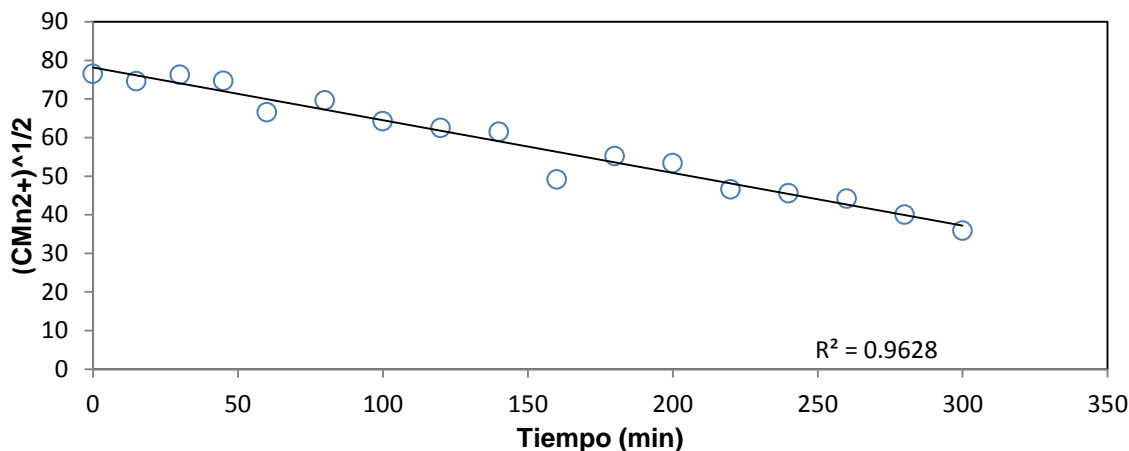


Fig. 5.29 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min

○ Datos experimentales

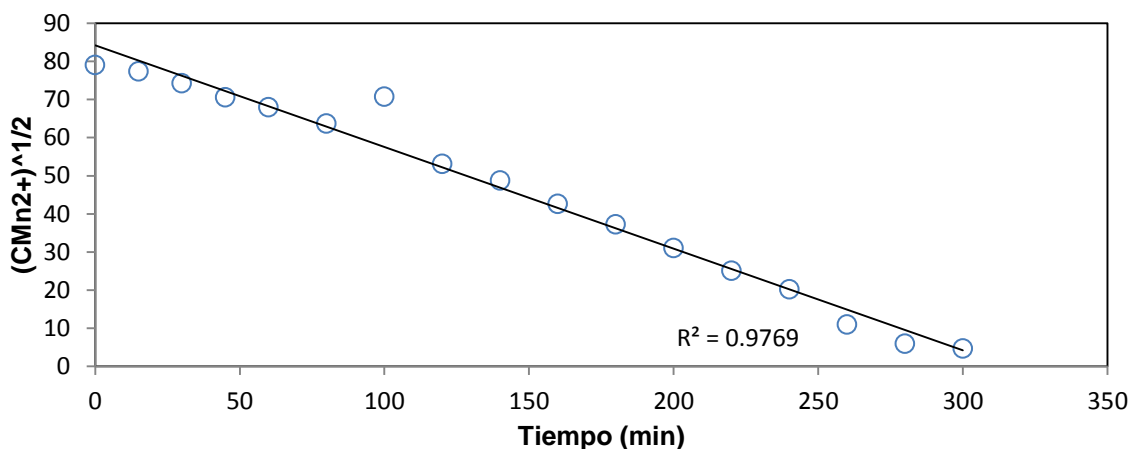


Fig. 5.30 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min

○ Datos experimentales

Como puede observarse en las figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, 5.28, 5.29 y 5.30, el comportamiento del manganeso con respecto al tiempo es excelente (incluso tiene un mejor comportamiento que el orden uno, el cual se analiza más adelante), pero este orden se descarta debido a la complejidad que ello conlleva. Lo anterior hace necesario ver la reacción como catalítica y, por tanto, plantear una serie de mecanismos de reacción (en este trabajo no se realizaron) que nos lleven al establecimiento de la cinética de reacción adecuada. Además, el tipo de reacciones aquí llevadas a cabo indican que el valor de la constante de velocidad de reacción es de pseudoprimer orden y, por tanto, el orden $1/2$ no es adecuado.

5.1.3 Reacción irreversible de orden uno

A continuación se muestran los resultados gráficos, obtenidos a partir de datos experimentales a diferentes flujos de operación suponiendo un orden de reacción uno.

a) Resultados gráficos de las reacciones sin coadyuvantes

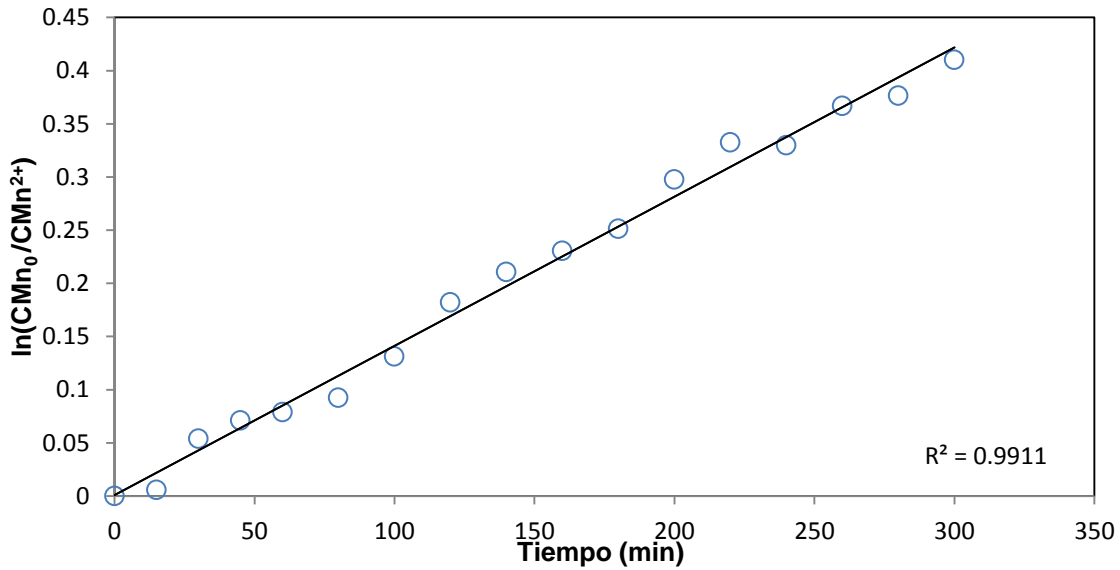


Fig. 5.31 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
 ○ Datos experimentales

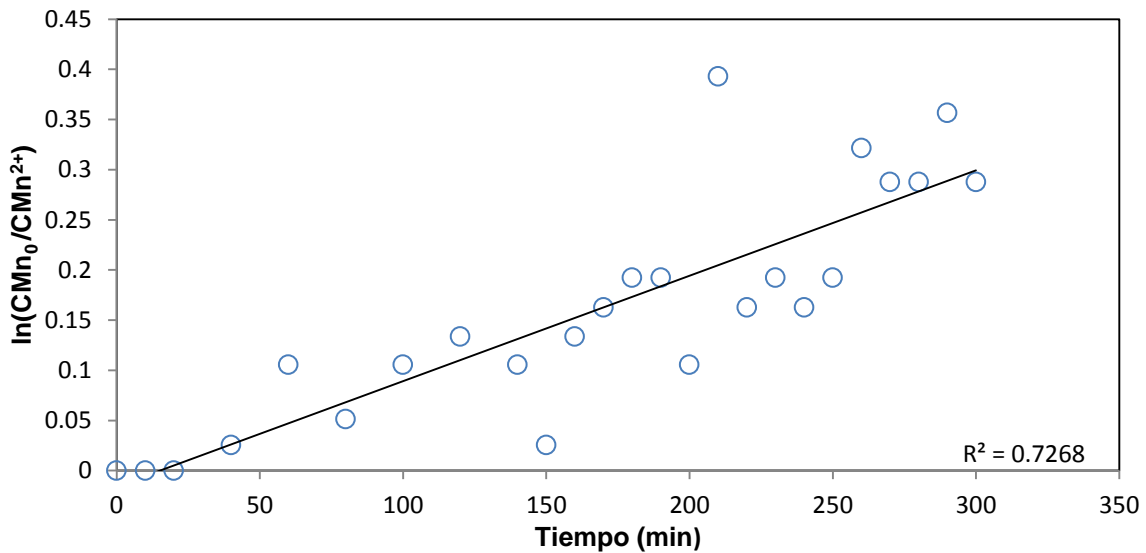


Fig. 5.32 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
 ○ Datos experimentales

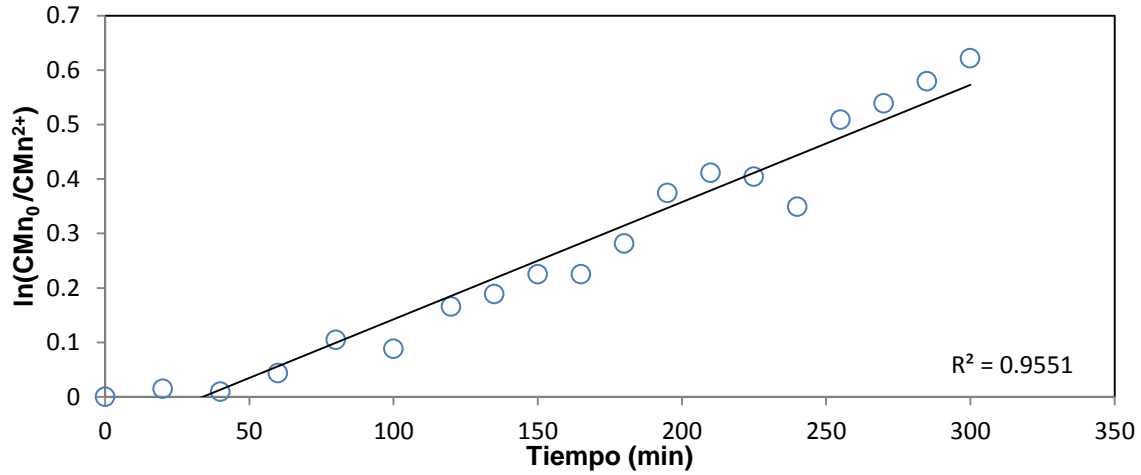


Fig. 5.33 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

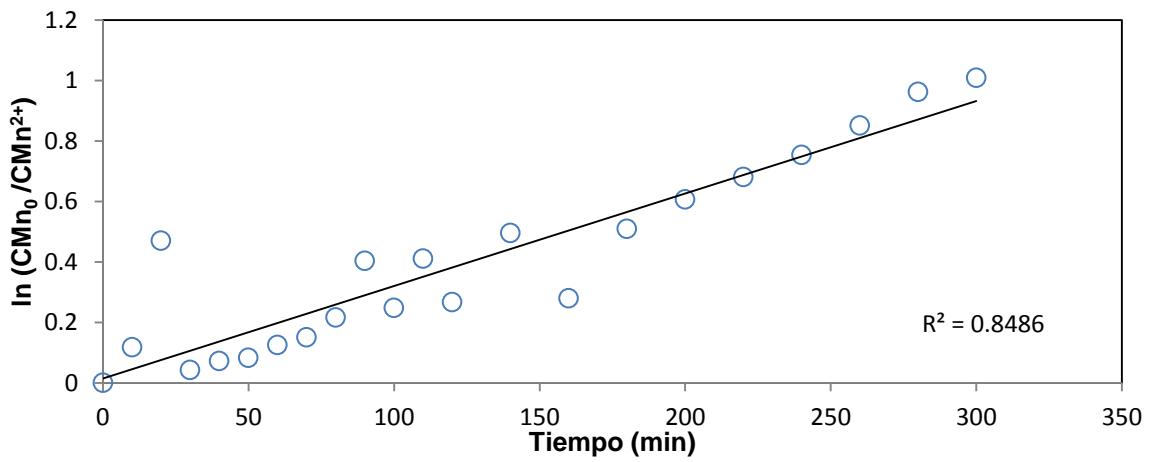


Fig. 5.34 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

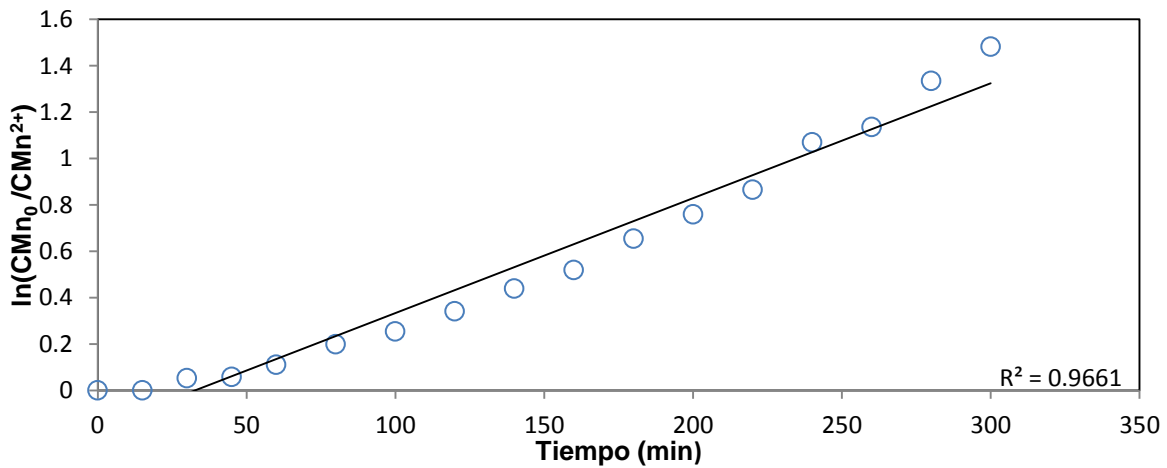


Fig. 5.35 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

b) Resultados gráficos de las reacciones con esferas

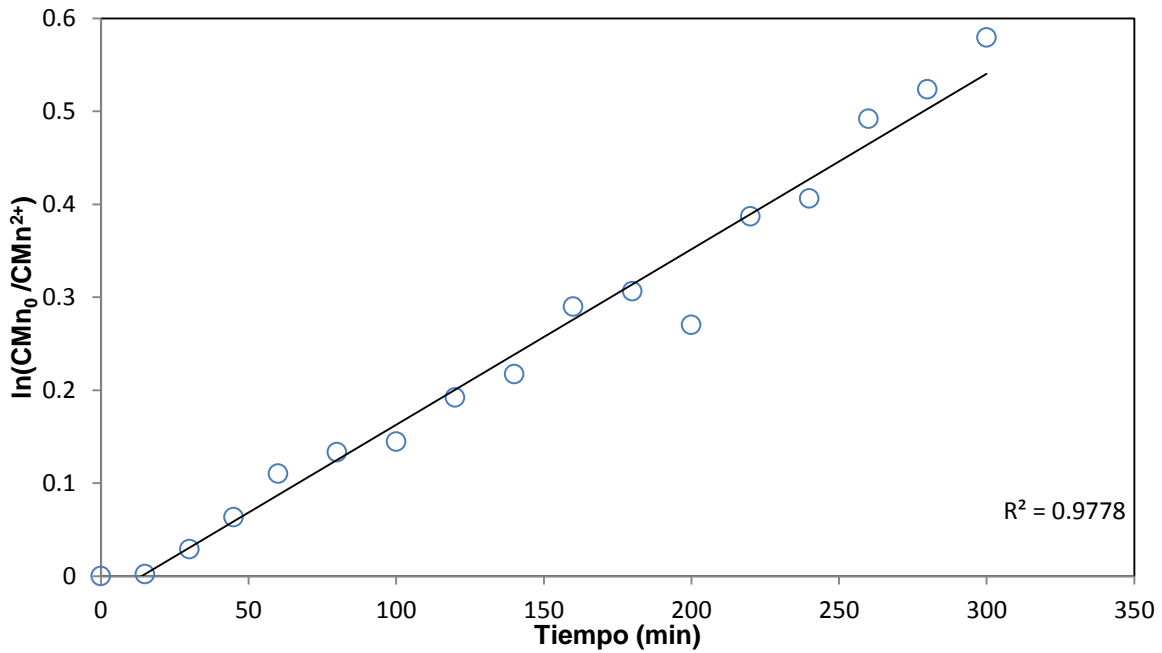


Fig. 5.36 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min

○ Datos experimentales

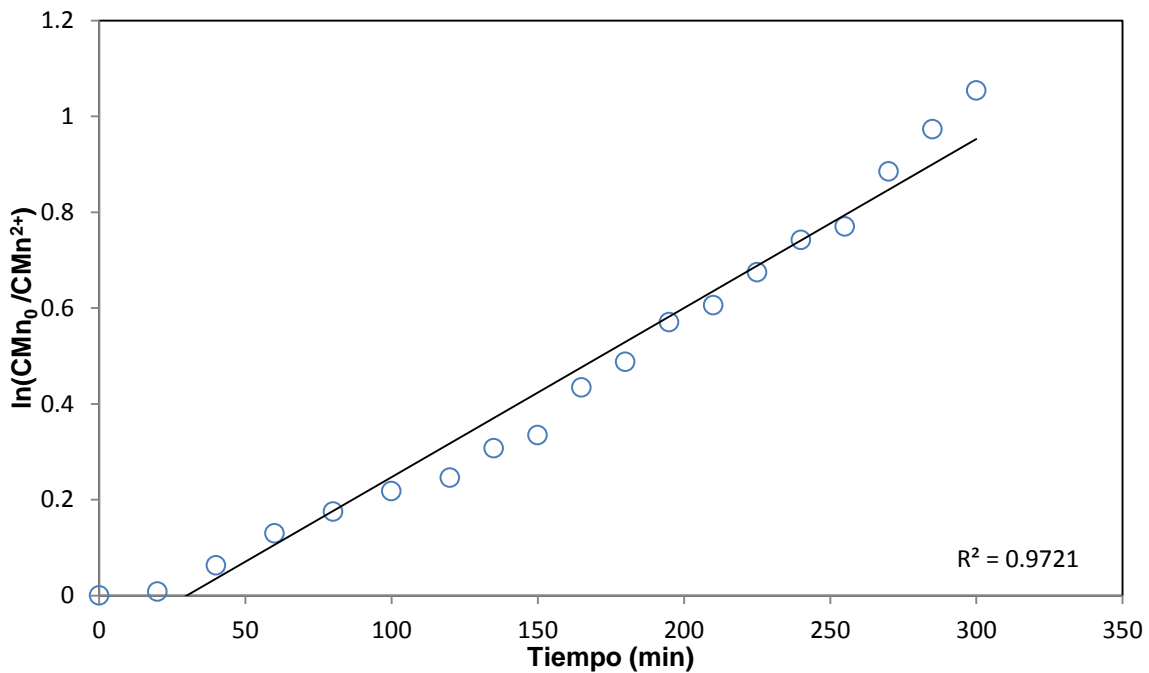


Fig. 5.37 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min

○ Datos experimentales

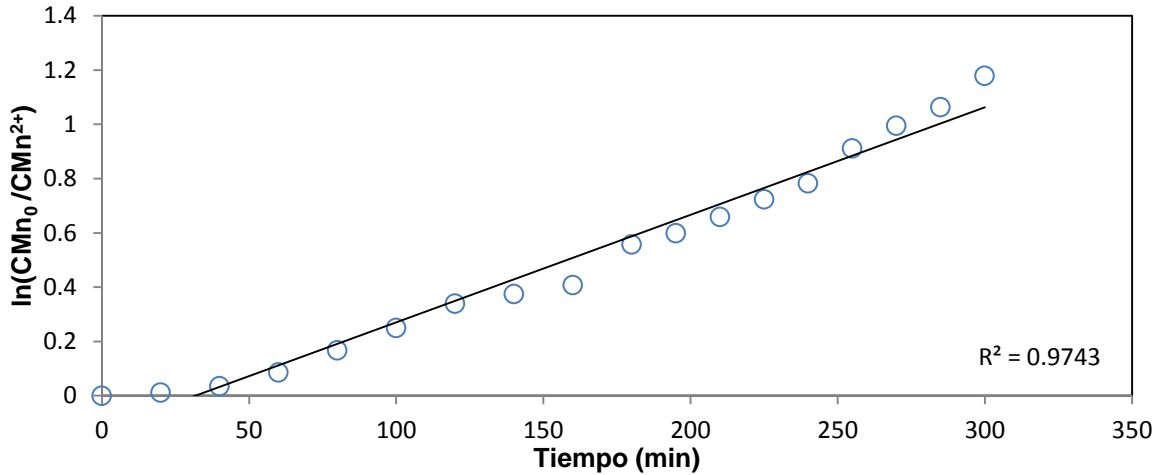


Fig. 5.38 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min

○ Datos experimentales

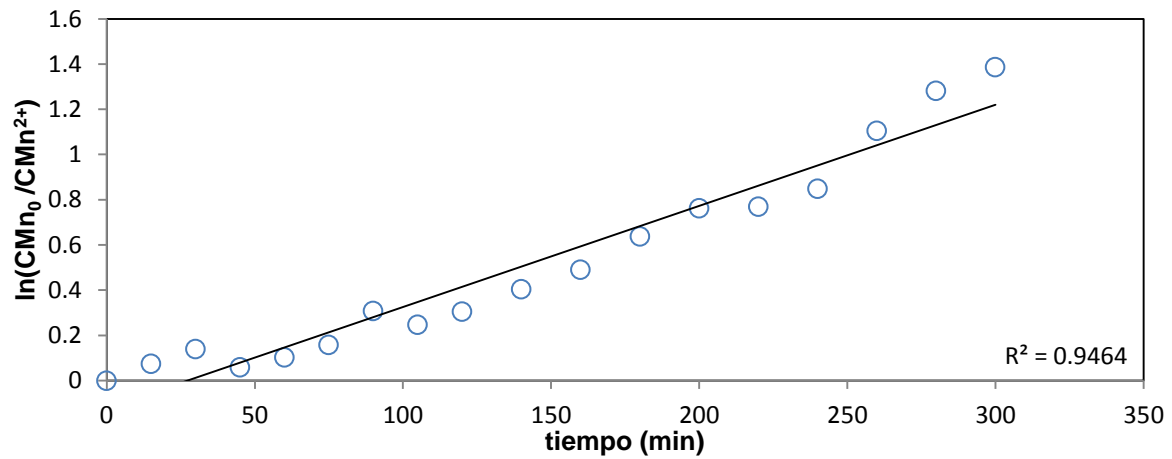


Fig. 5.39 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min

○ Datos experimentales

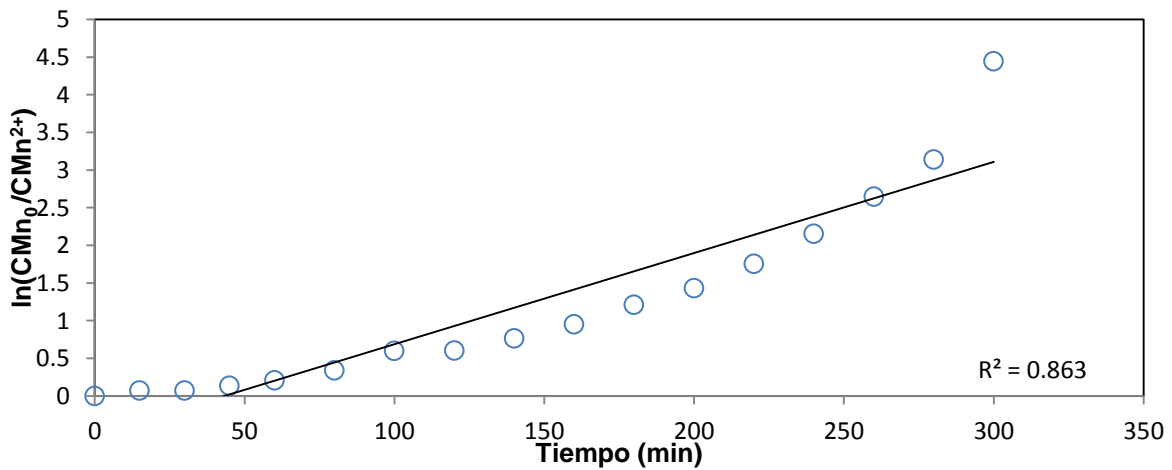


Fig. 5.40 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min

○ Datos experimentales

c) Resultados gráficos de las reacciones con cuerpos de nucleación previamente tratados

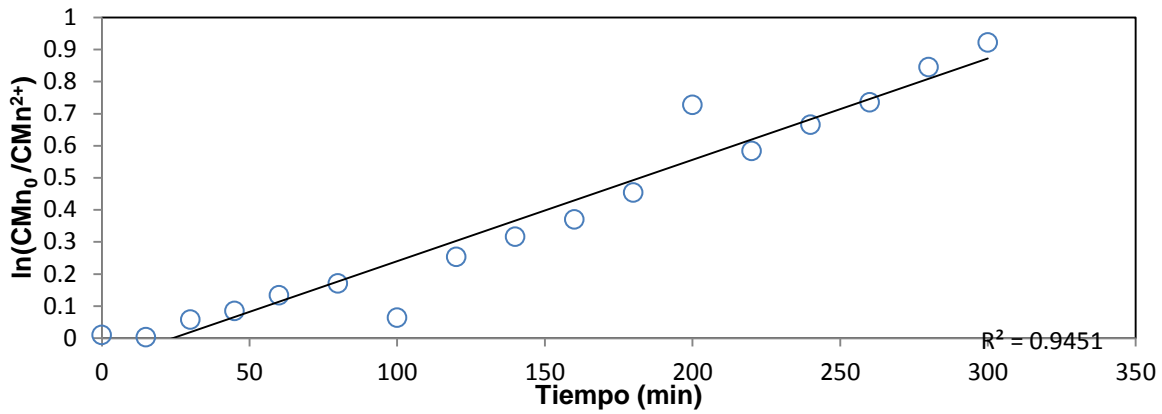


Fig. 5.41 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
 ○ Datos experimentales

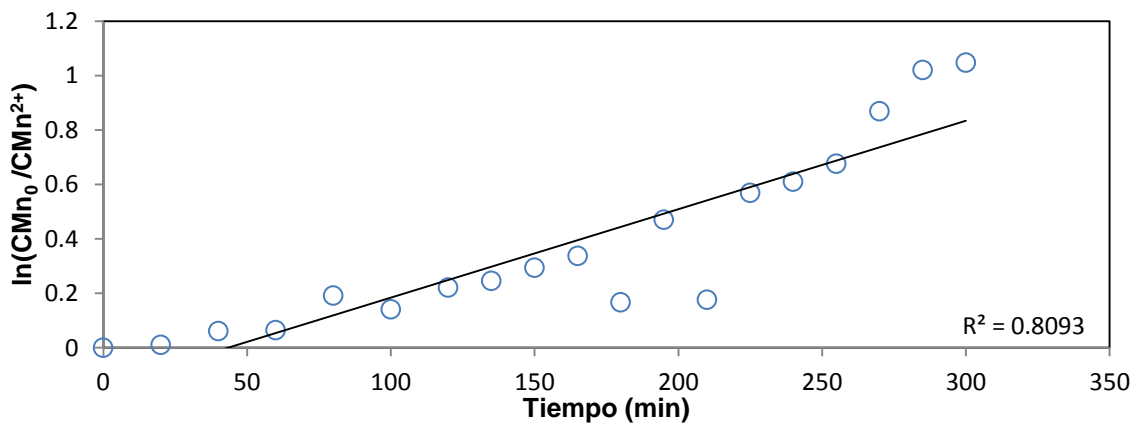


Fig. 5.42 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
 ○ Datos experimentales

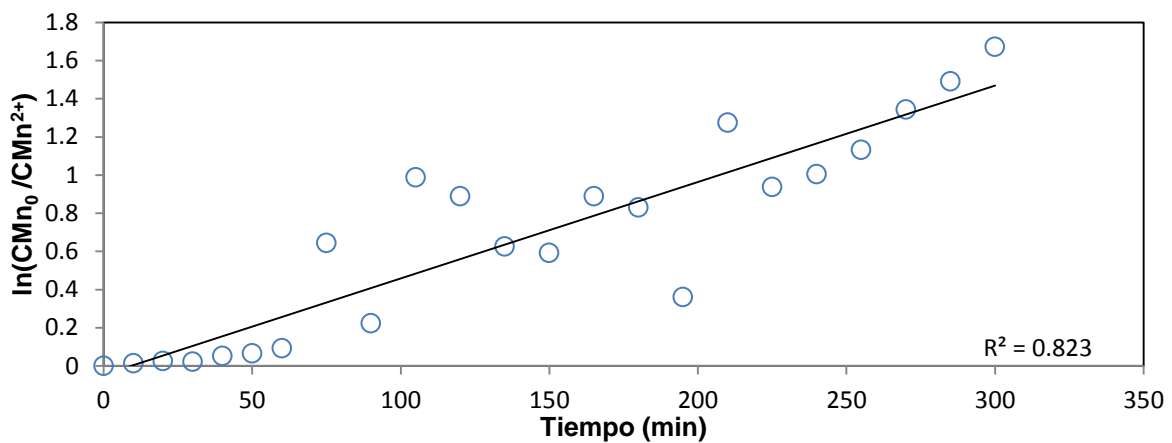


Fig. 5.43 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
 ○ Datos experimentales

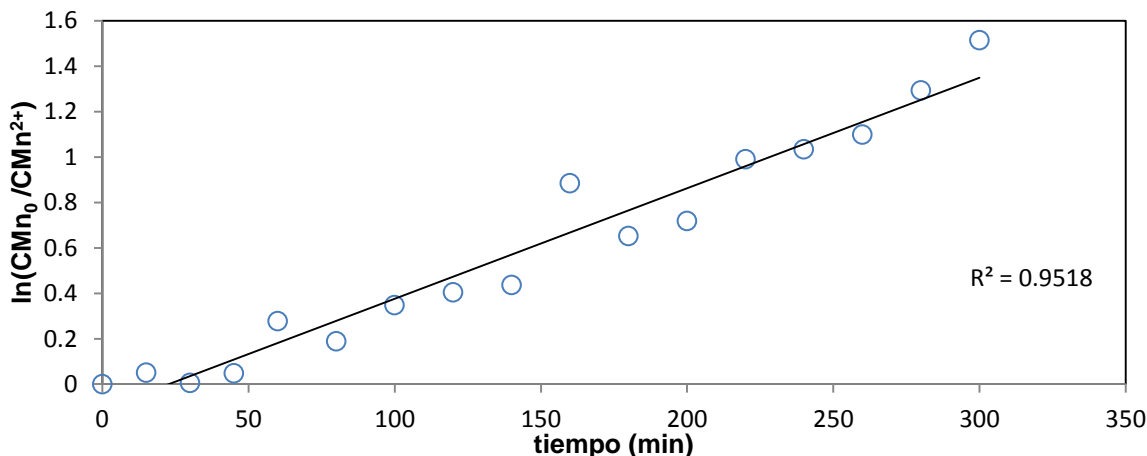


Fig. 5.44 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min

○ Datos experimentales

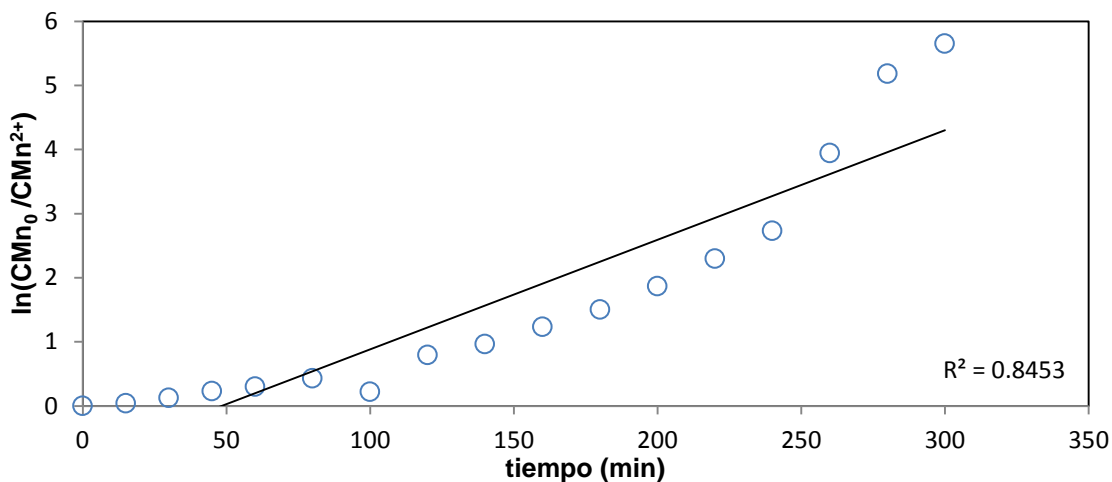


Fig. 5.45 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min

○ Datos experimentales

En las figuras 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37, 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43, 5.44 y 5.45 puede observarse el comportamiento de Mn^{2+} con respecto al tiempo. En dichas gráficas puede verse que hay una mayor dispersión en los datos a comparación de aquellas gráficas elaboradas con una orden de reacción menor. A pesar de ello, se elige este orden de reacción debido a que la mayoría de las reacciones del ozono con un compuesto B (uno de los dos en exceso), experimentalmente se ha encontrado que son modelados con un orden de reacción uno.

5.1.4 Reacción irreversible de orden dos

A continuación se muestran los resultados gráficos, obtenidos a partir de datos experimentales a diferentes flujos de operación suponiendo un orden de reacción dos.

a) Resultados gráficos de las reacciones sin coadyuvantes

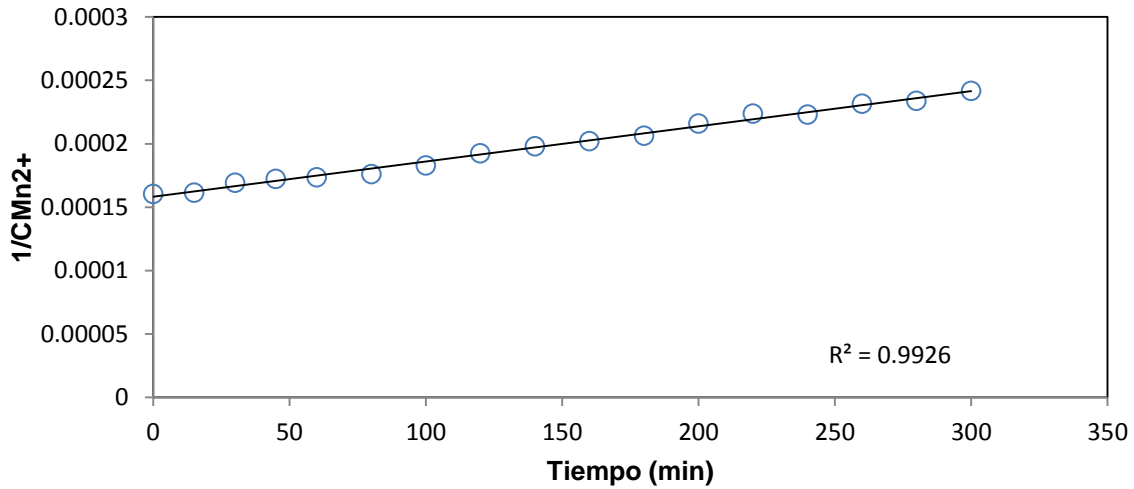


Fig. 5.46 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min

○ Datos experimentales

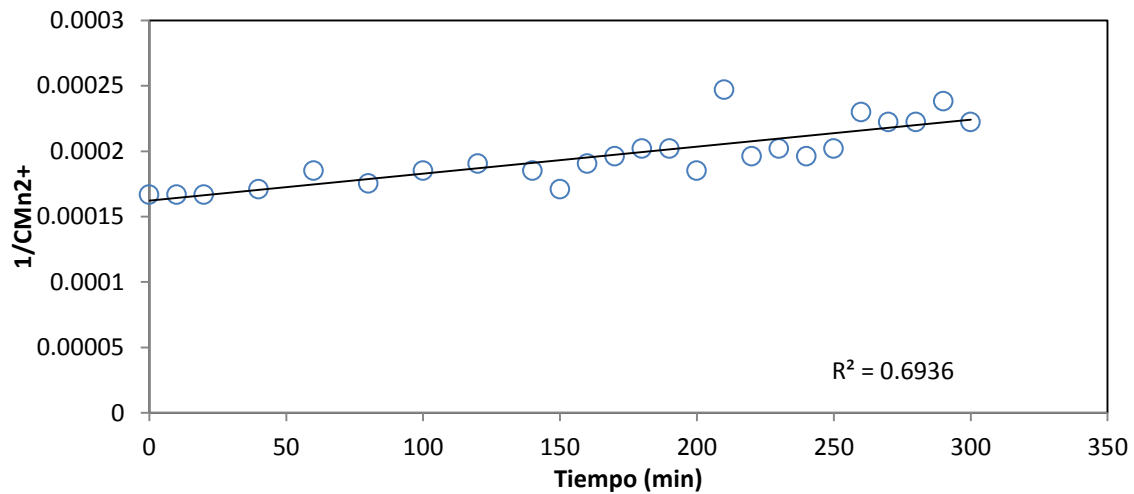


Fig. 5.47 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min

○ Datos experimentales

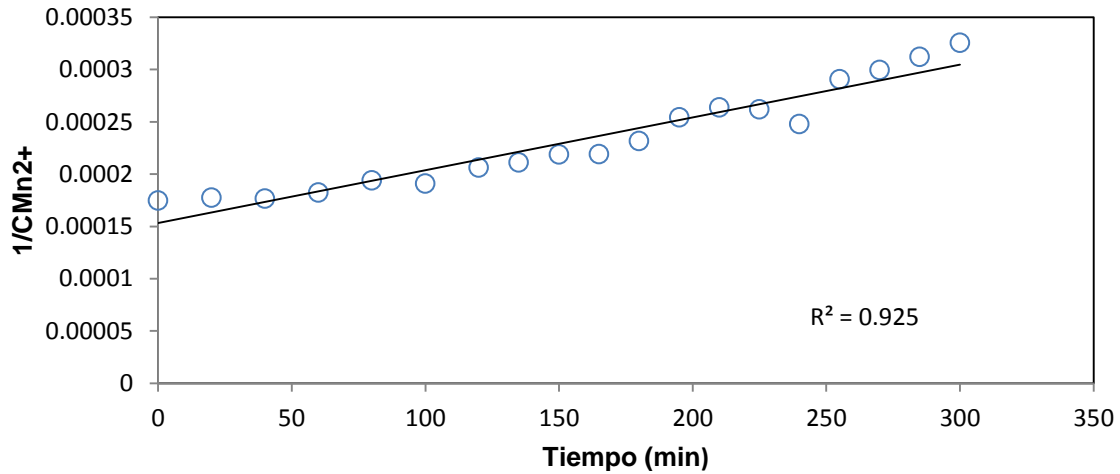


Fig. 5.48 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
 ○ Datos experimentales

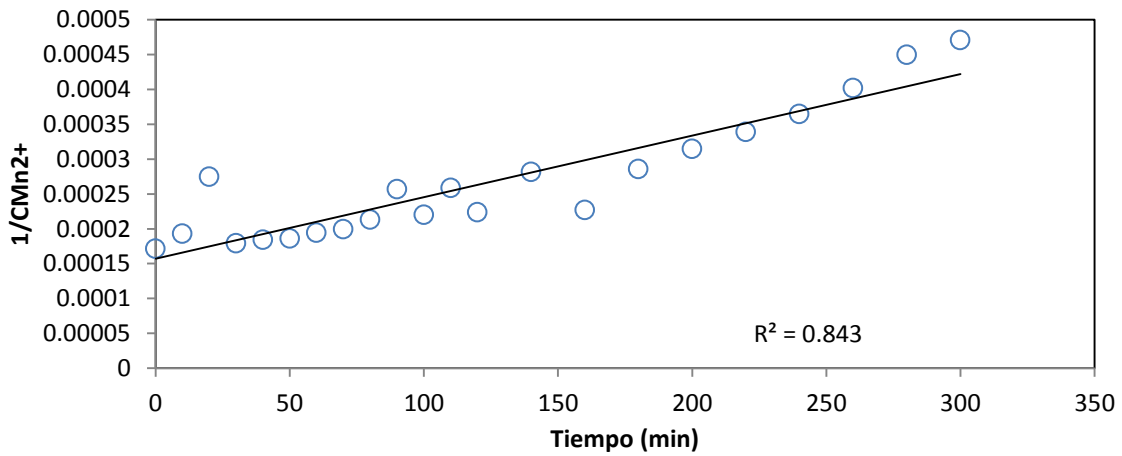


Fig. 5.49 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
 ○ Datos experimentales

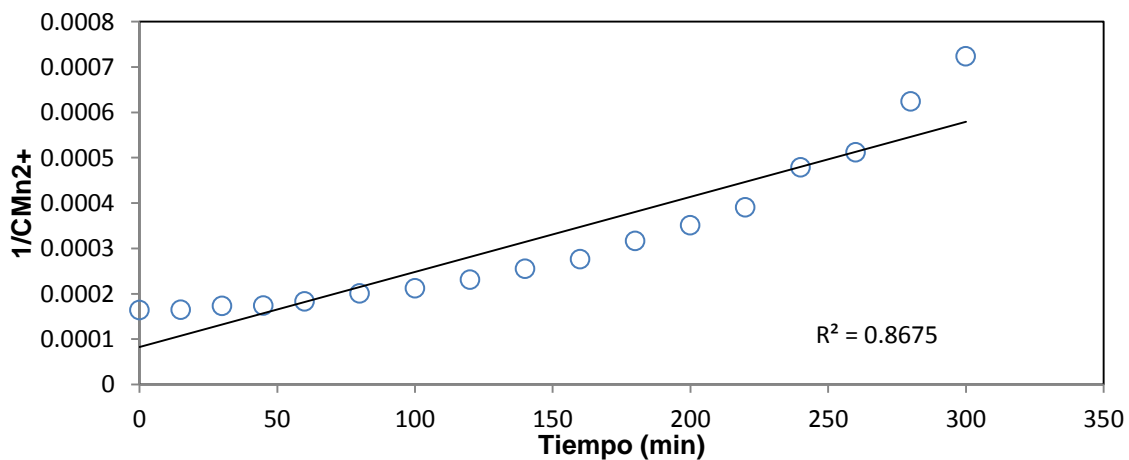


Fig. 5.50 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
 ○ Datos experimentales

b) Resultados gráficos de las reacciones con esferas

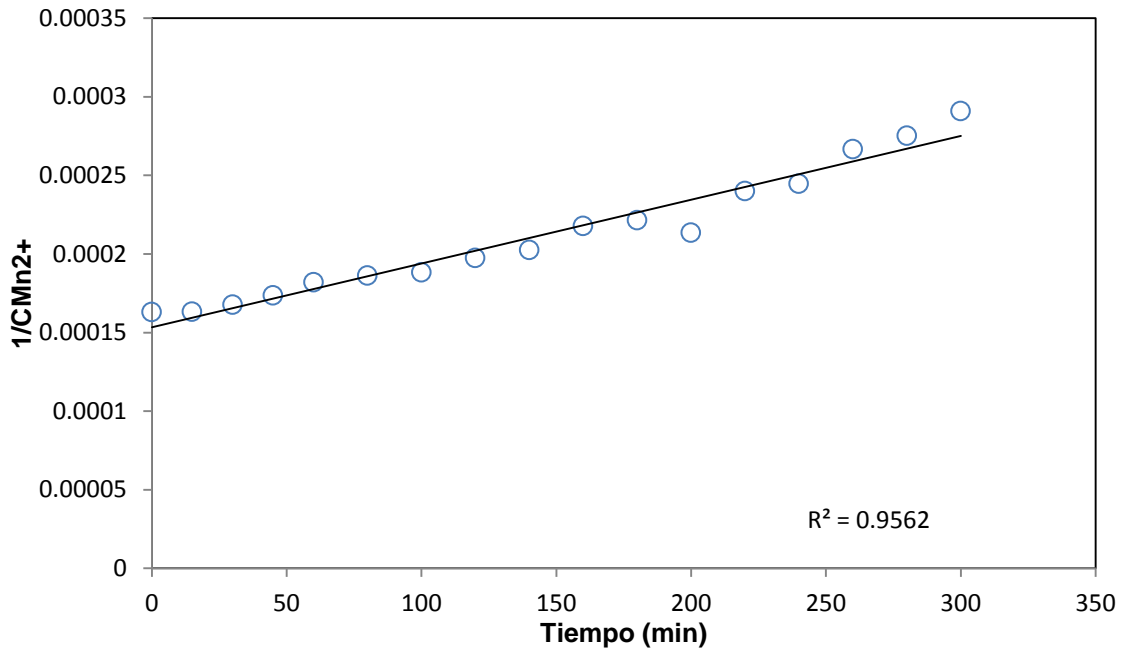


Fig. 5.51 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

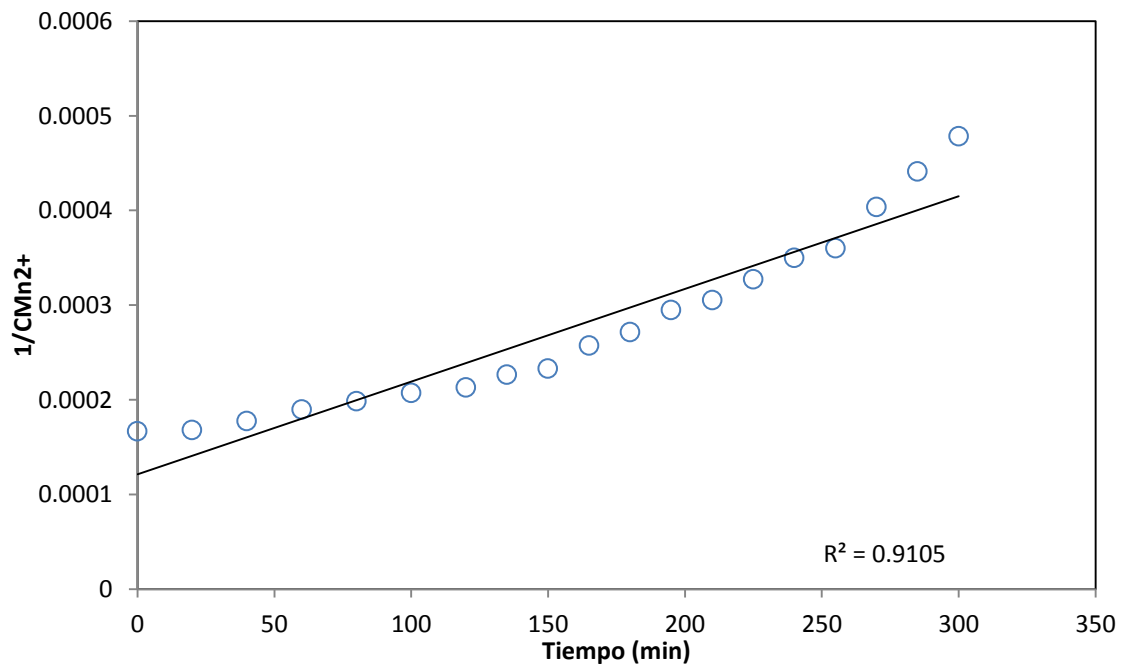


Fig. 5.52 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

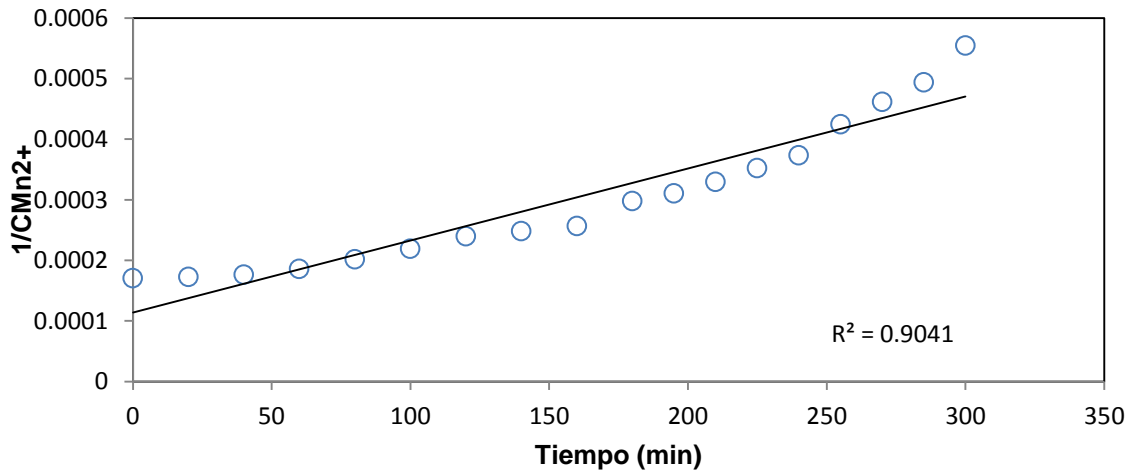


Fig. 5.53 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

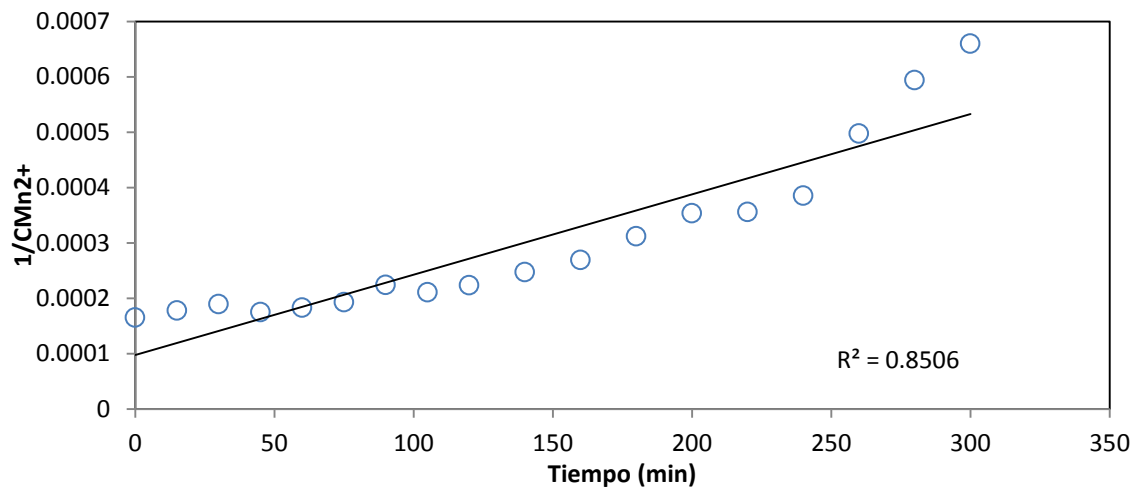


Fig. 5.54 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

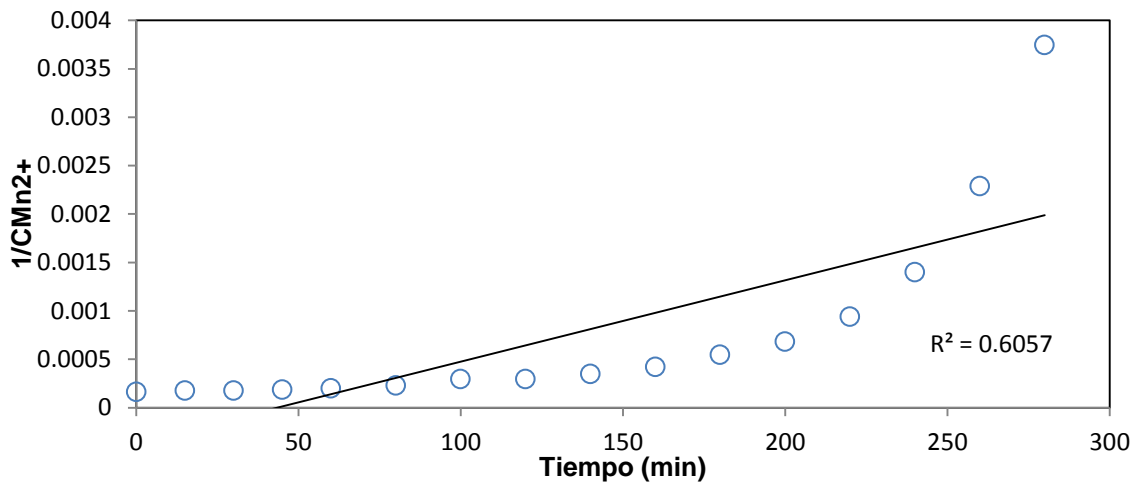


Fig. 5.55 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

c) Resultados gráficos de las reacciones con cuerpos de nucleación previamente tratado

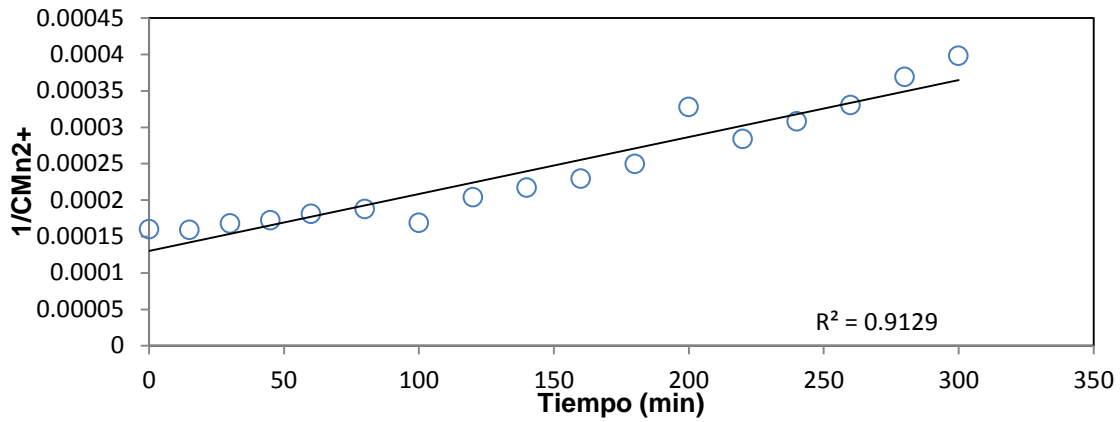


Fig. 5.56 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

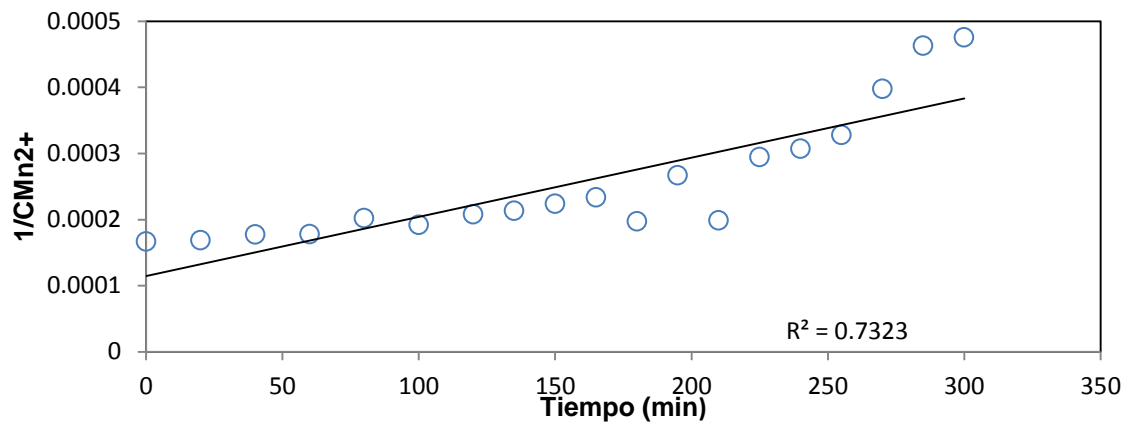


Fig. 5.57 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

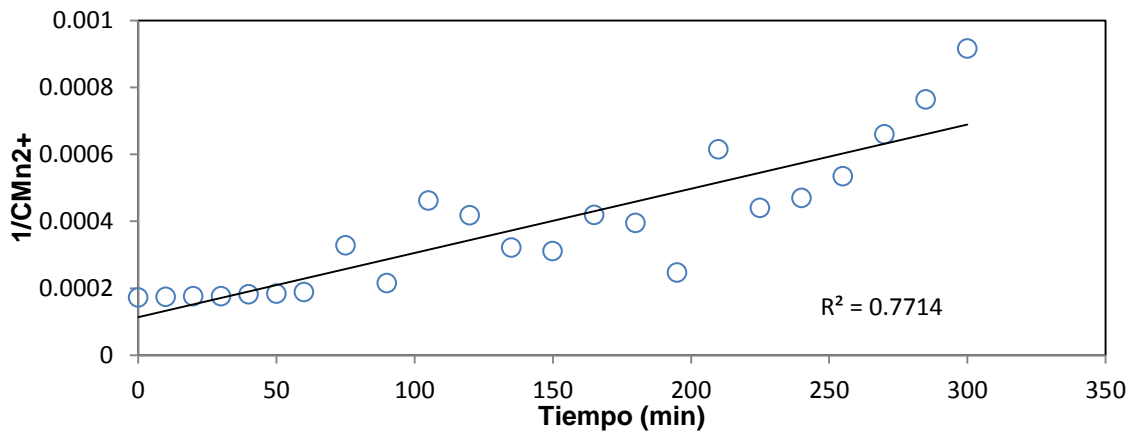


Fig. 5.58 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

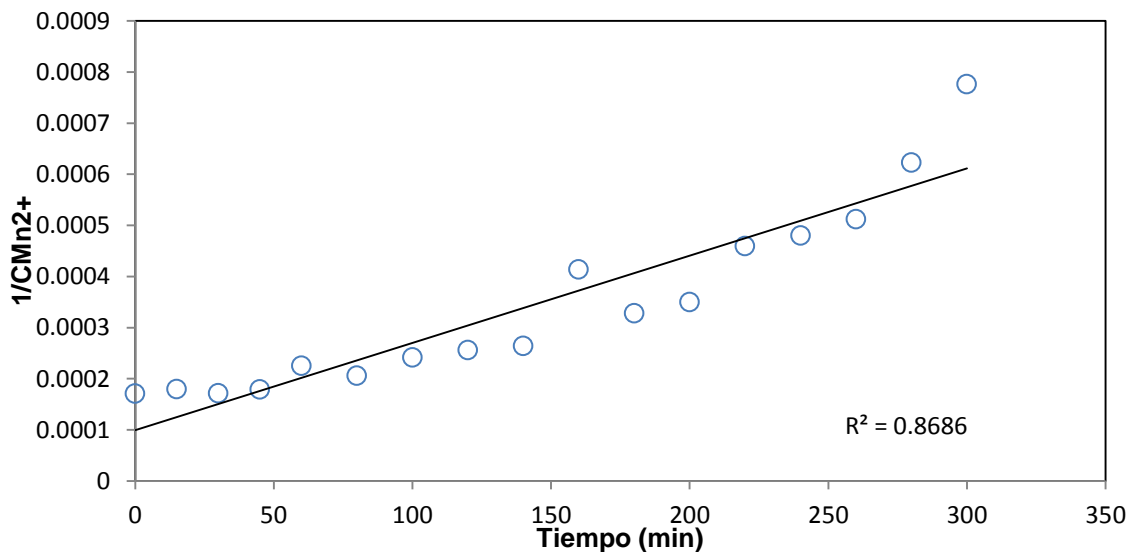


Fig. 5.59 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

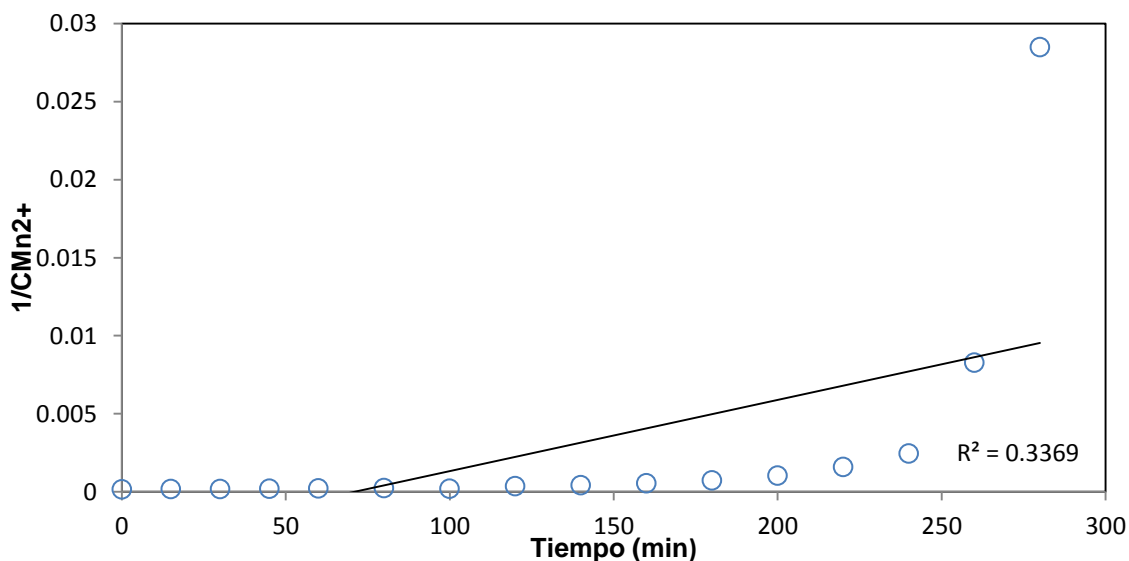


Fig. 5.60 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

En las figuras 5.46, 5.47, 5.48, 5.49, 5.50, 5.51, 5.52, 5.53, 5.54, 5.55, 5.56, 5.57, 5.58, 5.59 y 5.60 puede observarse el comportamiento del Mn^{2+} con respecto al tiempo los diferentes flujos de operación. Al ajustar los datos a una línea recta, se observa una mayor disparidad en los datos en comparación con aquellas graficas elaboradas bajo una orden de reacción menor. Por tanto, este orden de reacción es descartado.

5.1.5 Reacción irreversible de orden tres

A continuación se muestran los resultados gráficos, obtenidos a partir de datos experimentales a diferentes flujos de operación suponiendo un orden de reacción tres.

a) Resultados gráficos de las reacciones sin coadyuvantes

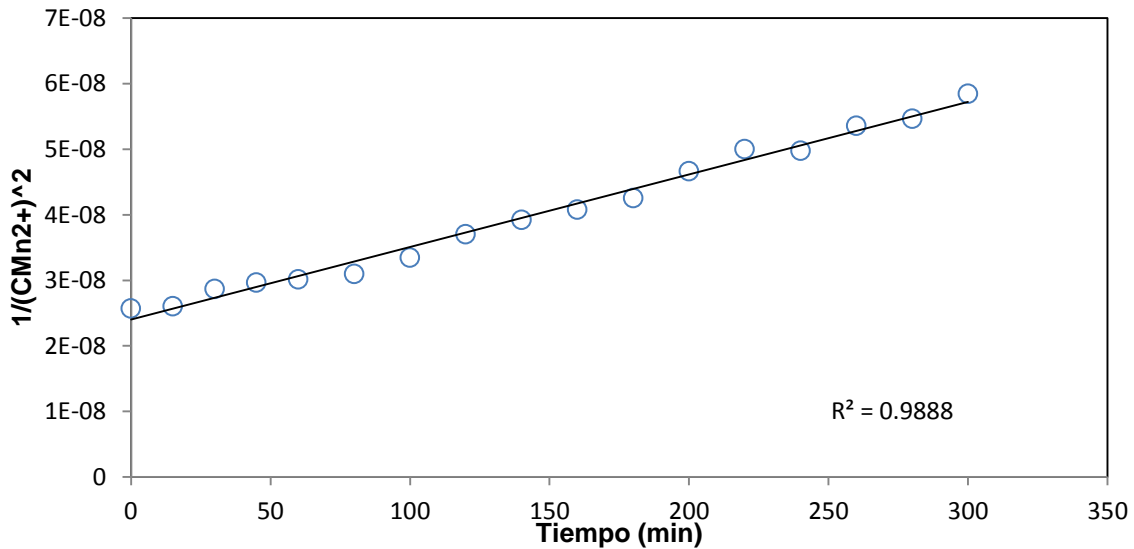


Fig. 5.61 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

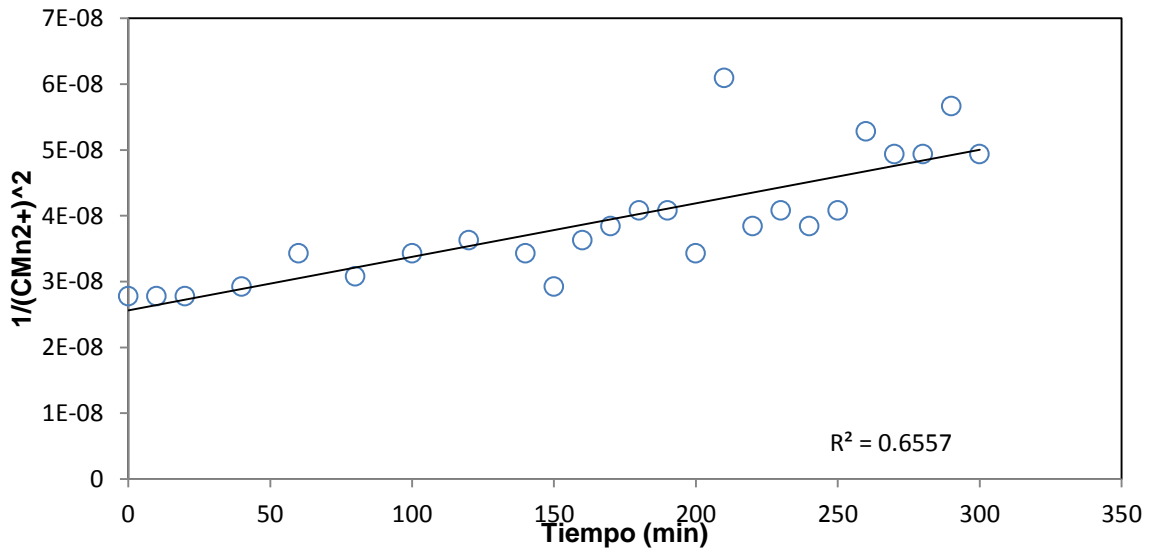


Fig. 5.62 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

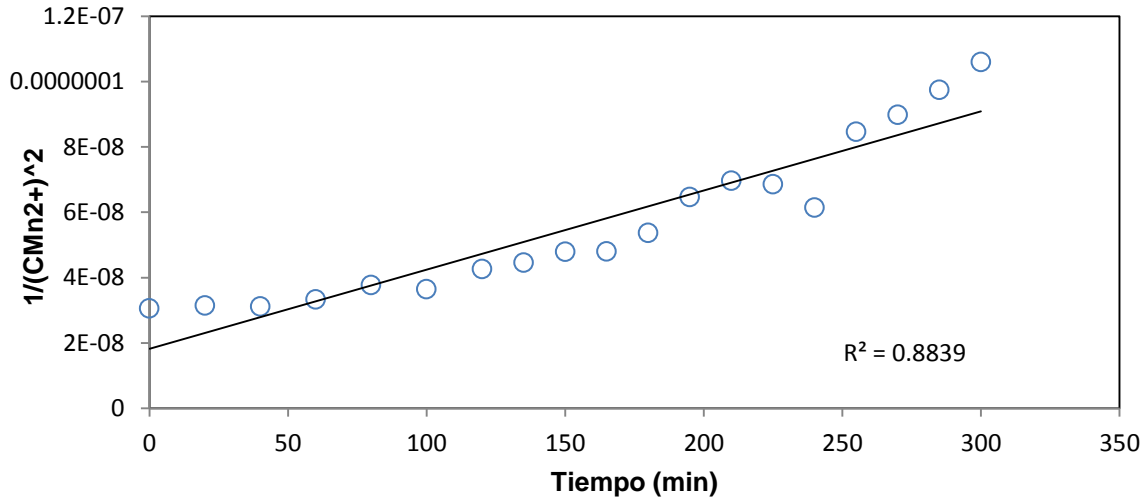


Fig. 5.63 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
 ○ Datos experimentales

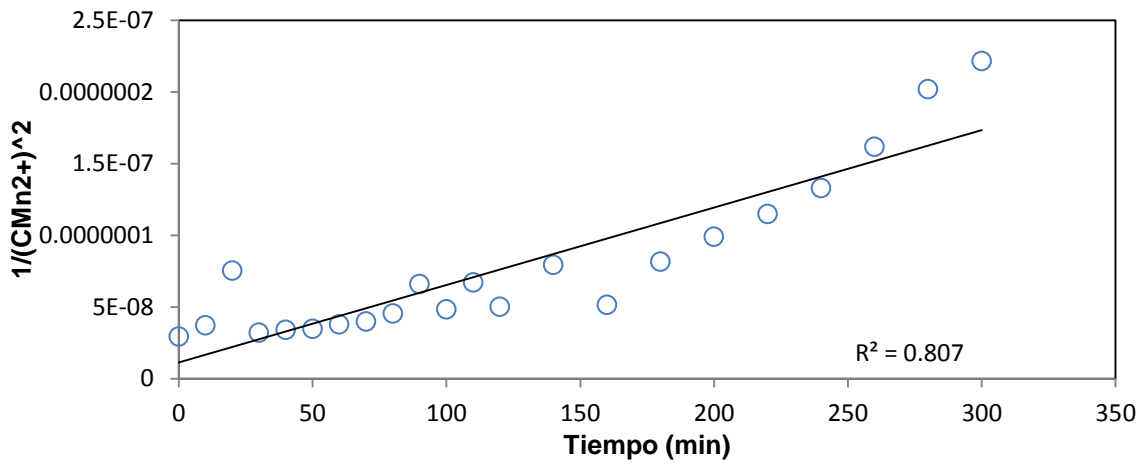


Fig. 5.64 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
 ○ Datos experimentales

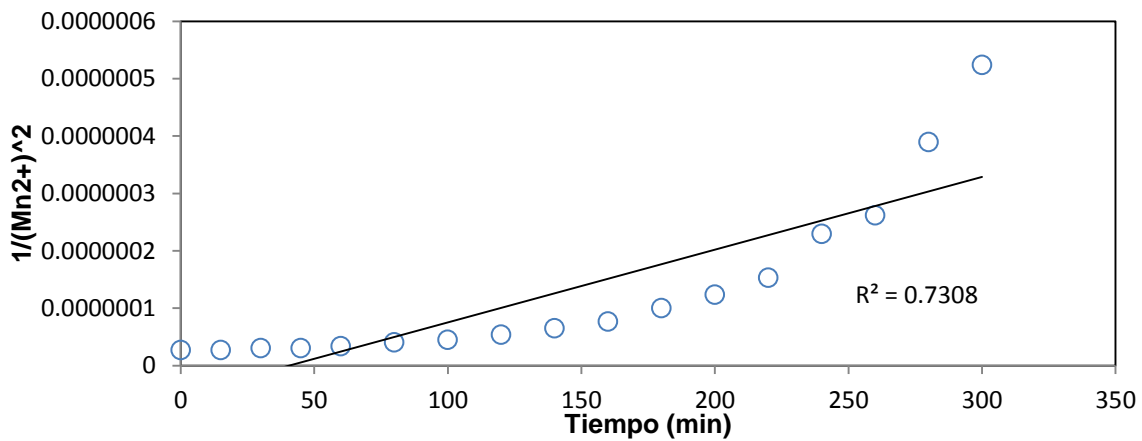


Fig. 5.65 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
 ○ Datos experimentales

b) Resultados gráficos de las reacciones con esferas

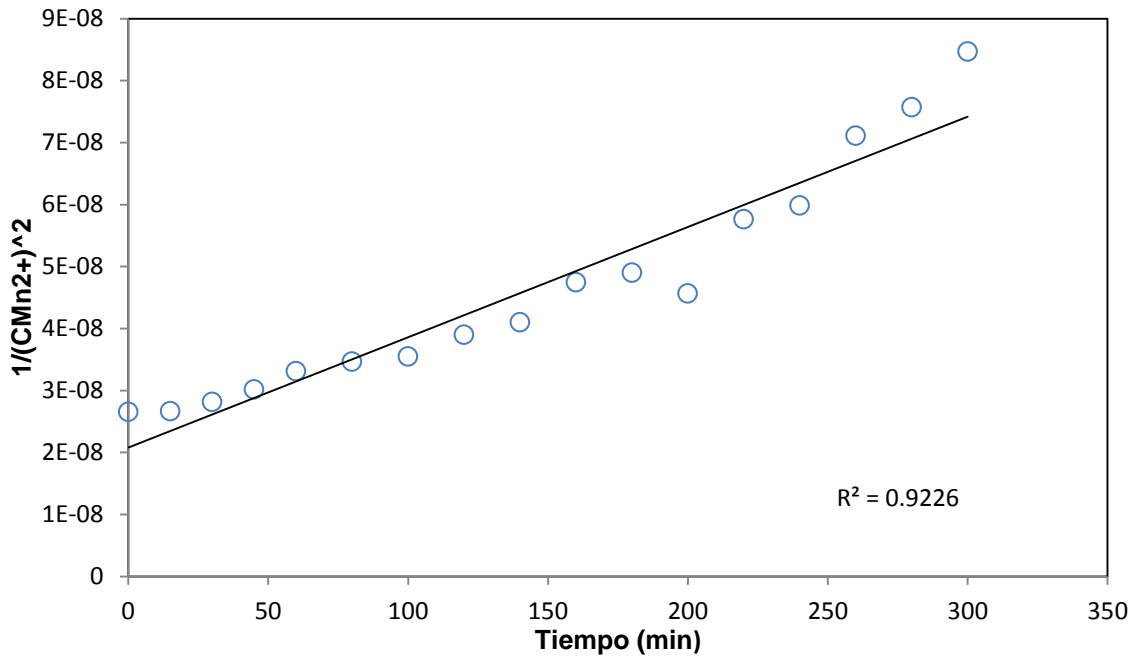


Fig. 5.66 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
○ Datos experimentales

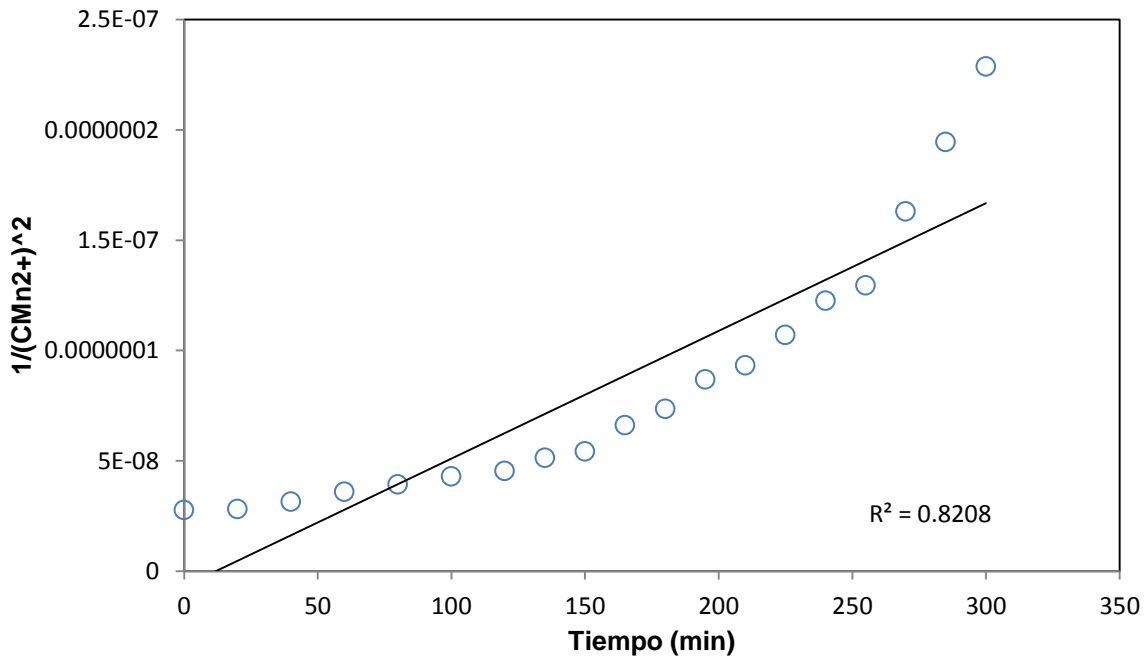


Fig. 5.67 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
○ Datos experimentales

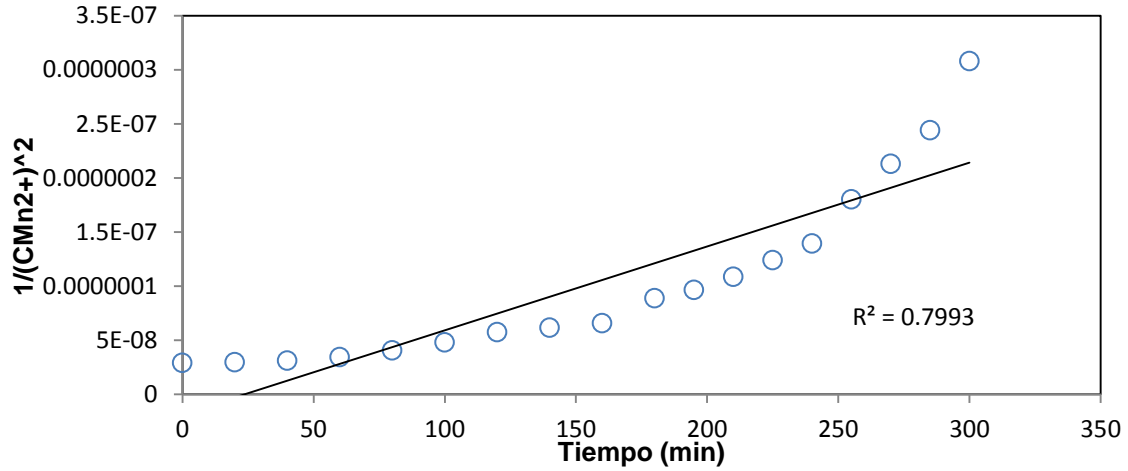


Fig. 5.68 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
○ Datos experimentales

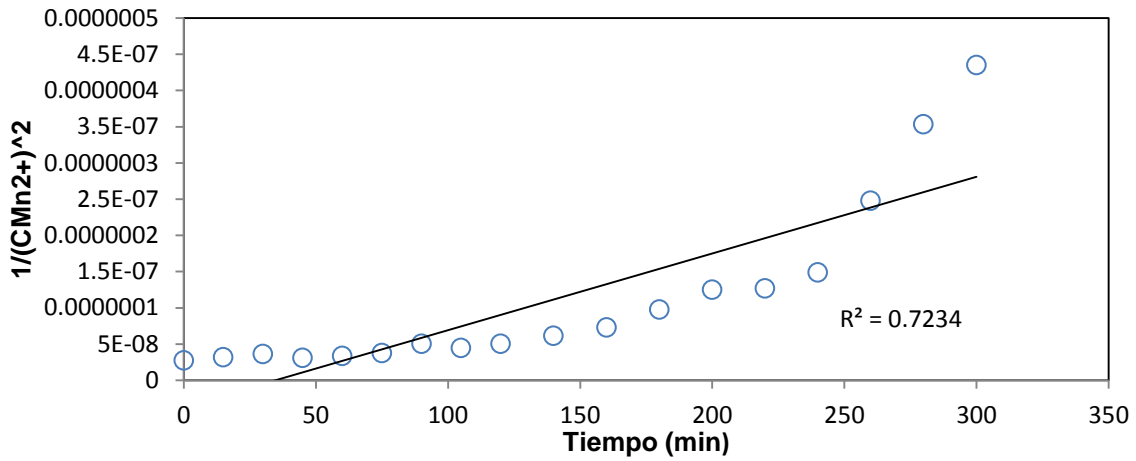


Fig. 5.69 Reacción de primer orden a un flujo de 500 ml/min
○ Datos experimentales

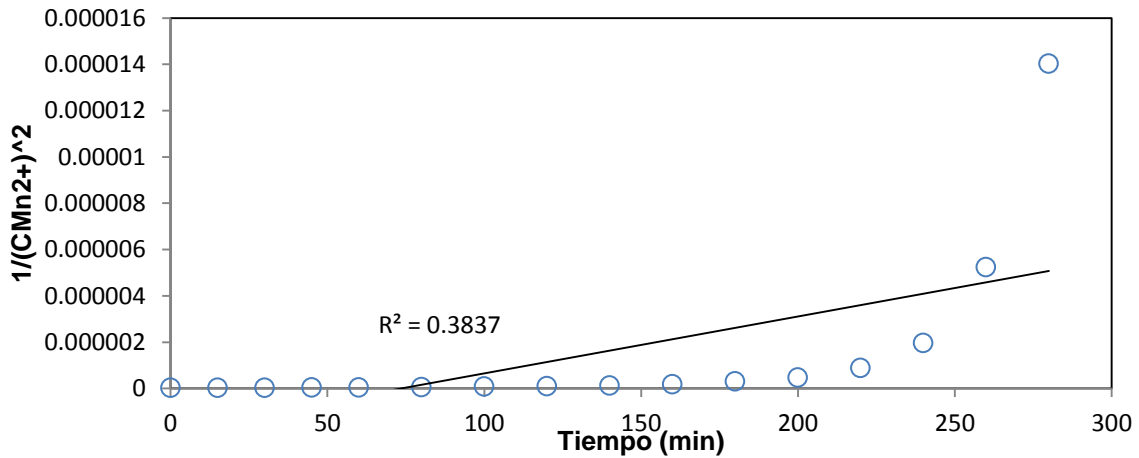


Fig. 5.70 Reacción de primer orden a un flujo de 600 ml/min
○ Datos experimentales

c) Resultados gráficos de las reacciones con cuerpos de nucleación previamente tratado

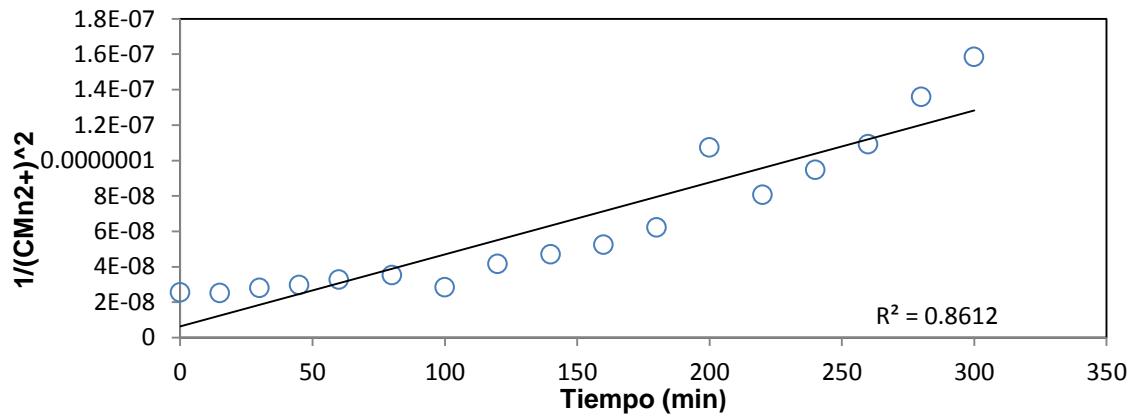


Fig. 5.71 Reacción de primer orden a un flujo de 200 ml/min
 ○ Datos experimentales

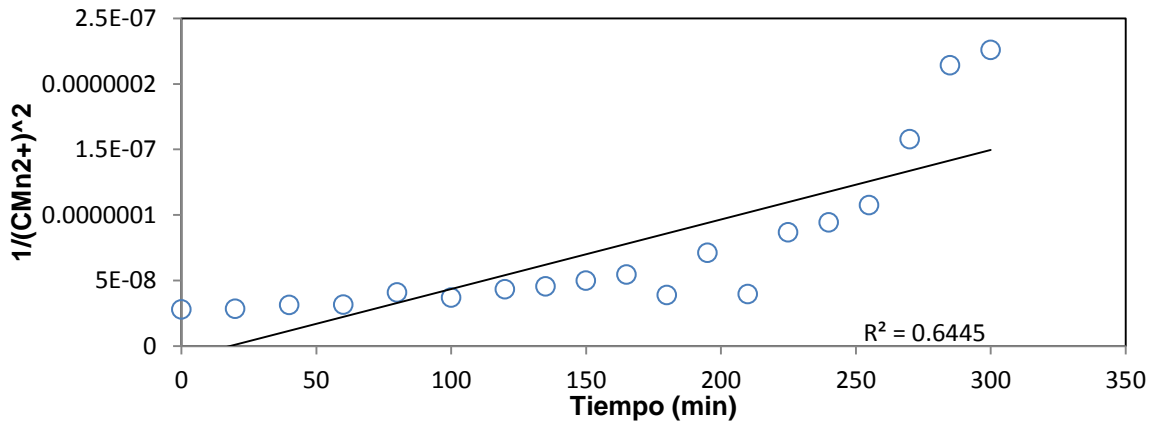


Fig. 5.72 Reacción de primer orden a un flujo de 300 ml/min
 ○ Datos experimentales

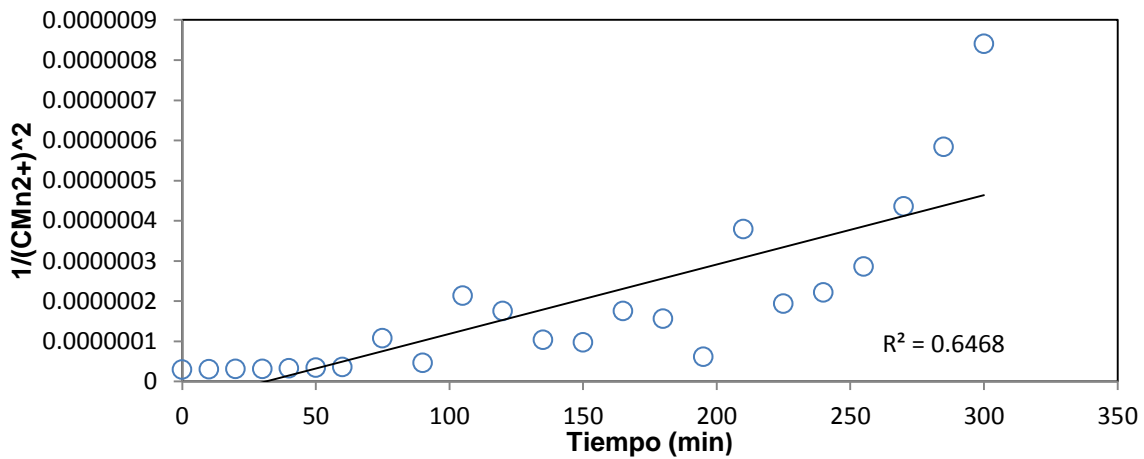
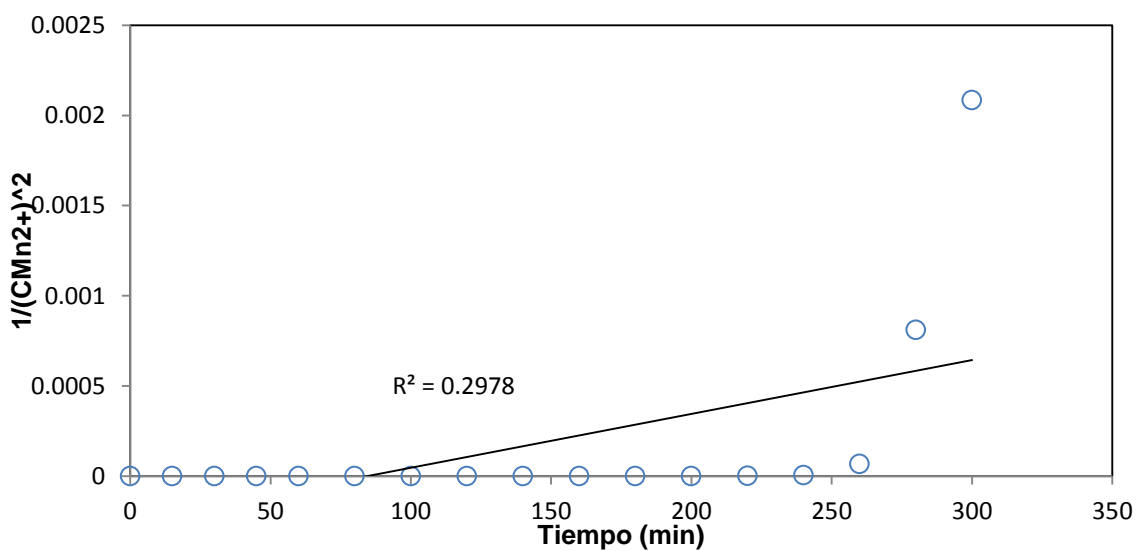
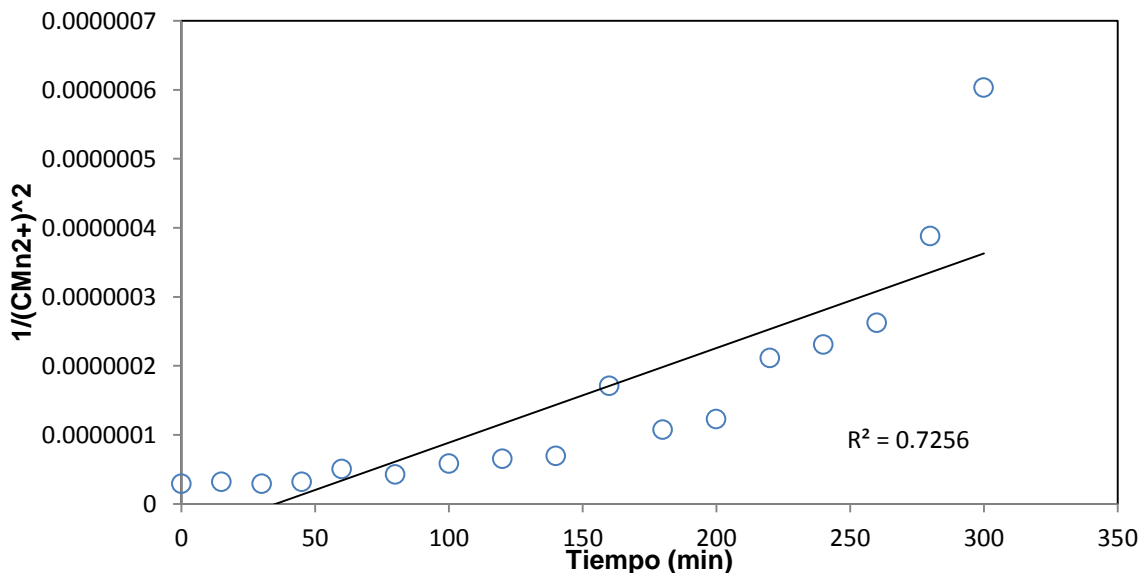


Fig. 5.73 Reacción de primer orden a un flujo de 400 ml/min
 ○ Datos experimentales



En las figuras 5.61, 5.62, 5.63, 5.64, 5.65, 5.66, 5.67, 5.68, 5.69, 5.70, 5.71, 5.72, 5.73, 5.74 y 5.75 puede observarse el comportamiento del Mn^{2+} con respecto al tiempo a los diferentes flujos de operación. En dichas figuras se observa que al ajustar los datos a una línea recta, la dispersión que presentan es aún mucho mayor que aquellas hechas con un orden de reacción menor. Por tanto, este orden de reacción también es descartado.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA UNA CINÉTICA DE ORDEN UNO

Una vez comparados los distintos órdenes de reacción, se llegó a la conclusión que el orden uno es el que mejor modela el comportamiento del manganeso por lo que a continuación se hace un análisis más profundo con dicho orden de reacción.

5.2.1 Resultados de las reacciones químicas sin esferas a diferentes flujos de operación

En las figuras 5.31, 5.32, 5.33, 5.34 y 5.35 es posible observar líneas rectas en todas las gráficas, de tal manera que la pendiente de las mismas, es la constante de velocidad de reacción. Los valores de dichas constantes de velocidad de reacción se muestran en la tabla 3.

Tabla 4. Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.

Flujo (ml/min)	K (1/min)
200	0.0014
300	0.001
400	0.0015
500	0.0026
600	0.0028

Con las constantes reportadas en la tabla 3 se generaron las líneas continuas que aparece en las gráficas 5.76, 5.77, 5.78, 5.79 y 5.80. Estas líneas continuas se generaron con el objetivo de validar dichas corridas pero, dicha validación solo puede corroborarse hasta la figura 5.78 debido a que en las figuras 5.79 y 5.80 puede apreciarse que el comportamiento lineal no se mantiene.

Como se observa, a medida que el flujo de ozono aumenta existe mayor discrepancia entre los datos experimentales y la cinética de orden uno establecida. Lo anterior puede atribuirse al aumento de ozono en cada corrida de manera que el flujo no permite mantener el orden de reacción a velocidades mayores. Una posible explicación a esta discrepancia podría ser el hecho que a los primeros tres flujos la cantidad de gas alimentado no generó zonas muertas dentro del reactor u

otro tipo de no idealidades. Para flujos de 500 y 600 ml probablemente si existan zonas muertas y posiblemente fenómenos de cortocircuito que influyen en la determinación de los valores de las constantes de velocidad de reacción afectando las condiciones por lotes, propuestas originalmente para la experimentación (Fogler).

También puede observarse en las figuras 5.76, 5.78, 5.79 y 5.80 que a medida que aumenta el flujo de ozono hay un aumento en el grado de conversión (excepto en la figura 5.72, donde probablemente existe una inconsistencia de operación).

El grado de conversión logrado con cada uno de los flujos de operación se muestra en la tabla 4.

Tabla 5. Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono en un tiempo de 5 horas.

Flujo (ml/min)	Conversión (%)
200	33.66
300	25
400	46.32
500	63.53
600	77.3

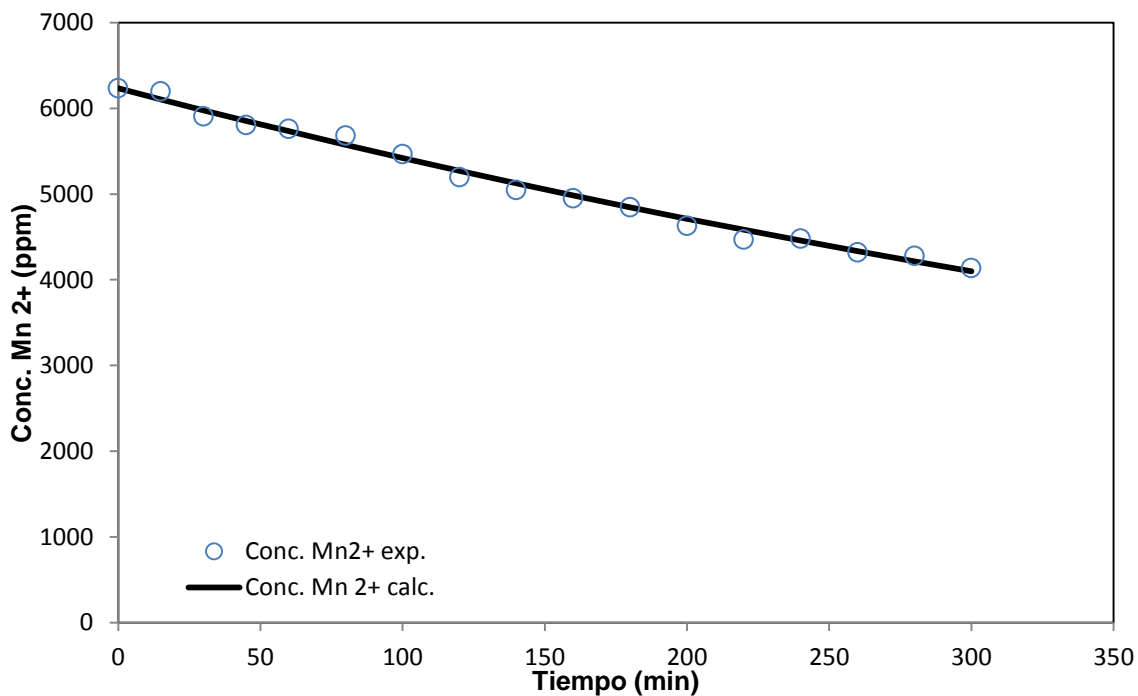


Figura 5.76 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

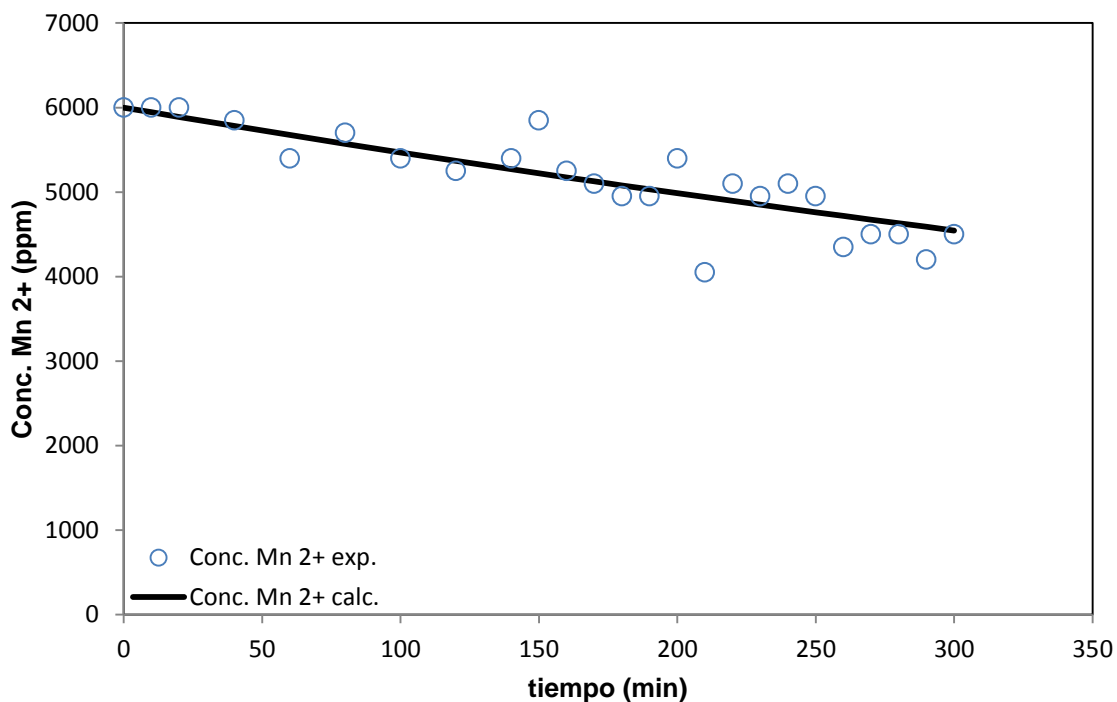


Figura 5.77 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 300 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

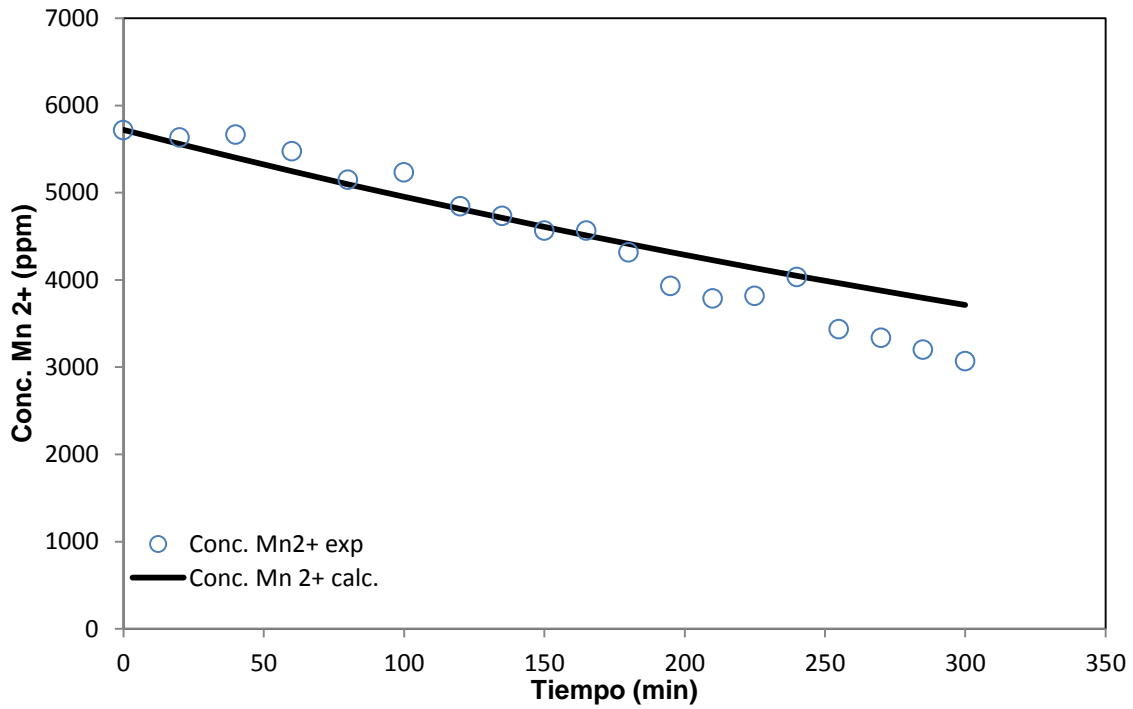


Figura 5.78 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn^{2+} a un flujo de 400 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

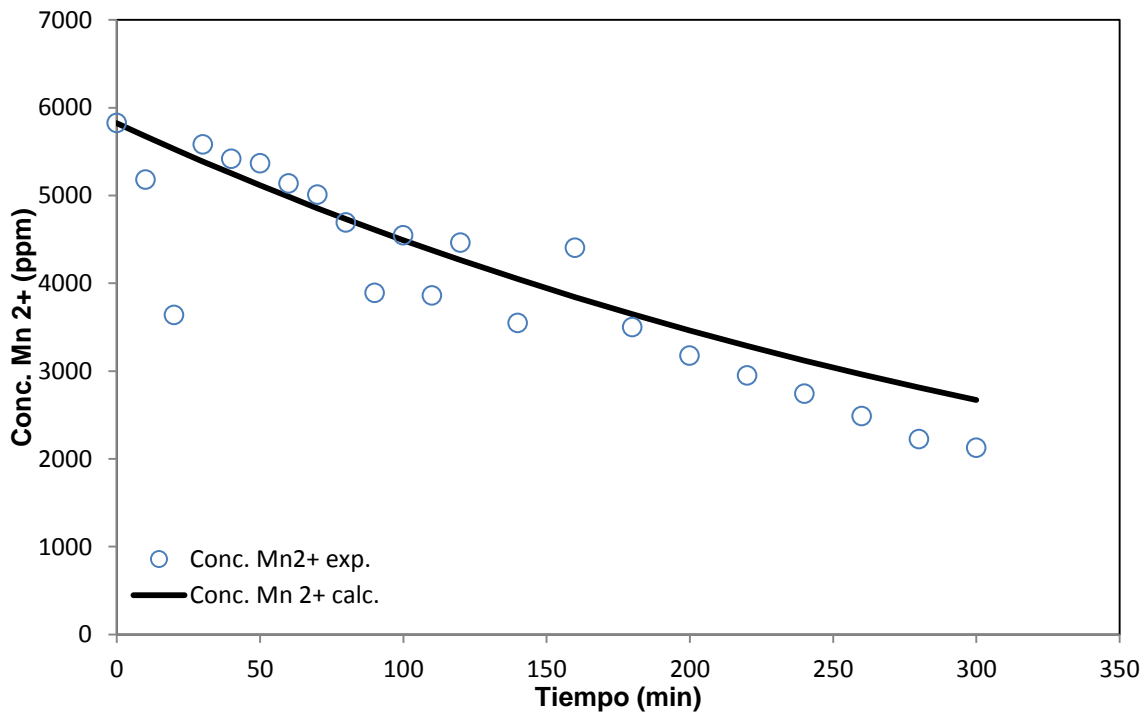


Figura 5.79 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn^{2+} a un flujo de 500 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

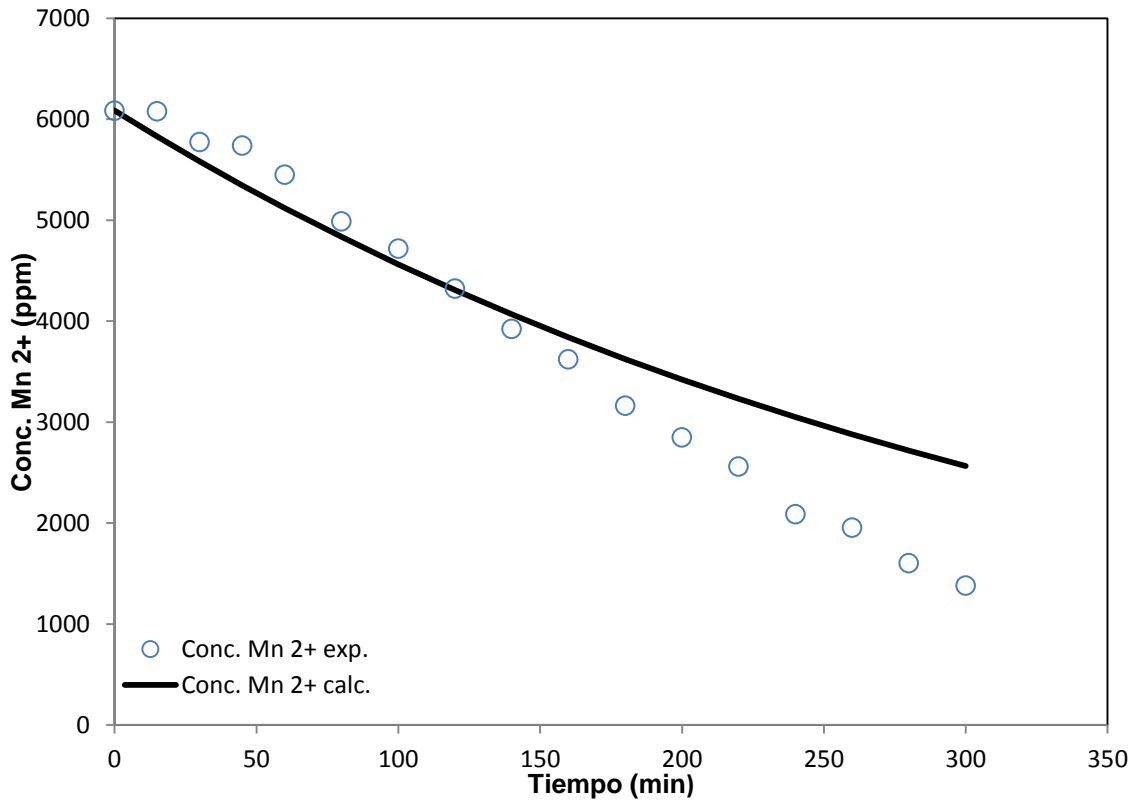


Figura 5.80 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 600 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

5.2.2 Resultados de las reacciones químicas con esferas a diferentes flujos de operación

En las figuras 5.36, 5.37, 5.38, 5.39 y 5.40 es posible observar líneas rectas en todas las gráficas, de tal manera que la pendiente de las mismas, es la constante de velocidad de reacción.

Los valores de las constantes de velocidad de reacción antes mencionadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 6. Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.

Flujo (ml/min)	K (1/min)
200	0.0015
300	0.0025
400	0.0027
500	0.0027
600	0.0055

En las figuras 5.81, 5.82, 5.83, 5.84 y 5.85 puede observarse que a medida que se incrementa el flujo de ozono, la conversión también aumenta. Los valores de este último se muestran en la tabla 6 para cada flujo de operación.

Se debe observar también que las esferas juegan un papel muy importante en estas reacciones debido a que aportan mayor área de reacción y, por lo tanto, la conversión se ve favorecida. Lo anterior se demuestra en la Tabla 6 al comparar los valores de las conversiones obtenidas en las reacciones sin esferas y con esferas. Puede apreciarse que los valores obtenidos en reacción homogénea son menores en comparación con las presentes reacciones llevadas a cabo bajo este medio heterogéneo.

Con las constantes reportadas en la tabla 5 se generaron las líneas continuas de las figuras 5.81, 5.82, 5.83, 5.84 y 5.85 con el fin de validar las corridas y, puede observarse que hasta la figura 5.83 se observa un comportamiento cinético de orden uno. Probablemente en las figuras 5.84 y 5.85 influya el hecho que las curvas allí mostradas sean curvas características de las reacciones heterogéneas, además de las posibles condiciones de no idealidad presentadas en el reactor.

Tabla 7. Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono.

Flujo (ml/min)	Conversión de las reacciones sin esferas (%)	Conversión de las reacciones con esferas (%)
200	33.66	44
300	25	65.15
400	46.32	69.24
500	63.53	75
600	77.3	98.82

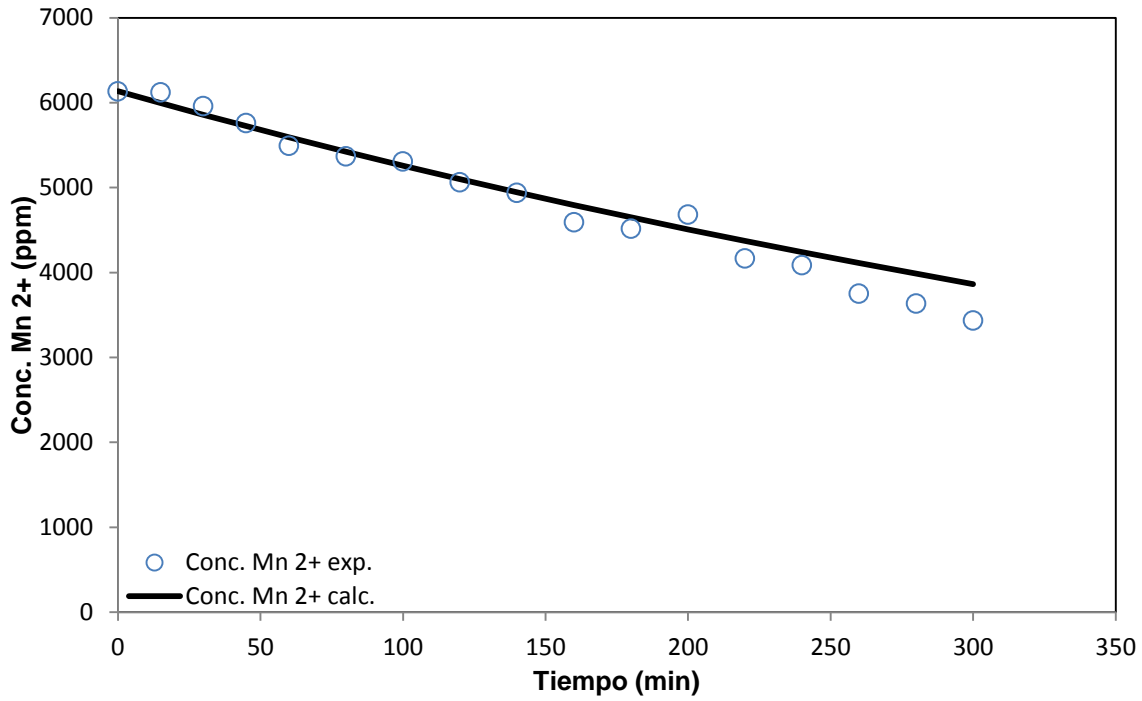


Figura 5.81 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 200 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

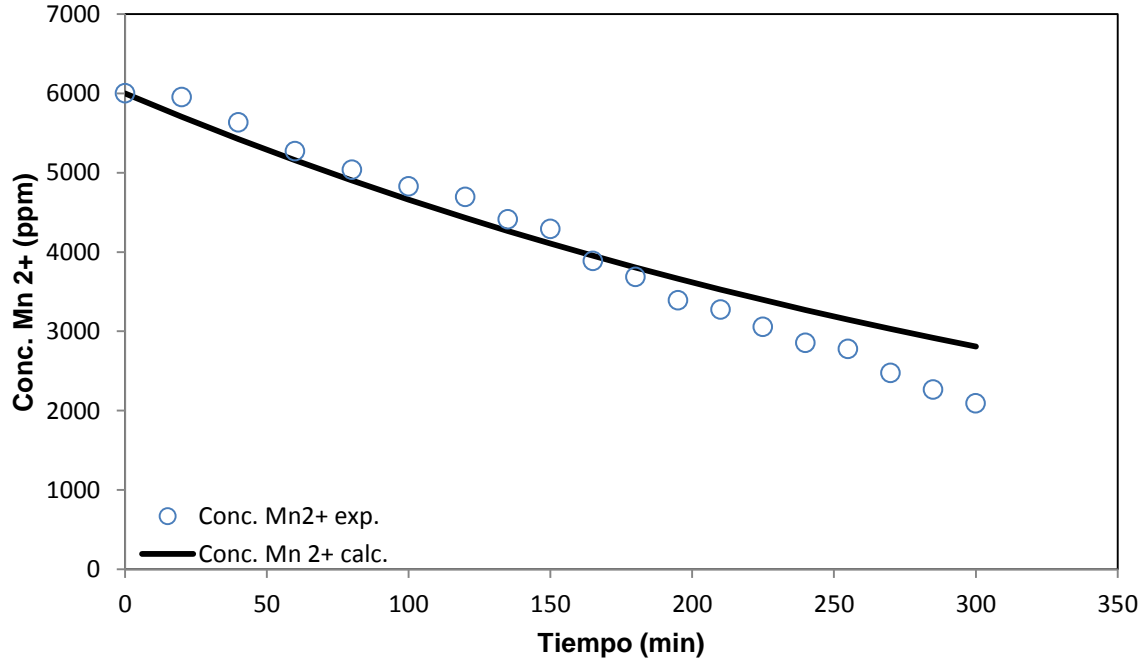


Figura 5.82 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 300 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

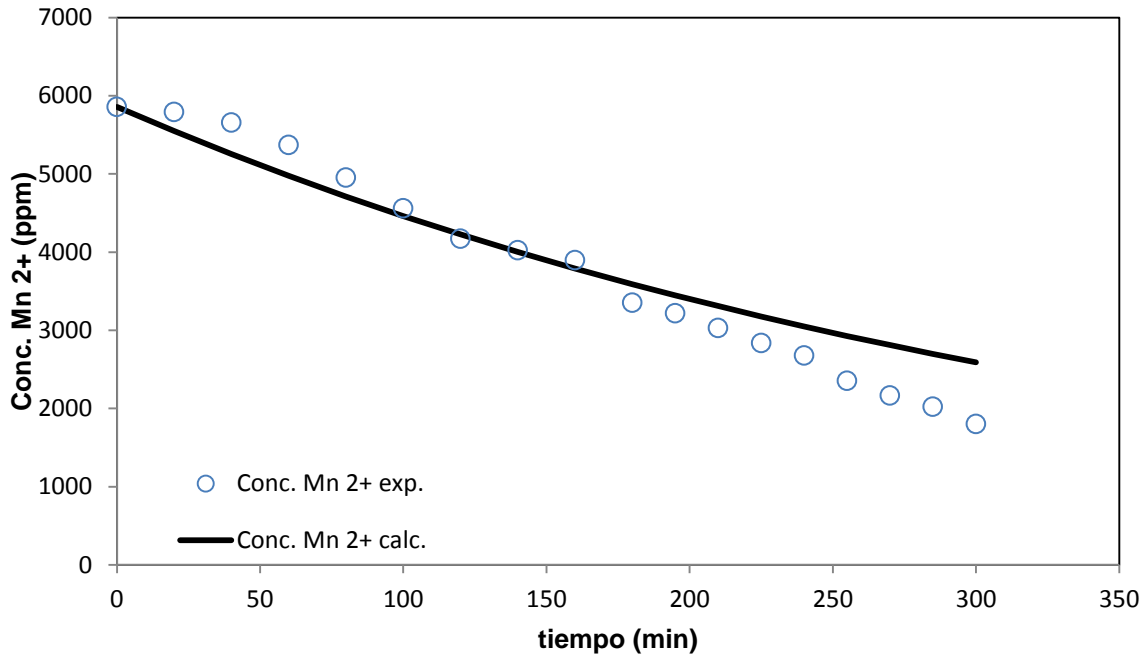


Figura 5.83 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 400 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

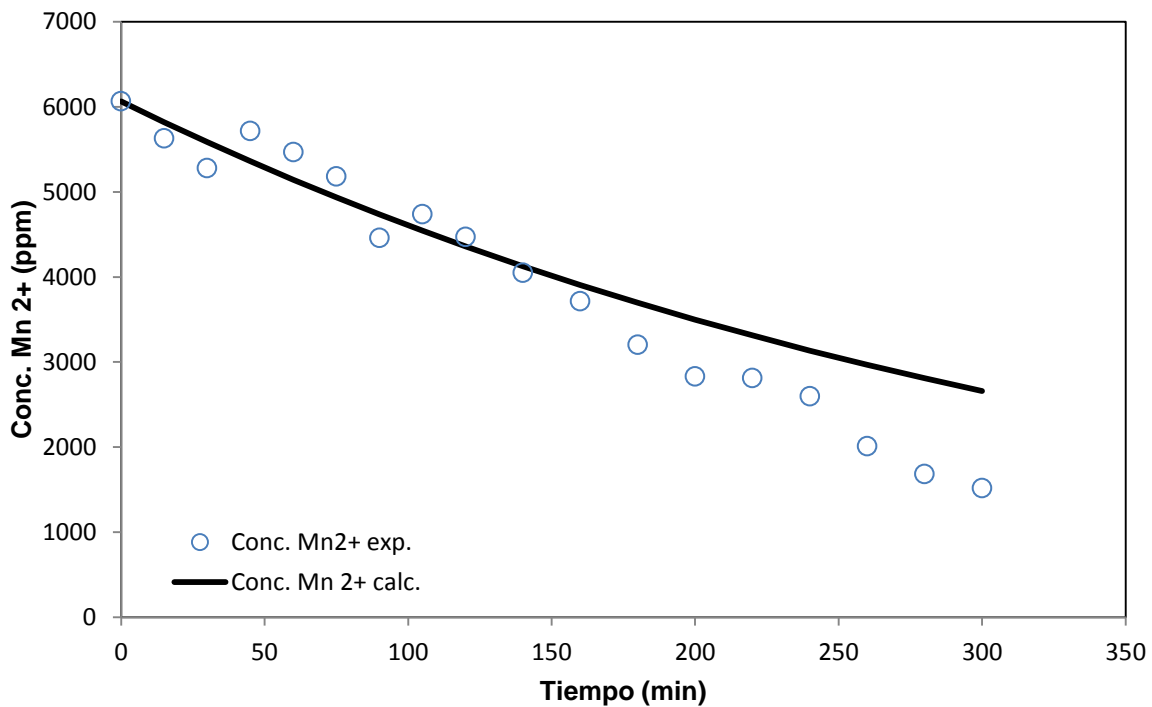


Figura 5.84 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 500 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

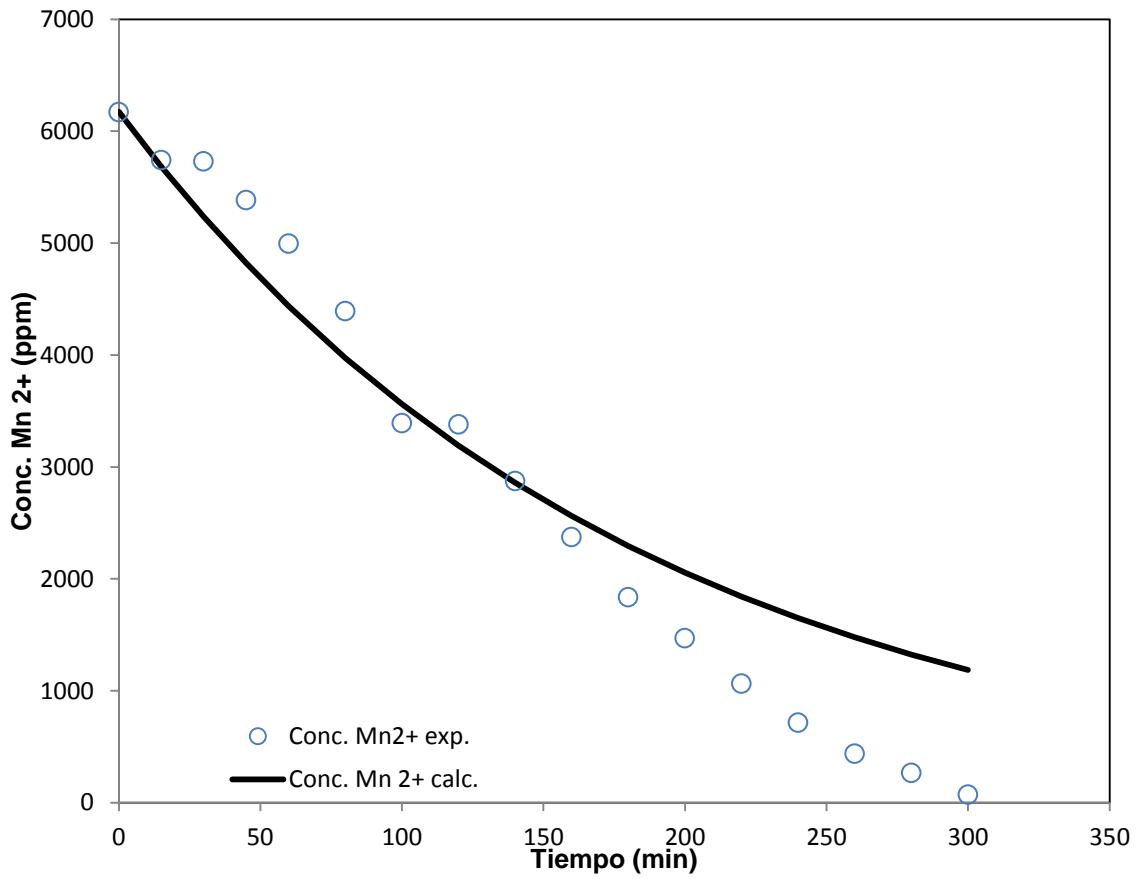


Figura 5.85 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn^{2+} a un flujo de 600 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

5.2.3 Resultados de las reacciones químicas con cuerpos de nucleación previamente tratados

En las figuras 5.41, 5.42, 5.43, 5.44 y 5.45 es posible observar líneas rectas en todas las gráficas, de tal manera que la pendiente de las mismas, es la constante de velocidad de reacción. Los valores de este último se muestran en la tabla 5.

Tabla 8. Valores de K obtenidos a diferentes flujos de ozono.

Flujo (ml/min)	K (1/min)
200	0.0022
300	0.002
400	0.0042
500	0.0035
600	0.0072

En las figuras 5.86, 5.87, 5.88 y 5.90 puede observarse que al aumentar el flujo de ozono al igual que en las reacciones con condiciones diferentes a esta, la conversión de la reacción aumenta (excepto en la figura 5.89, donde probablemente existe una inconsistencia de operación). Los valores de estas conversiones se muestran en la última columna de la tabla 6.

Las reacciones también se vieron beneficiadas al hacer uso de cuerpos de nucleación previamente tratados debido a que la cantidad de reactivo convertido aumento aún más en comparación a aquellas reacciones que usaron esferas limpias y a aquellas que no usaron. Lo anterior puede corroborarse en la tabla 6, donde puede apreciarse una mayor conversión para reacciones llevadas a cabo bajo esta condición.

Tabla 9. Conversiones obtenidas a diferentes flujos de ozono.

Flujo (ml/min)	Conversión de las reacciones sin esferas (%)	Conversión de las reacciones con esferas (%)	Conversión de las reacciones con cuerpos de nucleación (%)
200	33.66	44	60
300	25	65.15	65
400	46.32	69.24	81.2
500	63.53	75	78
600	77.3	98.82	99.65

Con las constantes de velocidad reportadas en la tabla 5 se generaron las líneas continuas que se muestran en las gráficas 5.86, 5.87, 5.88, 5.89 y 5.90. Para reacciones llevadas a cabo con cuerpos de nucleación, puede apreciarse que este orden de reacción se mantiene hasta un flujo de 500 ml/min, no así para un flujo de 600 ml/min, donde el mayor flujo provoca mayor cantidad de burbujas con un diámetro mayor afectando el patrón de mezclado que se consideró de inicio como ideal.

De forma visual se observó un desprendimiento ligero de las capas de dióxido de manganeso, este desprendimiento pudo afectar las determinaciones de la concentración analizada a diferentes tiempos, particularmente en concordancia con la dispersión de datos observados en la figura 5.88. Al observar la gráfica 5.89 y 5.90, donde existe un mayor flujo, era de esperar un mayor desprendimiento, sin embargo, no fue correcta esta hipótesis, de hecho los datos tienen un mejor comportamiento.

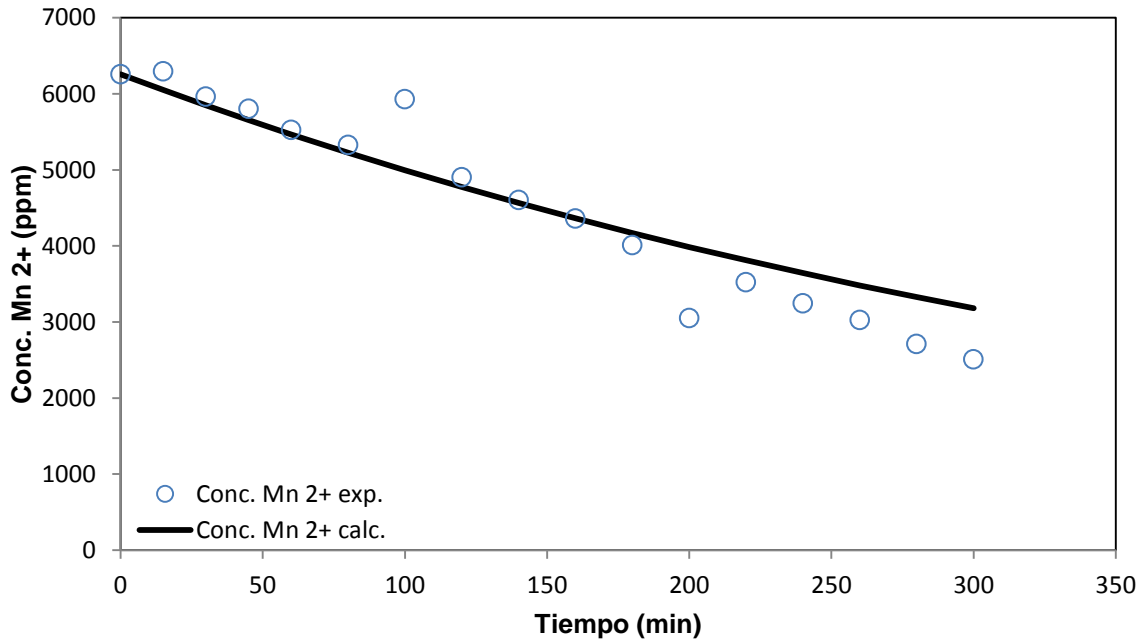


Figura 5.86 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn^{2+} a un flujo de 200 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

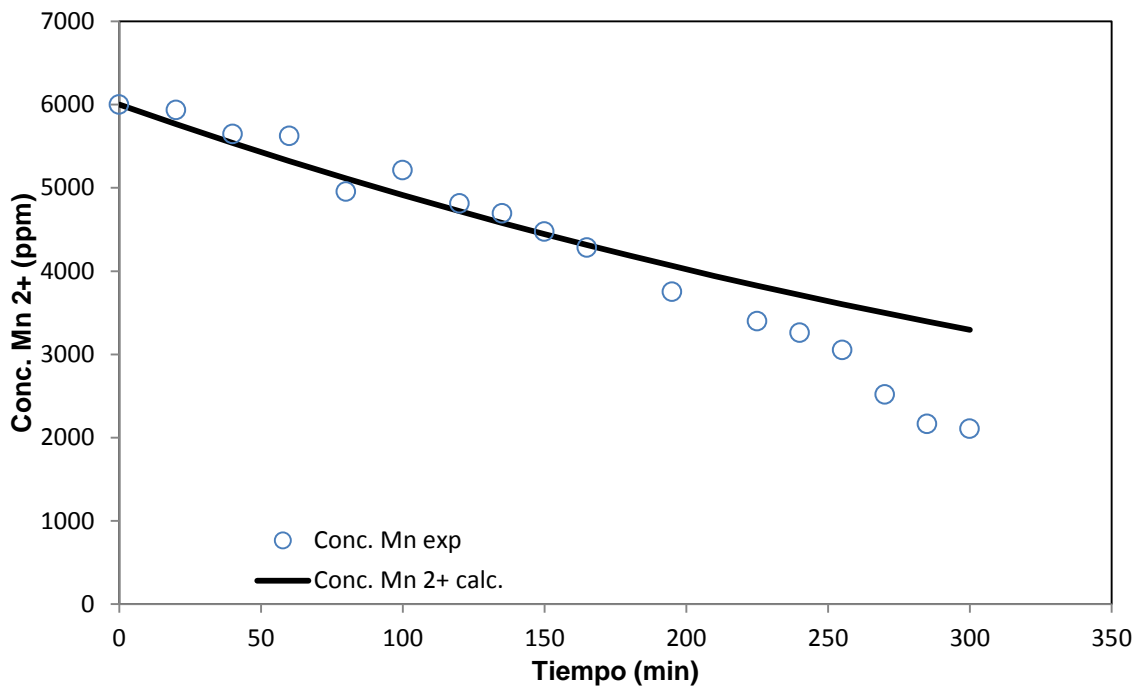


Figura 5.87 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn^{2+} a un flujo de 300 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

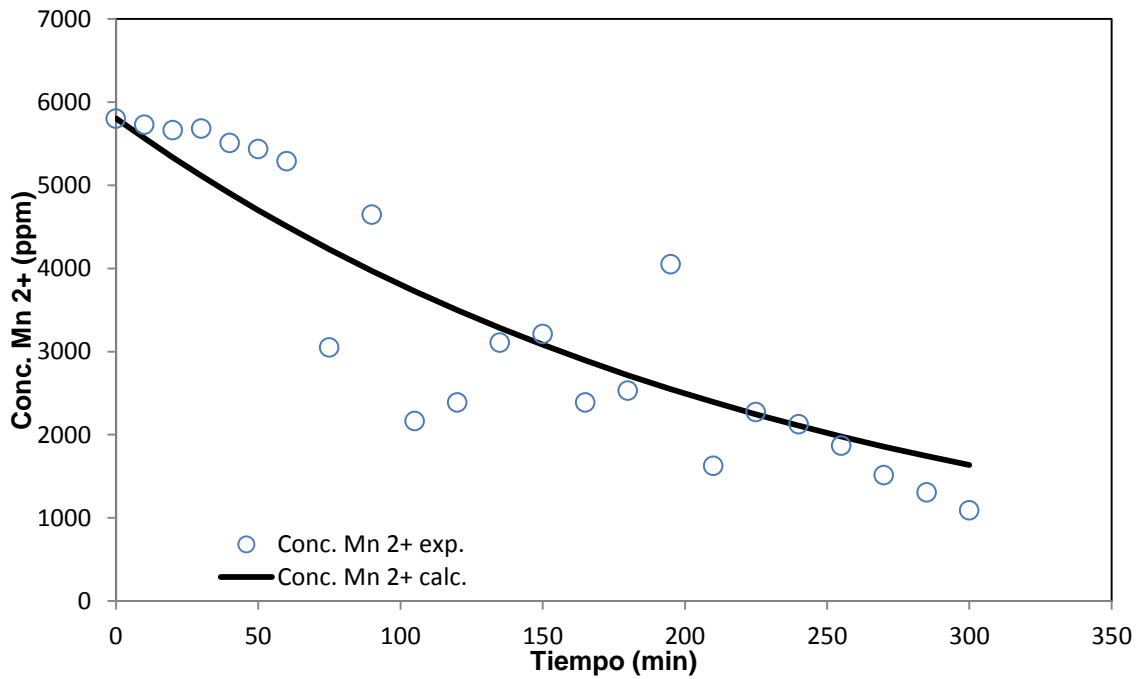


Figura 5.88 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 400 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

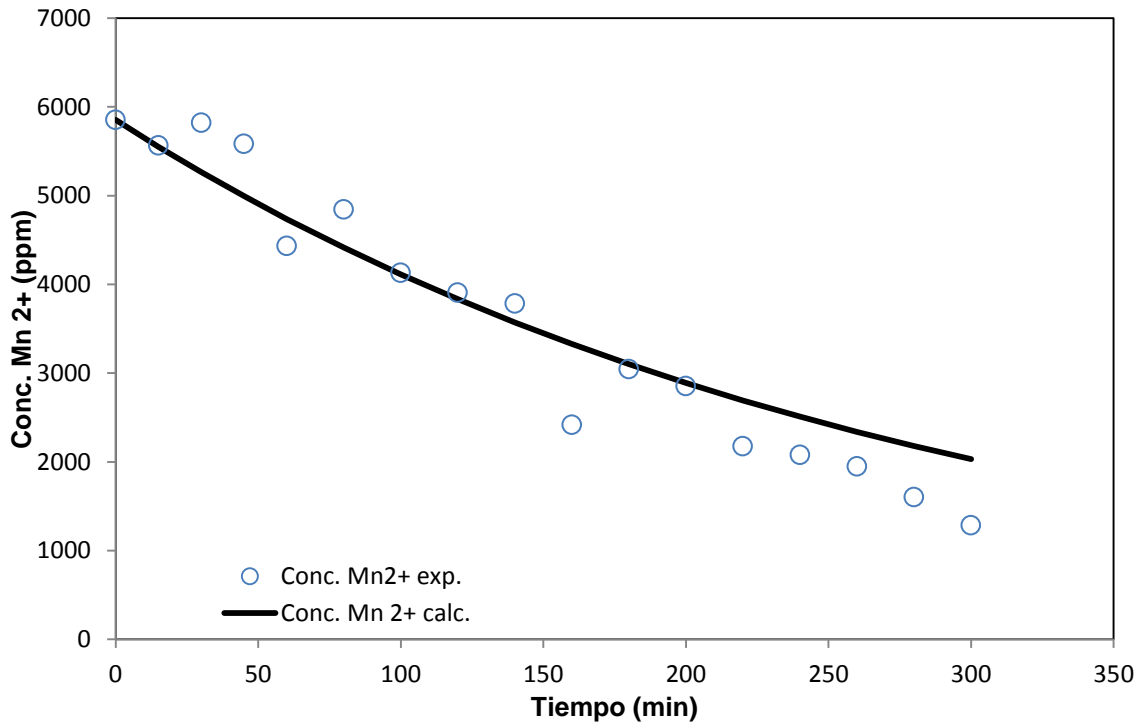


Figura 5.89 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 500 ml/min.
○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

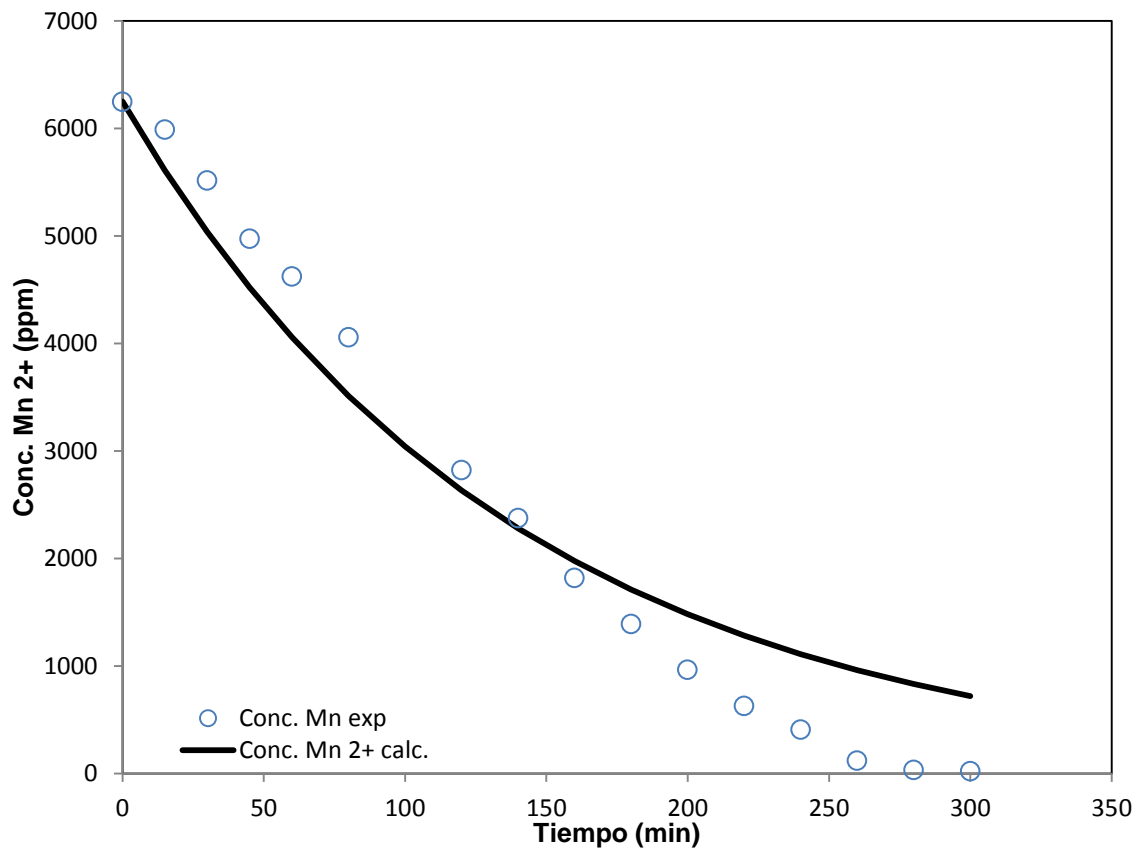


Figura 5.90 Comportamiento dinámico de la concentración del Mn 2+ a un flujo de 600 ml/min.

○ Datos experimentales —ajuste a una cinética de primer orden.

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

En base a los objetivos planteados al principio del trabajo, se llega a las siguientes conclusiones:

Los diferentes flujos de ozono utilizados provocaron un efecto positivo en la conversión de la reacción debido a que por cada aumento de flujo se observó un aumento en la conversión de la reacción, independientemente de las condiciones en las que se desarrollaron.

La adición de esferas para aumentar la superficie también favoreció la reacción deseada, observando por consiguiente una mayor conversión en las reacciones de oxidación en comparación con los experimentos de tipo homogéneo.

El uso de esferas con depósito mejoró aún más el grado de conversión, además pudo constatarse una disminución en el tiempo. De forma visual se apreciaba un aumento en el diámetro de las esferas, corroborando con ello la hipótesis planteada al principio. Sin embargo, al hacer uso de estos cuerpos nucleados, debe tenerse en cuenta la posibilidad de observar el fenómeno de atrición, lo que significa un choque entre partículas que desgasta su superficie. Este fenómeno no es necesariamente desfavorable, pues una puesta en operación de forma continua permitiría generar polvos perfectamente separables. De forma paralela se depositaría mayor cantidad de polvo en las esferas bajo determinadas condiciones. Esto permitiría diseñar un reactor de mayor capacidad operando en este régimen permanente.

En base a los datos obtenidos de las reacciones, se determinó que el orden de las mismas es 1, aunque a mayores velocidades este orden de reacción se ve afectado.

Perspectivas

Desafortunadamente no fue posible determinar una cinética diferente a velocidades elevadas (500 y 600 ml/min), debido a que no contamos con el medidor de ozono, de manera que este puede ser un trabajo que permita enriquecer los resultados aquí reportados. También, el contar con mayores sensores permitiría determinar las zonas del reactor, que no son efectivas para la reacción, lo que permitiría obtener mejores conclusiones sobre el orden de la reacción de oxidación estudiada en este trabajo.

Además de lo anterior, es necesario complementar este trabajo con la determinación del coeficiente de transferencia de masa para el ozono dadas las condiciones de operación, así como determinar el volumen efectivo de reacción, pues debido a la fase gaseosa que aumenta con el flujo existe una modificación de volumen que podría cuantificarse y de esta manera mejorar la constante de velocidad de reacción.

REFERENCIAS

A. R. José, M. M. José, E.F. Pedro, 2001, "Aprovechamiento electroquímico de la energía", Editorial servicio de publicaciones universidad de la laguna, primera edición, México.

B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddou, H. Takenouti, 2001, "ANODIC BEHAVIOR OF MANGANESE IN ALKALINE MEDIUM", Electrochimica Acta, volumen 46, pag. 2487-2498.

Castro, D.; Díaz, M.L. 2004, la contaminación por pilas y baterías en México, Gaceta Ecológica Núm. 72; Instituto Nacional de Ecología, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

C. L. Mantell, 1980, "Ingeniería electroquímica", Editorial reverté, S.A., cuarta edición, España.

D. C. Harris, 1992, "Análisis químico cuantitativo", Editorial Iberoamericana, tercera edición, México.

Gavilán, A.; Rojas, L.; Barrera, J. 2009, las pilas en México: un diagnóstico ambiental, Instituto Nacional de Ecología, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.

H. Eric, 1968, "Química los elementos y sus reacciones", Editorial reverté, S.A, segunda edición, España.

H. S. Fogler, 2001, "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas", Editorial Pearson Educación de México S.A de C.V, tercera edición, México.

Instituto Nacional de Ecología (INE). 2007. Análisis de contenidos de metales en pilas alcalinas nuevas y usadas cuya disposición final se realiza en tiraderos municipales. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.

Instituto Nacional de Ecología (INE).2008. Evaluación de la liberación de las sustancias potencialmente tóxicas por la disposición de pilas primarias y secundarias. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.

J. B. Fernando, 1995, "Ozone Reactions Kinetics for Water and Wastewater Systems", Editorial LEWIS PUBLISHERS, primera edición, U.S.A.

L. Octave, 2009, "Ingeniería de las reacciones químicas", Editorial Limusa S.A de C.V, tercera edición, México.

M. G. Fontana, N. D. Greene, 1978, "Corrosion engineering", Editorial McGraw-Hill, segunda edición, Japón.

M. B. Andrea, R. E. Denise, S. T. Jorge, 2004, "An overview on the current processes for the recycling of batteries", Journal of power sources, volume 135, pag. 311-319.

P. Marcel, 1974, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Editorial CEBELCOR, segunda edición, U.S.A.

Semarnat: Directorio de Centros de Acopio de Materiales provenientes de Residuos en México.

T. L. Brown, H. E. Lemay Jr. "Química la ciencia central", Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A, tercera edición, México.

http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Documents/pdf/cap_7_residuos.pdf

http://www.semarnat.gob.mx/transparencia/transparenciafocalizada/residuos/Documents/directorio_residuos.pdf