

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN
DE HIPOCLORITO DE SODIO EN LA EMPRESA COSMOGREEN S.A.S UBICADA EN LA
CIUDAD DE CÚCUTA**

María Alejandra Quintín Vargas

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA

2019

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN
DE HIPOCLORITO DE SODIO EN LA EMPRESA COSMOGREEN S.A.S UBICADA EN LA
CIUDAD DE CÚCUTA**

María Alejandra Quintín Vargas

Trabajo de grado para optar por el título de:
Ingeniero Químico

Director:

Dra. MSc. Jacqueline Corredor Acuña

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, COLOMBIA

2019

DEDICATORIA

Dedico todos mis esfuerzos y luchas de la vida educativa a mis queridos padres, en especial a mi madre, ya que fue ella quien me brindó las herramientas necesarias para ser quien soy hoy en día, y siempre dio su máximo esfuerzo por darme lo mejor.

También, dedico este logro a toda mi familia en general, han sido personas de gran apoyo, que de una u otra manera me han ayudado a llegar al punto en el que me encuentro.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios por haberme guiado a lo largo de mi carrera, a mi madre, por su compañía, por su apoyo, por su amor, por todo lo que me ha ofrecido, sin lugar a dudas este logro ha sido en gran parte gracias a ella; también manifiesto mis agradecimientos con la empresa COSMOGREEN S.A.S por permitirme afianzar mis conocimientos en tan grandiosa compañía, sobre todo humana, por hacer posible la realización de mi pasantía profesional allí y poder ganar experiencia en el mundo laboral, y mis más sinceras gratitudes al personal de laboratorio de esta empresa por el tiempo brindado en explicaciones e informaciones.

Agradezco también a la Doctora Jacqueline Corredor Acuña por su acompañamiento, apoyo, confianza y su invaluable ayuda en la realización de este proyecto, y en general, a todos los maestros respetables y honorables que me enseñaron y me apoyaron en el desarrollo de mi conocimiento como profesional.

Adicionalmente expreso mis agradecimientos a Alejandro García, ha sido un compañero fiel a lo largo de mi carrera, por su amor incondicional, paciencia y apoyo en todo momento, y finalmente, pero no menos importante, a mi familia y amigos que de una u otra forma me apoyaron con la realización de este trabajo.

Gracias

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
OBJETIVOS	13
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	14
JUSTIFICACIÓN.....	15
MARCO TEÓRICO	16
Electroquímica.....	16
Leyes de la electrólisis.....	16
Hipoclorito de sodio.....	18
Producción de hipoclorito de sodio por el método químico.....	19
Producción de hipoclorito de sodio por el método electroquímico.....	19
Descomposición de hipoclorito.....	22
Variables de proceso de la electrólisis de salmuera.....	22
Electrodos.....	23
Espaciado entre electrodos.....	24
Efecto de la concentración de sal.....	25
Efecto de la de la relación de las áreas de superficie de los electrodos.....	26
Efecto de la temperatura de la celda.....	27
Efecto de la densidad de corriente.....	27
Efecto del pH.....	28
Cloruro de sodio.....	28
Métodos de determinación de cloruros y cloro.....	30

Análisis de cloruros.....	30
Análisis de cloro libre.....	31
Electrólisis por membrana.....	32
METODOLOGÍA.....	34
Preparación solución cloruro de sodio.....	34
Selección material de los electrodos	34
Recubrimiento por tecnología autocatalítica de Níquel (Ni), fósforo (P) y cobre (Cu)	35
Determinación de valores de parámetros (Intensidad de corriente, concentración de salmuera y espaciado entre electrodos)	36
Selección de cloruro de sodio (Refisal o Hidrosal)	37
Selección de temperatura adecuada	38
Comparar el proceso con agua de distinta dureza	39
Medición de concentración de hipoclorito y análisis de cloruros.....	41
ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL PROYECTO.....	44
CONCLUSIONES.....	55
RECOMENDACIONES.....	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXOS.....	61
ANEXO A. Resultados de la concentración de hipoclorito de sodio de todas las muestras por el método yodométrico	61
ANEXO B. Resultados de la concentración de hipoclorito de sodio de las muestras que se midieron por el método colorimétrico DPD	63
ANEXO C. Resultados de las comparaciones múltiples del análisis ANOVA de un factor.....	64

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones para sal Hidrosal y Refisal	29
Tabla 2. Configuración de electrodos manteniendo el grafito como ánodo	34
Tabla 3. Configuración de electrodos manteniendo el acero inoxidable como ánodo	34
Tabla 4. Valores para la variación de los tres parámetros.....	37
Tabla 5. Configuración para la variación de los parámetros.....	37
Tabla 6. Especificaciones de sal Hidrosal usada en el proceso	38
Tabla 7. Parámetros usados para la variación de la temperatura	39
Tabla 8. Parámetros usados para la selección del agua	40
Tabla 9. Valor promedio del consumo del ánodo de sacrificio.....	44
Tabla 10. Resultados de ANOVA de un factor	54

LISTA DE GRÁFICAS

Pág.

Gráfica 1. Influencia del material de los electrodos usando grafito como ánodo en la concentración de hipoclorito, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, intensidad de corriente: 3.7 A; Temperatura: 18°C, tiempo de electrolisis: 1 hora. .	45
Gráfica 2. .Influencia del material de los electrodos utilizando acero inoxidable recubierto como ánodo en la concentración de hipoclorito, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 hora	45
Gráfica 3. Influencia de la concentración de cloruro de sodio en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Intensidad de corriente: 3.7 A, Temperatura: 18°C, tiempo de electrolisis: 1 h	46
Gráfica 4. Influencia de la intensidad de corriente en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 h.....	47
Gráfica 5. Influencia de la distancia entre los electrodos en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 h.....	48
Gráfica 6. Influencia de la temperatura de la celda en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm, tiempo de electrólisis: 1 h.	49
Gráfica 7. Influencia del tipo de cloruro de sodio en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm	51
Gráfica 8. Influencia de la dureza del agua en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm.....	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación gráfica de electrólisis de salmuera [21].....	22
Figura 2. Efecto del tiempo de electrólisis en función del tipo de cátodo. Ánodo Ti/TiRuO ₂ ; densidad de corriente, 10 A/dm ² ; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C. [20]	24
Figura 3. Efecto de la densidad de corriente en función del tipo de cátodo. Ánodo Ti/TiRuO ₂ ; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h. [20].....	24
Figura 4. Efecto del espacio entre electrodos; Ánodo Ti/TiRuO ₂ ; Cátodo de Ti; Sa/Sc = 1,33; densidad de corriente, 10 A/dm ² ; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h. [20]	25
Figura 5. Efecto de la concentración de NaCl en función del tipo de ánodo. Cátodo de Ti; densidad de corriente, 10 A/dm ² ; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].....	26
Figura 6. Efecto de la relación Sa/Sc; Ánodo Ti/TiRuO ₂ ; Cátodo de Ti; densidad de corriente, 10 A/dm ² ; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].	26
Figura 7. Efecto de la temperatura en función del tipo de ánodo. Cátodo de Ti; Sa/Sc = 1,33 cm; densidad de corriente, 10 A/dm ² ; Concentración de NaCl, 2M; tiempo de electrólisis, 1 h.	27
Figura 8. Efecto de la densidad de corriente en función de la naturaleza del ánodo. Cátodo de Ti; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].....	28
Figura 9. Efecto que tiene el pH sobre el equilibrio entre el cloro gaseoso, el ácido hipocloroso y los iones de hipoclorito [10].....	29
Figura 10. Electrodo utilizados en los experimentos.....	35
Figura 11. Preparación del recubrimiento para la lámina del acero inoxidable	36
Figura 12. Montaje para la electrólisis de cloruro de sodio.....	39
Figura 13. Solución de hipoclorito de sodio sin filtrar	40
Figura 14. Solución de hipoclorito de sodio filtrada	40
Figura 15. Espectrofotómetro utilizado para la medición de concentración de cloro	41
Figura 16. Muestra después de agregar reactivo DPD.....	41
Figura 17. Procedimiento para la medición de concentración de hipoclorito de sodio por el método yodométrico	42
Figura 18. Procedimiento del método argentométrico	42

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de grado fue realizar el diseño y la implementación de una celda electrolítica para la obtención de hipoclorito de sodio a una concentración del 4% aproximadamente, a partir de la electrólisis de cloruro de sodio para evaluar la aplicabilidad en la elaboración de algunos productos de la empresa Cosmogreen, debido a que los proveedores actuales de hipoclorito que tiene la empresa presentan dificultades a la hora de entrega de la materia prima, también se disminuyen los riesgos que tiene la manipulación y transporte de este agente desinfectante y por último, la posibilidad de producir hipoclorito directamente en las áreas de consumo implica una significativa reducción en costos de adquisición.

Inicialmente se hizo la investigación de las variables involucradas en la electrólisis de cloruro de sodio para la realización del estudio de la influencia de cuatro (4) parámetros operativos: concentración del electrolito, densidad de corriente, espaciado de electrodos y temperatura de operación; se desarrollaron los experimentos para la selección del material de los electrodos (ánodo y cátodo) y para la determinación de valores de los cuatro parámetros mencionados en los que se permitió una mayor concentración de hipoclorito de sodio, en este paso se varió el parámetro operativo evaluado y todos los demás se mantuvieron constantes, también se realizó un análisis para determinar la influencia de la dureza del agua y del tipo de cloruro de sodio utilizado (Refisal e Hidrosal), la concentración del hipoclorito producido se estimó mediante la técnica yodométrica y colorimétrica de DPD; teniendo en cuenta los resultados de los 64 experimentos realizados se analizó el efecto que tienen las variables de operación sobre la concentración de hipoclorito obtenido. Las mejores condiciones de operación para la obtención de este compuesto al 3.85 % p/v, a partir de la electrólisis de cloruro de sodio, fueron: concentración de sal de 3 molar, intensidad de corriente de 3.7 Amperios, espaciado de electrodos de 1 cm, y temperatura entre 35 – 40 °C y un tiempo de operación de 1 hora.

Finalmente, se estableció que el costo para producir 1 kg de hipoclorito de sodio al 3.85% con la configuración implementada fue de \$ 365.342.

PALABRAS CLAVE: Electrólisis, salmuera, diseño, implementación, hipoclorito de sodio.

ABSTRACT

The objective of this degree work was to carry out the design and implementation of an electrolytic cell to obtain sodium hypochlorite at a concentration of approximately 4%, from the sodium chloride electrolysis to evaluate the applicability in the preparation of Some products of the Cosmogreen company, due to the fact that the current hypochlorite suppliers that the company has present difficulties in the delivery of the raw material, also reduce the risks of handling and transporting this disinfectant agent and finally, The possibility of producing hypochlorite directly in the areas of consumption implies a significant reduction in acquisition costs.

Initially the investigation of the variables involved in the sodium chloride electrolysis was carried out for the study of the influence of four (4) operating parameters: electrolyte concentration, current density, electrode spacing and operating temperature; Experiments were developed for the selection of the material of the electrodes (anode and cathode) and for the determination of values of the four parameters mentioned in which a higher concentration of sodium hypochlorite was allowed, in this step the operating parameter evaluated was varied and all the others were kept constant, an analysis was also carried out to determine the influence of the hardness of the water and the type of sodium chloride used (Refisal and Hydrosal), the concentration of the hypochlorite produced was estimated using the household and colorimetric technique DPD; Taking into account the results of the 64 experiments performed, the effect of the operating variables on the concentration of hypochlorite obtained was analyzed. The best operating conditions for obtaining this compound at 3.85% w / v, from the sodium chloride electrolysis, were: 3 molar salt concentration, current intensity of 3.7 Amps, electrode spacing of 1 cm, and temperature between 35 - 40 ° C and an operating time of 1 hour.

Finally, it was established that the cost to produce 1 kg of 3.85% sodium hypochlorite with the configuration implemented was \$ 365,342.

KEY WORDS: Electrolysis, brine, design, implementation, sodium hypochlorite.

INTRODUCCIÓN

La electroquímica es el estudio de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas, en esta rama intervienen reacciones Redox donde se produce un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. Una reacción de electrólisis se lleva a cabo en una celda electrolítica, emplea una fuente externa de energía para impulsar una reacción electroquímica no espontánea, el medio que transporta la corriente dentro de una celda electrolítica puede ser una sal fundida o una disolución de un electrolito, por ejemplo, en esta investigación que se usa electricidad para descomponer cloruro de sodio en los elementos que lo componen (sodio y cloro), los iones sodio recogen electrones y se reducen a Na en el cátodo que interactúan con los iones hidroxilo para producir hidróxido de sodio, simultáneamente hay un movimiento de iones cloro hacia el ánodo, donde se oxidan y producen cloro gaseoso, dejando en la celda el hipoclorito de sodio producido junto con el resto de la salmuera no consumida en el proceso de electrólisis.

El hipoclorito de sodio (NaClO) se utiliza a gran escala para la eliminación de olores, desinfección del agua y como agente blanqueador, se produce por método químico cuando se quiere almacenar durante un largo tiempo y por el método electroquímico de producción in situ cuando su almacenaje es por corto tiempo, se prefiere la electro síntesis de NaClO debido a que disminuye el costo de adquisición y el peligro ambiental asociado con el almacenamiento y transporte de este producto, este proceso se puede realizar en celdas de diafragma, mercurio y de membrana de intercambio iónico, la tecnología de celdas de membrana es el método más importante para la producción de cloro, ya que es más eficiente, productivo y ecológico que los otros dos.

En esta investigación se realizó la caracterización de una celda electrolítica sin membrana para la generación de hipoclorito de sodio utilizando salmuera, se determinó este diseño mediante el estudio de factores influyentes como el material del electrodos, la densidad de corriente, el espaciamiento entre electrodos y la temperatura de operación que afectan el proceso de producción de hipoclorito de sodio.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Diseñar e implementar una celda electrolítica para la producción de hipoclorito de sodio en la empresa Cosmogreen S.A.S ubicada en la ciudad de Cúcuta.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar valores de parámetros tales como concentración del electrolito, intensidad de corriente, espaciado de electrodos y temperatura de operación para una concentración mayor de hipoclorito de sodio.
- Seleccionar los materiales potenciales para la fabricación de los electrodos de la celda.
- Realizar un estudio de los efectos causados por la dureza del agua en la electrólisis de salmuera para producir hipoclorito de sodio.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El hipoclorito de sodio es un agente desinfectante que se usa ampliamente como insumo en producción de blanqueadores de limpieza de uso doméstico, para el tratamiento y desinfección de agua para el consumo humano; en San José de Cúcuta aproximadamente el 4% de la población tiene ausencia del servicio de agua potable [1], por lo tanto, esta población rural acude a ríos o pozos como recurso de agua para consumir, que se podría desinfectar y convertir en un agua apta para ingerir adicionándole un volumen mínimo de hipoclorito de sodio al 3%.

Cosmogreen S.A.S está ubicada en Cúcuta – Norte de Santander, es una empresa de fabricación de productos de limpieza integral para el hogar y la industria, tienen un costo de adquisición del hipoclorito alto, producen semanalmente 7200 litros de cloro denso, que necesita 1248 litros de hipoclorito de sodio, generando una inversión semanal de \$ 1.800.000 en esta materia prima.

Además, en este momento existen sólo tres empresas que producen de manera masiva hipoclorito de sodio: **QUIMPAC**, **BRINSA** y **MEXICHEM DERIVADOS COLOMBIA S.A** que abastecen todo el mercado nacional, por lo tanto la producción de este compuesto en Cúcuta aumentaría la oferta en el mercado en la región [2].

JUSTIFICACIÓN

Para la desinfección del agua para el consumo humano se debe eliminar la turbiedad del agua y se dosifica la cantidad de hipoclorito dependiendo su concentración, por la ruta electroquímica se obtiene al 3%, por lo tanto, para tratar 1000 litros de agua se necesitan 20 mililitros de hipoclorito, lo que significa una solución fácil, cómoda y efectiva [3].

Existe dos maneras de producir hipoclorito de sodio, el método químico y el electroquímico, este segundo método se escogió ya que genera menores costos de energía y de cantidad de cloruro de sodio que el método químico, debido a que en este es necesario un proceso de enfriamiento para el producto final ya que es una reacción exotérmica e inestable con el aumento de temperatura.

Cosmogreen S.A.S requiere obtener hipoclorito de sodio a partir de electrólisis de salmuera ya que es una tecnología bastante factible debido a su facilidad de manejo y a que sus únicas materias primas son sal común y agua, implementando el proceso electroquímico para la producción de este compuesto les disminuye en un 40% aproximadamente el costo de adquisición de hipoclorito, eliminaría costos de transporte, aumentaría la disponibilidad de este producto en la región, y no sería dependiente de una empresa en el suministro de una materia prima.

Esta investigación brinda la solución a problemas actuales tanto de Cosmogreen como de una parte de la comunidad cucuteña, por medio de una tecnología económica que tiene la capacidad de transformar materias primas en productos químicos con un alto grado de utilidad.

MARCO TEÓRICO

Electroquímica

La electroquímica está dedicada al estudio de la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante las reacciones de óxido-reducción (Redox), consiste en aplicar un potencial eléctrico a una determinada sustancia para separar los iones, la electricidad genera el paso de electrones de un lado a otro y permite que se den dichas reacciones [4]. El científico británico Humphrey Davy estudió las fuerzas envueltas en la separación de los elementos, y generó un nuevo campo de estudio conocido como electroquímica por sus descubrimientos en el estudio de la pila eléctrica. En 1833, Michael Faraday logró demostrar matemáticamente las leyes de la electrólisis que llevan su nombre [5].

Leyes de la electrólisis

Ley de electrólisis de Faraday

El físico Michael Faraday empezó a estudiar la relación entre la electricidad y las reacciones químicas para establecer las leyes cuantitativas utilizadas en los procesos electrolíticos.

Primera ley de la electrólisis de Faraday: La masa de una sustancia modificada (m) en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida a ese electrodo. La cantidad de electricidad se refiere a la carga eléctrica, típicamente medida en Coulomb, y no a la corriente eléctrica [6].

Segunda ley de electrólisis de Faraday: Para una cantidad dada de electricidad, la masa de un material elemental alterado en un electrodo es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es su masa molar (M) dividida por un número entero que depende de la reacción experimentada por el material (electrones transferidos por ion, n) [6].

La forma matemática de las leyes de Faraday puede ser representada por la ecuación 1.

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) * \left(\frac{M}{n}\right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde F es la constante de Faraday, que es igual 96500 C/mol y representa la cantidad de carga eléctrica que tiene un mol de electrones y Q es la carga eléctrica total que pasó por la solución

que es representada por la intensidad de la corriente (I) en amperios por el tiempo (t) que transcurre en segundos.

Para la primera ley de Faraday, M , F y n son constantes, de modo que cuanto mayor sea el valor de Q , mayor será m y para la segunda ley de Faraday, Q , F y n son constantes, de modo que cuanto mayor sea el valor de M/n (peso equivalente), mayor será m , por lo tanto, un proceso de electrólisis es más eficiente cuando se aplica una alta intensidad de corriente durante un tiempo prolongado, que cuando se utiliza una baja intensidad de corriente en un corto periodo de tiempo [7].

Ecuación de Nernst

La **fuerza electromotriz (FEM)** es la diferencia de potencial entre dos electrodos, proporciona la fuerza motriz que provoca el movimiento de electrones a lo largo del circuito, la FEM de una celda, se llama también **potencial de celda**, es la diferencia entre dos potenciales de electrodo (ánodo y cátodo), se denota como E_{celda} , se mide en Voltios (V), depende de las reacciones específicas que se llevan a cabo en cada uno de los electrodos, de la temperatura, de las concentraciones de reactivos y productos, indica la espontaneidad de un proceso de óxido-reducción, cuando la reacción de celda se lleva a cabo espontáneamente, este potencial es positivo, es decir, la energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo [8].

El potencial estándar de celda, E°_{celda} , está dado por el potencial estándar de reducción de la reacción catódica, E°_{red} (cátodo), menos el potencial estándar de reducción de la reacción anódica, E°_{red} (ánodo), como se muestra en la ecuación 2, el E°_{red} (cátodo) y el E°_{red} (ánodo) se encuentran en tablas de potencial de reducción a condiciones estándar (temperatura de 25°C, presión de 1 atm y concentraciones 1M) [8].

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{ánodo}) \quad \text{Ecuación 2}$$

El cambio de **energía libre de Gibbs**, ΔG , es una medida de la espontaneidad de un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes, se relaciona con el potencial de celda según la ecuación 3 [8].

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ecuación 3}$$

En esta ecuación, n es un número positivo sin unidades que representa también el número de electrones que se transfieren en la reacción.

Para calcular el potencial de celda en condiciones no estándar, el químico Walther Nernst planteó una ecuación que relaciona el potencial Redox de una reacción electroquímica con el potencial estándar de los electrodos, la temperatura y las concentraciones de las especies químicas que experimentan reducción y oxidación [9].

La dependencia de la fuerza electromotriz de celda respecto de la concentración se obtiene a partir del cambio de energía libre, que tiene relación con el cambio de energía libre estándar, ΔG° , como se muestra en la ecuación 4 [8].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde Q , en este caso, es el cociente de reacción, R es la constante de gases ideales (8,314 J/molK) y T es la temperatura en Kelvin.

Se sustituye la ecuación 3 en ecuación 4,

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad \text{Ecuación 5}$$

Se despeja E de la ecuación 5 para obtener la **ecuación de Nernst**,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Ecuación 6}$$

La ecuación 7, es la misma ecuación 6 pero en términos logarítmicos comunes (de base 10), ya que acostumbran presentarla de esta manera.

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad \text{Ecuación 7}$$

Esta ecuación permite hallar la FEM que una celda produce en condiciones no estándar, o bien determinar la concentración de un reactivo o producto midiendo la FEM de la celda [8].

Hipoclorito de sodio

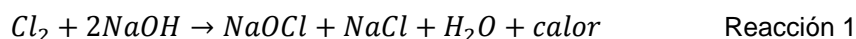
El hipoclorito de sodio es un compuesto químico con la fórmula NaOCl, que tiene un catión de sodio (Na^+) y un anión hipoclorito (OCl^-). Usualmente se encuentra como una solución diluida de

color amarillo pálido [10], es un químico doméstico ampliamente utilizado como desinfectante o agente blanqueador debido a que se considera como un agente oxidante fuerte. El compuesto es inestable y se descompone con mayor facilidad en medio ácido que en medio básico, liberando cloro, razón por la cual las soluciones de hipoclorito de sodio se mantienen a pH 11 [11].

Existen dos métodos para producir soluciones de hipoclorito de sodio, se escoge dependiendo el tiempo de almacenamiento de estas, si son para permanecer almacenadas durante un largo tiempo se usa el método químico y si se van a utilizar después de la preparación se emplea el método electroquímico de producción in situ [11].

Producción de hipoclorito de sodio por el método químico

El hipoclorito de sodio se prepara haciendo reaccionar una solución de soda cáustica diluida con cloro líquido o gaseoso (como se muestra en la reacción 1), dentro de una columna empacada en contracorriente a una temperatura entre 30 y 35°C, es necesario un proceso de enfriamiento para el producto final ya que es una reacción exotérmica e inestable con el aumento de temperatura, el pH final de hipoclorito debe ser de 11, por lo tanto se necesita hidróxido de sodio en exceso para mantener la solución alcalina y disminuir su degradación. Esta ruta tiene la gran ventaja de producir altas concentraciones de hipoclorito (hasta 220 g/L de cloro disponible), sin embargo, debido a los costos de transporte y por razones de seguridad, este proceso de producción no siempre se ve favorecido [12].



Producción de hipoclorito de sodio por el método electroquímico

La producción electroquímica (generación in situ) de soluciones de hipoclorito de sodio es una opción viable cuando no se requiere un largo período de almacenamiento de la solución, con esta ruta se obtiene hipoclorito de sodio a baja concentración (contenido de cloro activo superior a 10g/L). En consecuencia, este proceso se aplica principalmente cuando las concentraciones pequeñas son satisfactorias y cuando los costos de energía y costos de cantidad de cloruro de sodio son más bajos que los costos de transporte y almacenamiento de solución de hipoclorito [11].

Este proceso electroquímico se realiza en una celda electrolítica constituida por tres elementos principales: electrodos, electrolito y fuente de energía, el primer elemento se encarga de conducir la corriente eléctrica y es donde se generan las reacciones óxido-reducción, los electrodos se clasifican como ánodo, en donde se da la reacción de oxidación, y como cátodo, en donde se da la reacción de reducción, en el segundo elemento se encuentran disueltos los iones que quieren separar para producir el compuesto deseado, y el último elemento tiene la función de proporcionar un potencial eléctrico el cual permita que los electrones se transfieran a través del sistema, desde la zona positiva (ánodo) hasta la zona negativa (cátodo) [13] .

La industria cloro – álcali es una de las mayores operaciones electroquímicas en el mundo, esta técnica representa aproximadamente el 96% de toda la producción de cloro [14], produce cloro, solución cáustica (hidróxido de sodio), hidrógeno, e hipoclorito de sodio mediante la descomposición de una solución de sal (cloruro de sodio) en agua. El proceso de electrólisis de cloro-álcali, consiste en adicionar una solución de sal que se descompone electrolíticamente por corriente continua y se produce en una celda con dos compartimentos o electrodos, el ánodo que atrae a los iones negativos (Cl^-) y cátodo que atrae a los iones positivos (Na^+) [15].

A continuación se muestran las diferentes reacciones y semi-reacciones de óxido-reducción que permiten la transformación de la sal como materia prima en hipoclorito de sodio por medio de la presencia de un potencial eléctrico. Como primera medida se produce una reacción física donde los cristales de la sal se rompen para formar iones de Sodio (Na^+) y Cloro (Cl^-) por separado, como se indica en la reacción 2 [5]:



Seguidamente se da la transferencia de electrones entre ánodo y cátodo, para así cambiar el estado de oxidación de aquellas partículas que se oxidan o se reducen.

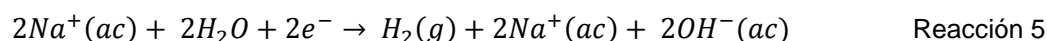
Las partículas cargadas negativamente de cloro son atraídas hacia el ánodo por efecto de la electricidad suministrada, dos iones de cloruro se eliminan de un electrón cada uno para producir cloro molecular, es decir, la oxidación de los iones cloruro como se muestra en la reacción 3 [16]:



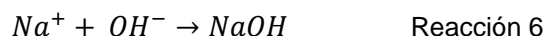
Luego, se produce un proceso de hidrólisis rápida para el cloro que se genera, mediante la reacción 4, produciendo ácido hipocloroso (HOCl) y ácido clorhídrico (HCl).



Al mismo tiempo en el cátodo se da lugar a la semi-reacción de las moléculas de agua presentes como se muestra en la reacción 5, las cuales interactúan con los electrones provenientes del ánodo, y de esta forma se originan los grupos hidroxilo y como subproducto de la reacción se da el hidrógeno gaseoso [17].



Posteriormente, el medio electrolítico se vuelve de carácter básico, debido a que se forma hidróxido de sodio formado por la interacción de los iones sodio que no participaron en las reacciones Redox y con los iones hidroxilo como se muestra en la reacción 6, el hidróxido queda en solución junto con el resto de la salmuera no utilizada en el proceso de electrólisis. El proceso de electrólisis de cloruro se representa en un esquema presentado en la figura 1 [18].



Por último, ocurre una reacción entre los ácidos (HCl y HOCl) que se producen en la reacción del ánodo con la base (NaOH) que se produce en la reacción del cátodo, como se muestra en las reacciones 7 y 8 [19].



Uno de los problemas de este proceso es la generación de reacciones indeseables, el material del ánodo tiene una gran influencia en la selectividad de la celda hacia la formación del hipoclorito, los ánodos a base de titanio platinizado o dióxido de rutenio son más selectivos hacia la evolución de cloro, mientras que los ánodos de óxido de plomo y grafito tienen una mayor tendencia a generar oxígeno [11], además el grafito libera micro y nano partículas de carbono grafitico que son muy difíciles de separar, que funcionan como catalizadores de las reacciones de descomposición, por lo tanto causa inestabilidad en el hipoclorito [20].

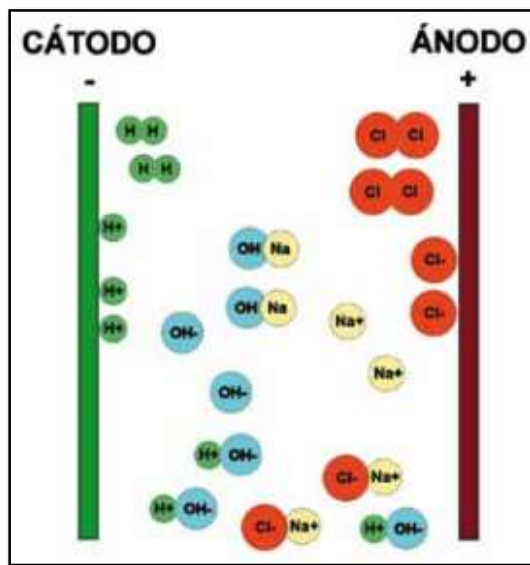


Figura 1. Representación gráfica de electrólisis de salmuera [21]

Descomposición de hipoclorito

Una de las maneras de descomposición de hipoclorito es por la presencia de partículas metálicas como níquel, cobalto o cobre generando la reacción 9, ya que estos metales sirven como catalizadores para producir cloruro de sodio y oxígeno [11].



La segunda forma de descomposición de esta sustancia es por reacciones de descomposición a cloruro de sodio y clorato de sodio, ocurren cuando se utiliza una temperatura superior de 45°C, y se genera una reacción en paso lento inicial que forma clorito de sodio (NaClO₂) y otra en un paso rápido que produce clorato de sodio (NaClO₃) como se muestra en las reacciones 10 y 11, respectivamente [11].



Variables de proceso de la electrólisis de salmuera

Existen diferentes variables que se describirán a continuación que se tienen en cuenta para el diseño de una celda electroquímica, debido a su efecto en el rendimiento de la celda, en la conversión y en la selectividad de las reacciones.

Electrodos

El material del ánodo y del cátodo es uno de los principales factores que afecta el comportamiento de la electrólisis, ya que debe garantizar que se produzcan las reacciones Redox que generan el producto de interés, debe minimizar la formación de reacciones secundarias en el proceso, y además, no puede sufrir afectaciones de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas, por lo tanto, debe tener un alto grado de estabilidad con el medio electrolítico [22]. Los electrodos más recomendados son los de tipo DSA (ánodo dimensionalmente estable) que aseguran la presencia mínima de cloratos e impurezas desestabilizadoras de la solución como [20]:

- Sólidos suspendidos
- Iones metálicos
- Partículas de grafito.

A principios de 1900, para la generación de cloro utilizaban platino o magnetita como ánodo, pero debido al alto costo del platino y la limitación de la densidad de corriente (0.4 kA/m^2) de la magnetita, el grafito se convirtió en el material anódico predominantemente utilizado desde 1913 hasta mediados de los años setenta, fue desarrollado por Acheson y, en 1919, Wheeler mejoró su rendimiento por impregnación con aceite de linaza, aunque fue necesario el reemplazo ya que los bordes del grafito se desgastaban con el aumento del voltaje de la celda, debido al aumento de la separación entre el ánodo y el cátodo. Esto llevó a la búsqueda de estructuras anódicas dimensionalmente estables para reemplazar el grafito y descubrieron que el titanio activado con platino y Pt/Ir ofrecía una excelente resistencia a la corrosión en el servicio de electrólisis de salmuera [23]. Actualmente, los ánodos más comunes utilizados en las celdas electroquímicas para la producción de hipoclorito de sodio son de grafito, titanio con recubrimiento de platino (Ti/Pt) o con óxido de rutenio (Ti/RuO₂), pero se usan más los dos últimos, ya que su perfecta resistencia a la corrosión permite trabajar a altas densidades de corriente, por lo tanto tienden a obtener una mayor eficiencia en la producción de cloro activo con respecto al grafito, como se muestra en las figuras **2 – 6** [20].

Los cátodos más comunes son de grafito, acero inoxidable, níquel, titanio sin recubrimiento o recubierto con óxido de iridio (Ti/IrO₂); los autores Claudio Ronco y Gary Mishkin analizaron el comportamiento de los cuatro primeros cátodos nombrados, manteniendo como ánodo electrodos DSA de Ti/RuO₂, en las figuras 2 y 3 se muestran los resultados de como el cloro activo depende

del tiempo y de la densidad de corriente aplicada, llegan a la conclusión que la composición del material del cátodo tiene poca influencia en la cantidad de cloro activo producido, sin embargo, el futuro del cátodo afecta en el comportamiento de la celda, actuando tanto en la reacción de reducción de los iones de hipoclorito como en la sobrecarga catódica del desarrollo de hidrógeno, que genera tensiones dentro del material y favorece su deformación, por esta razón han implementado recubrimiento de platino e iridio para mejorar las propiedades mecánicas del titanio, y obtener un mejor rendimiento en la producción de cloro activo.

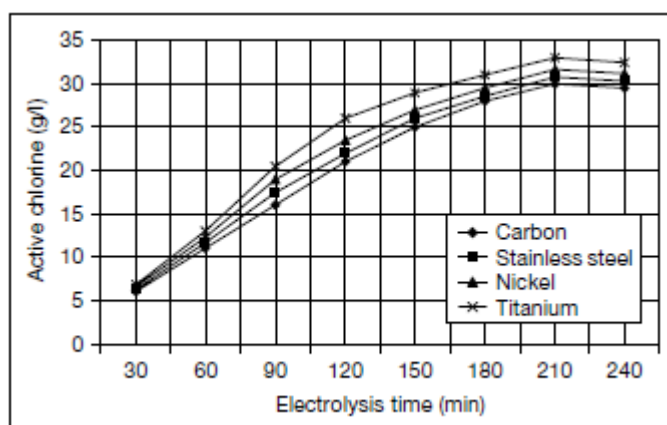


Figura 2. Efecto del tiempo de electrólisis en función del tipo de cátodo. Ánodo Ti/TiRuO₂; densidad de corriente, 10 A/dm²; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C [20].

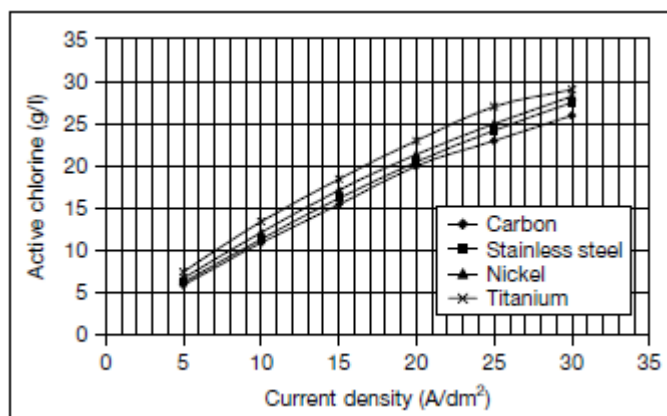


Figura 3. Efecto de la densidad de corriente en función del tipo de cátodo. Ánodo Ti/TiRuO₂; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].

Espaciado entre electrodos

Esta variable afecta cualquier proceso electroquímico ya que una menor distancia favorece la transferencia de electrones hacia los electrodos, en este caso, para la producción de hipoclorito

beneficia la conversión de Cl a ClO, ya que disminuye el potencial, por lo tanto aumenta la densidad de corriente de la celda [24]. La figura 4 ilustra los resultados de los experimentos de Claudio Ronco de la variación de cloro activo en función de la distancia de los electrodos, demostrando que a medida que se incrementa la distancia baja la cantidad de cloro producido, obtuvieron una concentración máxima de cloro con 8 mm de espacio entre ánodo y cátodo, y después de 20mm este valor disminuye radicalmente [20].

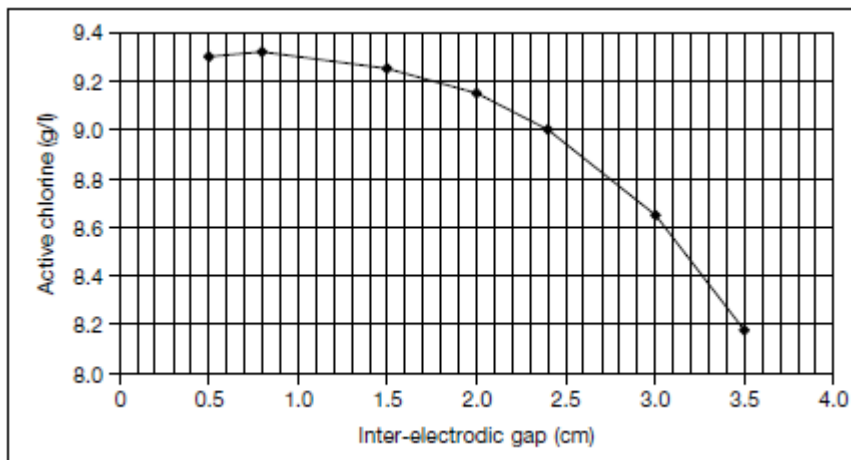


Figura 4. Efecto del espacio entre electrodos; Ánodo Ti/TiRuO₂; Cátodo de Ti; Sa/Sc = 1,33; densidad de corriente, 10 A/dm²; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].

Efecto de la concentración de sal

Para la producción industrial de NaOCl, siempre es apropiado trabajar con salmuera de alta concentración, ya que a mayor concentración del electrolito se obtendrá mayor producción de cloro [25], sin embargo, hay un límite, que por más aumento de concentración de sal no va a existir una variación significativa en el valor de la concentración del hipoclorito, como se evidencia en la figura 5, que a concentraciones superiores de los 170 g/L la concentración de cloro activo tiende hacia un valor asintótico [20].

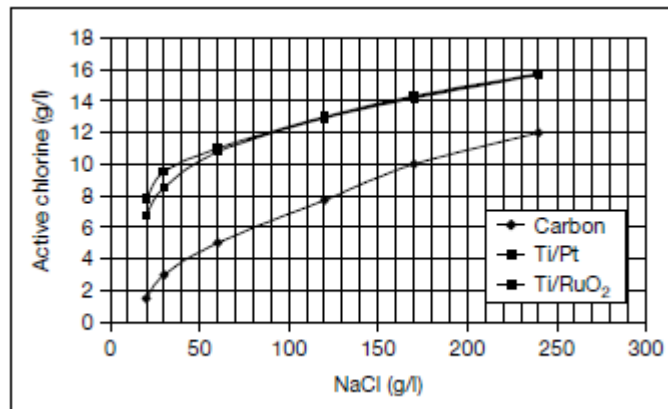


Figura 5. Efecto de la concentración de NaCl en función del tipo de ánodo. Cátodo de Ti; densidad de corriente, 10 A/dm²; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].

Efecto de la de la relación de las áreas de superficie de los electrodos

Un área superficial de ánodo (S_a) grande promueve la transformación de iones cloruro en iones hipoclorito, mientras que un área superficial de cátodo (S_c) pequeño actúa contra la reducción catódica del mismo ion hipoclorito, por lo tanto, la figura 6 muestra los efectos de la relación de las áreas de superficie de los electrodos en la producción de cloro activo, se observa que el valor máximo de cloro activo se encuentra en un valor óptimo de la relación S_a/S_c de 1.33, después de este valor el cloro producido disminuye, por lo tanto, un valor de S_a mayor que S_c favorece la producción de cloro activo [20].

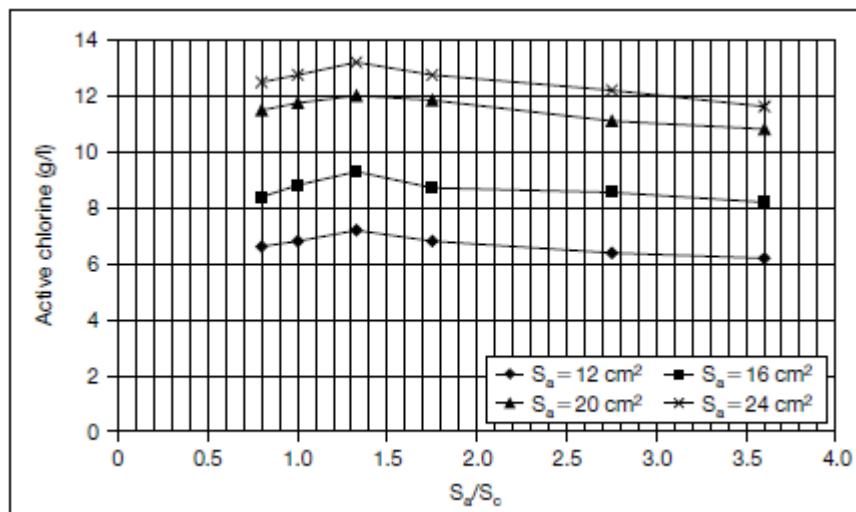


Figura 6. Efecto de la relación S_a/S_c ; Ánodo Ti/TiRuO₂; Cátodo de Ti; densidad de corriente, 10 A/dm²; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].

Efecto de la temperatura de la celda

La tasa de producción del hipoclorito depende de la temperatura, es indispensable trabajar a temperaturas inferiores de 42°C para evitar la formación de cloratos, además, a temperaturas muy altas favorece la descomposición de este compuesto [26], la figura 7 muestra el efecto de la variación de cloro producido con la temperatura para ánodos de grafito, titanio recubierto de óxido de rutenio y de platino, indican que el cloro activo es casi constante entre 10 y 40°C, y luego disminuye a más de 40°C. El mejor rendimiento, en términos de cloro producido utilizando los ánodos Ti/Pt y Ti/RuO₂, en comparación con los ánodos de grafito [20].

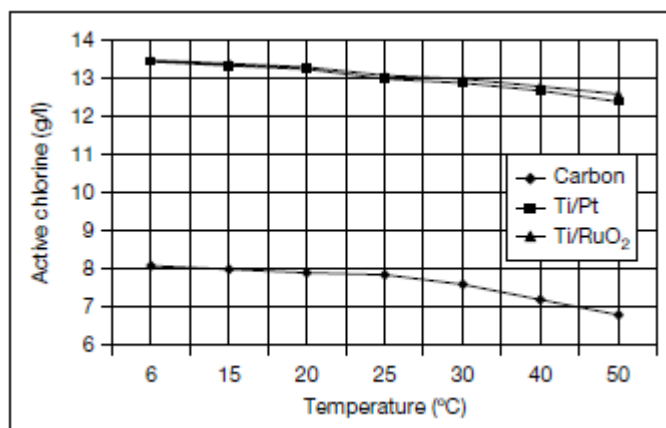


Figura 7. Efecto de la temperatura en función del tipo de ánodo. Cátodo de Ti; Sa/Sc = 1,33 cm; densidad de corriente, 10 A/dm²; Concentración de NaCl, 2M; tiempo de electrólisis, 1 h.

Efecto de la densidad de corriente

La variación de la producción de cloro activo en función de la densidad de la corriente se ilustra en la figura 8, si esta variable aumenta, incrementa también la producción de cloro, ya que la intensidad de corriente por unidad de área aplicada a los electrodos corresponde a la cantidad de electrones que se transfiere por segundo a través de estos [27]; según la figura 8 para los ánodos Ti/Pt y Ti/RuO₂, el cloro activo aumenta casi linealmente con el aumento de la densidad de corriente, pero los ánodos de grafito tienen una tendencia diferente, debido a que la concentración de cloro aumenta hasta un máximo de aproximadamente 12 g/L a 20 A/dm²; más allá de este valor, disminuye bruscamente, debido a la baja tolerancia que tiene el grafito a altas intensidades de corriente justificando las reacciones de formación de clorato y desarrollo de oxígeno prevalecen [20].

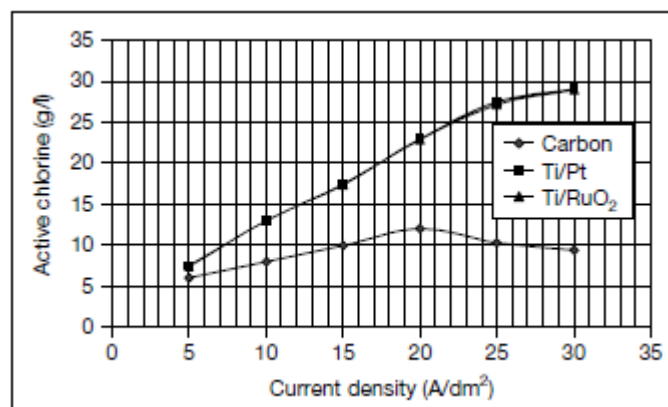


Figura 8. Efecto de la densidad de corriente en función de la naturaleza del ánodo. Cátodo de Ti; Concentración de NaCl, 2M; temperatura, 20°C; tiempo de electrólisis, 1 h [20].

Efecto del pH

Existe un equilibrio entre el cloro gaseoso, el ácido hipocloroso y los iones de hipoclorito, que dependiendo del valor del pH se desplazará hacia cualquiera de los dos sentidos de la reacción [18]. Cuando hay un aumento del pH de la solución, el equilibrio tiende hacia la formación de iones de hipoclorito, si se presenta una reducción del pH de la solución, el equilibrio se trasladará dando lugar a la formación de cloro gaseoso; por debajo de un pH de 2, el equilibrio favorece el cloro, entre un pH de 2 y 7.4 predomina el ácido hipocloroso y por encima de un pH 7.4 predomina el hipoclorito, como se puede ver en la figura 9 [10].

A medida que transcurre el tiempo del proceso de electrólisis para la obtención de NaOCl, el pH de la solución tiende a aumentar, favoreciendo la producción de esta sal y manteniendo el pH básico para su estabilidad, ya que cuando el valor del pH cae, la estabilidad de la solución de hipoclorito disminuye drásticamente [28].

Cloruro de sodio

Las sales son compuestos químicos producidas de una reacción entre un ácido y una base, donde la base suministra el catión, y el ácido el anión, por ejemplo, el cloruro de sodio (NaCl), es un tipo de sal haloidea que se produce de la sosa cáustica y el ácido clorhídrico, es un sólido cristalino, blanco y altamente soluble en agua [29]. Este compuesto es una fuente importante de iones de sodio y cloro utilizados como materia prima para otras síntesis químicas.

Para este proyecto se utilizó cloruro de sodio marca refisal e hidrosal, ya que presentan diferentes especificaciones, en la tabla 1 se muestran las composiciones de cada una.

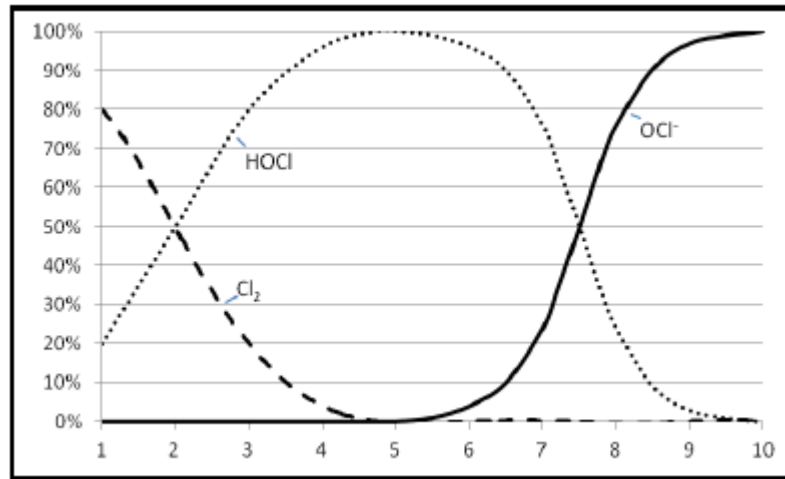


Figura 9. Efecto que tiene el pH sobre el equilibrio entre el cloro gaseoso, el ácido hipocloroso y los iones de hipoclorito [10]

Refisal alta pureza es una sal refinada, yodada y fluorizada para consumo humano, es un ingrediente esencial para la industria alimenticia, tiene como objetivo principal conservar los alimentos, adicionalmente, las estrictas cantidades de yodo y flúor que le agregan al producto contribuyen a la prevención de enfermedades como el bocio, el cretinismo, y caries dental, industrialmente lo usan en la fabricación de conservas, sopas, caldos instantáneos, salsas, snacks, condimentos, derivados lácteos, panadería, alimentos congelados, procesamiento y conservación de carnes [30].

Hidrosal es una sal refinada, purificada, con contenidos mínimos de hierro, calcio, magnesio, no contiene yodo ni flúor, y no es apta para el consumo humano, es usada para la regeneración de resinas de intercambio iónico, la producción en frío, y para procesos de electrólisis, especialmente en la generación de hipoclorito, por su fácil y completa disolución, porque no tiene impurezas, insolubles, aceites, ni grasas, y por su mínima concentración de hierro, calcio y magnesio [31].

Tabla 1. Especificaciones para sal Hidrosal y Refisal

Característica	Unidades	Especificación			
		Hidrosal [32]		Refisal [33]	
		Min	Max	Min	Max
Cloruros	% m/m NaCl	99		99	

Calcio	mg Ca ²⁺ / Kg	0	12	0	1000
Magnesio	mg Mg ²⁺ / Kg	0	2	0	800
Humedad	% m/m de H ₂ O	0	0.05	0	0.2
Yoduro	mg I ⁻ / Kg	-	-	50	100
Fluoruro	mg F ⁻ / Kg	-	-	180	220
Otros insolubles en agua	mg / Kg	0	200	0	1600
Sulfatos	mg SO ₄ / Kg	-	-	0	2800
Arsénico	mg As / Kg	-	-	0	1
Cobre	mg Cu / Kg	-	-	N/A	N/A
Plomo	mg Pb / Kg	-	-	0	1
Cadmio	mg Cd / Kg	-	-	N/A	0.5
Mercurio	mg Hg / Kg	-	-	N/A	0.1
Hierro	mg Fe / Kg	0	0.9	N/A	N/A

Fuente: <http://www.brinsaquimica.com.co/producto/hidrosal/>

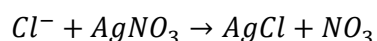
Métodos de determinación de cloruros y cloro

Los métodos de cuantificación usados en esta investigación se basan en el análisis de cloro activo y de cloruros, para establecer la productividad del proceso acerca de la obtención de hipoclorito de sodio a partir de la electrólisis y el consumo de cloruro de Sodio durante el proceso.

Análisis de cloruros

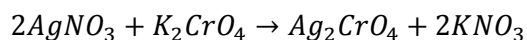
La cuantificación de los iones cloruro se puede realizar por diferentes métodos tales como el argentométrico, de nitrato mercúrico, el potenciométrico, de ferrocianuro y de inyección de flujo de tiocianato mercúrico [34]. En esta investigación se utilizó el método de Mohr (el primer método) ya que es un procedimiento de titulación clásico simple y económico.

El método de Mohr utiliza cromato de potasio (K₂CrO₄) como indicador en la valoración de iones cloruro con una solución estándar de nitrato de plata. Después de que todo el cloruro ha precipitado como cloruro de plata blanco, este se va formando mediante la reacción 12, el primer exceso de titulante da como resultado la formación de un segundo precipitado de cromato de plata rojo ladrillo, que señala el punto final, como se muestra en la reacción 13, este método se utiliza generalmente en una solución neutra o ligeramente alcalina, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Reacción 12

La reacción indicadora del punto es la siguiente:



Reacción 13

El punto final de una valoración de precipitación se puede determinar de distintas formas, bien mediante medida de la turbidez de la disolución o bien mediante el empleo de indicadores visuales [35].

Cuando se origina el precipitado color rojo – anaranjado se toma lectura de la cantidad de nitrato de plata utilizado para la titulación, se aplica la ecuación 8 para determinar la cantidad de cloruros en gramos por litros que se encuentran en la solución original.

$$Cl^{-} (g/L) = \frac{(V_{AgNO_3} - V_{blanco}) * M_{AgNO_3} * PM_{NaCl}}{V_{muestra}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

V_{AgNO_3} es el volumen de solución estándar de nitrato de plata usados para la valoración de la muestra obtenida de la electrolisis en litros (L)

V_{blanco} es el volumen de solución estándar de nitrato de plata usados para la valoración del blanco en litros (L)

$V_{muestra}$ es el volumen de muestra a analizar en litros (L)

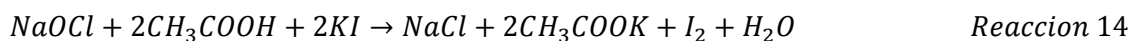
M_{AgNO_3} es la molaridad de la solución de nitrato de plata estandarizada *mol AgNO₃/L solución*

PM_{AgNO_3} es el peso molecular del cloruro de sodio en *g NaCl/mol NaCl*

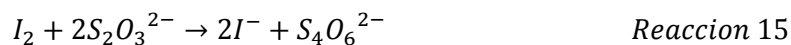
Análisis de cloro libre

Para la determinación de la concentración del cloro activo o residual se implementan técnicas de análisis físico-químico como: el método yodométrico, amperométrico, titulométrico de la DPD ferrosa, colorimétrico de la DPD, de la siringaldacina y la técnica yodométrica de electrodo [36], en esa investigación se utilizaron el yodométrico y el colorimétrico de la DPD para determinar la concentración de hipoclorito de sodio.

La concentración de hipoclorito se determina generalmente mediante valoración yodométrica, en este método, el ion hipoclorito se hace reaccionar primero con un exceso de yoduro de potasio (KI) en un medio ácido para formar yodo (I₂), como se muestra en la reacción 14 [10].



Cada mol de yodo se titula con dos moles de tiosulfato de sodio para determinar la concentración de yodo, como se enseña en la reacción 15; el porcentaje de hipoclorito se calcula luego en función de la concentración de yodo [10].



El contenido de hipoclorito de sodio se puede calcular como porcentaje en peso de NaOCl o como porcentaje en peso de cloro disponible, como se muestra en las ecuaciones 9 y 10, respectivamente [10].

$$\% \text{NaOCl} = \frac{V * N * 0.03722 * 100}{\frac{10}{250} * W} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\% \text{Cloro disponible} = \frac{V * N * 0.03545 * 100}{\frac{10}{250} * W} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

W es el peso original de la muestra en gramos (g)

V es el volumen de solución de tiosulfato de sodio a 0.1N consumidos en mililitros (mL)

N es la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

10/250 es un factor dilución de la solución madre, es decir, alícuota de 10 ml tomada de 250 ml de solución

0.03722 es el peso miliequivalente de NaOCl

0.03545 es el peso miliequivalente de Cl₂

El cloro en la muestra como ion hipoclorito (cloro libre o cloro libre disponible) reacciona inmediatamente con el indicador DPD (N, N-dietil-p-fenilendiamina) para formar un color rosado, cuya intensidad es proporcional a la concentración de cloro, la longitud de onda de medición es 530 nm para espectrofotómetros, el pH de la solución a analizar debe estar comprendido entre 6.2 y 6.5 [37].

Electrólisis por membrana

El proceso de las celdas de membrana se desarrolló en la década de 1950 y lentamente se convirtió en una alternativa competitiva para las celdas de diafragma y de mercurio, la tecnología de celdas de membrana es el método más importante para la producción de cloro, ya que es más

eficiente, productivo y ecológico que los otros dos, consiste en poner una membrana selectiva de intercambio iónico entre el ánodo y el cátodo, permite que solo iones de sodio y una pequeña cantidad de agua pasen a través de ella mientras se mueven hacia el cátodo cargado negativamente, e inhibe el paso de iones de cloro dejándolos en el ánodo. En este proceso, la salmuera de sodio se alimenta a la celda y se distribuye por igual a través de los compartimientos anódicos y para mayor concentración se inyecta soda caustica diluida en el cátodo mientras el agua fluye a través de la membrana.

Las membranas están hechas de una capa de polímero de perfluorosulfonato, una tela de refuerzo de politetrafluoroetileno (PTFE) y un polímero de perfluorocarboxilato, unidos entre sí para que permita una baja resistividad eléctrica y mejor selectividad [38].

Este método tiene la ventaja respecto al método electroquímico sin membrana de obtener de hipoclorito de sodio de elevada pureza (13 %p/v) y reutilización de cloruro de sodio ya que no existe hidróxido sódico que reaccione con el cloro, por lo tanto se puede recuperar para próximos usos.

METODOLOGÍA

Se implementó para los experimentos una celda electrolítica a escala laboratorio con una longitud de 13 cm, un diámetro de 30 cm y se utilizó 550 mL de solución de cloruro de sodio para la generación de hipoclorito de sodio.

Preparación solución cloruro de sodio

Se pesó la cantidad de cloruro de sodio necesaria en una balanza analítica marca KERN 770 \pm 0.001, se disolvió completamente las partículas de sal en 550 mL de agua utilizando un poco de calentamiento y por último, se filtró la solución usando un papel filtro para tenerla totalmente limpia al implementar el proceso.

Selección material de los electrodos

Para la selección de los materiales de los electrodos se disolvió 96.43 g de cloruro de sodio marca refisal en 550 mL de agua, se introdujeron en la solución electrodos de cobre, aluminio, acero inoxidable 316, grafito y acero inoxidable 316 recubierto en diferentes configuraciones como se muestra en las tablas 2 y 3, se conectó cada configuración a una fuente de energía marca EXTECH Instruments para suministrar una intensidad de corriente de 3.7 Amperios (A), se dejó efectuar una (1) hora el proceso a la temperatura ambiente de Pamplona – Norte de Santander (18°C), se determinó la concentración de cloro activo por el método yodométrico y se escogió el material del ánodo y del cátodo que generó mayor producción de hipoclorito. Cada configuración se realizó por duplicado y los electrodos usados se muestran en la figura 10.

Tabla 2. Configuración de electrodos manteniendo el grafito como ánodo

Ánodo	Cátodo	Muestra
Grafito	Cobre	1,2
	Acero inoxidable 316	3,4
	Acero inoxidable 316 recubierto	5,6
	Aluminio	7,8

Fuente: Autor

Tabla 3. Configuración de electrodos manteniendo el acero inoxidable como ánodo

Ánodo	Cátodo	Muestra
Acero inoxidable 316 recubierto	Grafito	9,10
	Acero inoxidable 316	11,12
	Cobre	13,14
	Aluminio	15,16

Fuente: Autor



Figura 10. Electrodo utilizados en los experimentos

Recubrimiento por tecnología autocatalítica de Níquel (Ni), fósforo (P) y cobre (Cu)

Se realizó el recubrimiento por tecnología autocatalítica (electroless) de Ni-Cu-P a una lámina de acero inoxidable 316 con dimensiones de 14 cm x 4,5 cm x 5 mm ya que estos metales son protectores a la corrosión y aumentan la conductividad de la placa; se limpió y se preparó la lámina con una lija de grano fino (de 500), se sumergió durante 5 minutos en una solución de activación que constaba de 200 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37%, se introdujo en la solución electroless durante 2 horas, la temperatura del baño se mantuvo entre 80 – 85 °C usando una plancha de calentamiento IKA C-MAG HP 7 y se controló el pH del baño en un rango de 10.0 a 10.5 usando hidróxido de sodio (NaOH), se midió esta variable utilizando un pHmetro handylab 1, se pesó la lámina antes y después del recubrimiento en una balanza analítica marca AND HR-250A \pm 0.001, el procedimiento se evidencia en la figura 11 [39].

Para la preparación del líquido de recubrimiento de Ni-P-Cu, se disolvieron 10 g de sulfato de Níquel, 3 g de sulfato de cobre, 11 g de hipofosfato de sodio, 20 g de citrato de sodio y 10 g de acetato de sodio en 250 mL de agua destilada en un vaso de precipitado, se aforó a 500 mL, se llevó el pH a 10.03, y se le realizó un proceso de filtrado a la solución [39].

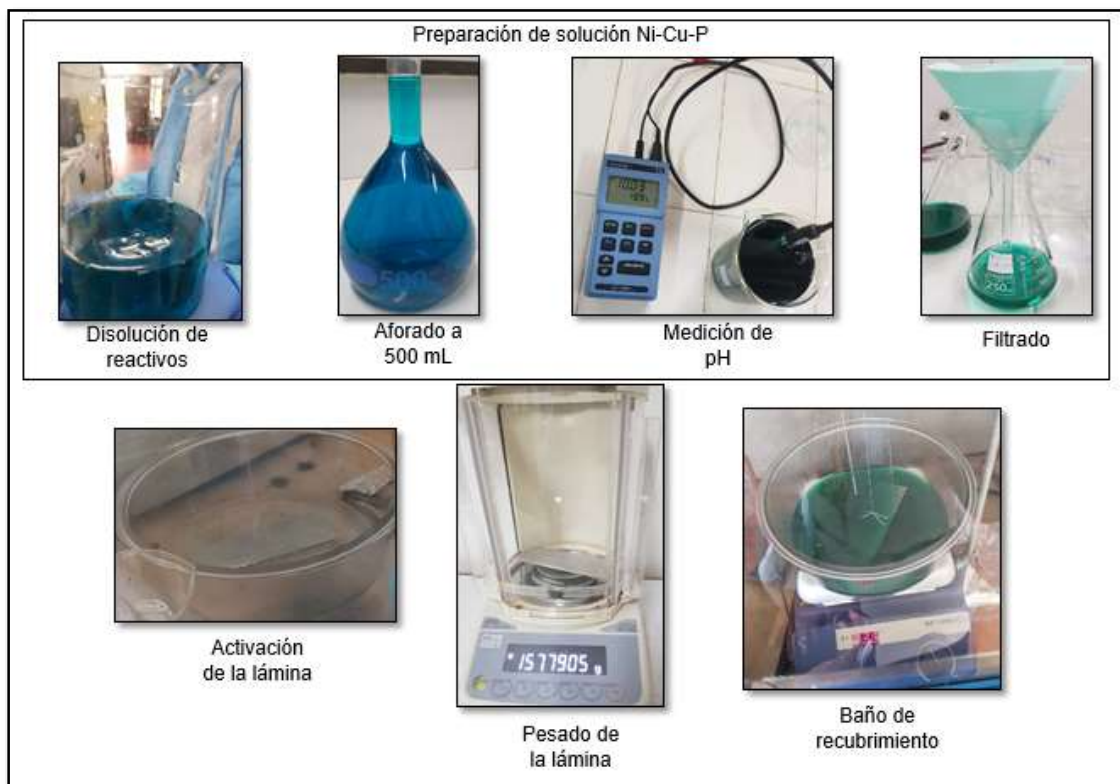


Figura 11. Preparación del recubrimiento para la lámina del acero inoxidable

Determinación de valores de parámetros (Intensidad de corriente, concentración de salmuera y espaciado entre electrodos)

Se realizó variación de la concentración de salmuera, intensidad de corriente y distancia entre los electrodos, debido a que estas variables de operación influyen en la producción de hipoclorito de sodio, se utilizaron los dos materiales seleccionados, grafito como ánodo y acero inoxidable recubierto como cátodo con dimensiones 14cm X 4cm X 5 mm y 14.5cm X 4.7cm X 5mm (largo*ancho*espesor), respectivamente.

Los valores tomados para cada uno de los parámetros se escogieron en base a estudios previos y se muestran en la tabla 4, se fue variando uno a uno; se empezó con la concentración de sal teniendo estable la intensidad de corriente y la distancia entre electrodos como 3.7 A y 1.5 cm, respectivamente, se siguió con la variación de la intensidad de corriente dejando constante la concentración de sal en 3 molar (M) y el espacio entre los electrodos en 1.5 cm y por último se evaluó el efecto del espaciado entre electrodos manteniendo constante las otras dos variables en

3 M y 3.7 A; cada configuración realizada se muestra en la tabla 5.

Cada experimento se realizó por triplicado utilizando sal Refisal, se efectuó el proceso de la electrolisis durante 1 hora a una temperatura de 18°C, se midió la concentración de cloro activo por el método yodométrico y se seleccionó el valor para cada parámetro que generó una concentración más alta de hipoclorito.

Tabla 4. Valores para la variación de los tres parámetros

Concentración de salmuera (mol/L)			Intensidad de corriente (A)		Distancia entre electrodos (cm)		
0.5	3	5	2	3.7	1	1.5	3

Fuente: Autor

Tabla 5. Configuración para la variación de los parámetros

Muestra	Concentración de sal (mol/L)	Intensidad de corriente (A)	Distancia entre electrodos (cm)
17, 18, 19	0.5	3.7	1.5
20, 21, 22	3		
23, 24, 25	5		
26, 27, 28	3	2	1.5
29, 30, 31		3.7	
32, 33, 34		4.3	
35, 36, 37	3	3.7	1
38, 39, 40			1.5
41, 42, 43			3

Fuente: Autor

Selección de cloruro de sodio (Refisal o Hidrosal)

Teniendo los valores escogidos para los parámetros ya mencionados (3 mol/L, 3.7 A y 1 cm) se realizaron pruebas por triplicado con dos tipos de cloruro de sodio: Refisal e Hidrosal, las especificaciones de sal Hidrosal utilizada en el proceso se muestran en la tabla 6 (estos valores los entrega el proveedor); se agregó a la celda electrolítica 550 mL de agua y 96.44 g de cada

tipo de sal, se sumergió el grafito y el acero inoxidable recubierto a la solución, se conectaron a la fuente de poder, se dejó efectuar el proceso durante 1 hora a temperatura ambiente de Pamplona y se midió concentración final de cloro activo con el método yodométrico.

Tabla 6. Especificaciones de sal Hidrosal usada en el proceso

Propiedad	Unidades	Resultado
Pureza	% P/P	99.7
Magnesio	Ppm Mg ⁺²	1.01
Calcio	mg / Kg Ca ⁺²	6.19
Hierro	Mg / L Fe ⁺²	0.5
Humedad	% P/P	0.015
Otros insolubles en agua	mg / Kg	35

Fuente: Autor

Selección de temperatura adecuada

Teniendo establecidos los parámetros y el tipo de sal (se muestran en la tabla 7) se realizaron ensayos por triplicado a tres rangos de temperaturas diferentes: 18°C, 35 - 40°C y 50 – 55 °C, inicialmente se preparó la solución de cloruro de sodio, se hizo el montaje para llevar a cabo la electrólisis como se muestra en la figura 12, se dejó ejecutar durante una hora, se mantuvo la temperatura en ese tiempo usando una plancha de calentamiento y se midió la concentración de cloro con el método yodométrico y con el método colorimétrico de la DPD.



Figura 12. Montaje para la electrólisis de cloruro de sodio

Tabla 7. Parámetros usados para la variación de la temperatura

Muestra	Temperatura (°C)	Concentración de salmuera (mol/L)	Intensidad de corriente (A)	Distancia (cm)
50, 51, 52	18	3	3.7	1
53, 54, 55	35 - 40			
56, 57, 58	50 - 5			

Fuente: Autor

Comparar el proceso con agua de distinta dureza

Por último, se realizaron ensayos por triplicado para la generación de hipoclorito de sodio con dos tipos de agua como se muestra en la tabla 8: tomada directamente del pozo de la Zona Franca de Cúcuta que tiene una dureza aproximadamente de 500 ppm (agua dura) y con el agua usada para el proceso de producción en Cosmogreen que esta alrededor de 20 ppm (agua blanda); se preparó la solución de cloruro de sodio con cada tipo de agua, se sumergieron los electrodos, se conectaron a la fuente de poder para suministrar la energía necesaria, se llevó a

cabo el proceso durante una hora manteniendo la temperatura inferior a 40°C, se midió la concentración de cloro con el método yodométrico.

Tabla 8. Parámetros usados para la selección del agua

Muestra	Agua	Concentración de salmuera (mol/L)	Intensidad de corriente (A)	Distancia (cm)
59, 60, 61	Blanda	3	3.7	1
62, 63, 64	Dura			

Fuente: Autor

Antes de realizar la medición de la concentración de cloro activo se filtró la solución resultante de la electrólisis, debido a que los electrodos desprendían partículas de suciedad, en la figura 13 se muestra la solución de hipoclorito sin filtrar y en la figura 14 se enseña filtrada.

En todos los experimentos se midió temperatura y pH, y se observó voltaje e intensidad de corriente marcados en la fuente de poder, a partir del inicio de la electrólisis se tomó medida cada 5 minutos durante la primera media hora y posteriormente cada 10 minutos hasta el término de una hora.



Figura 13. Solución de hipoclorito de sodio sin filtrar



Figura 14. Solución de hipoclorito de sodio filtrada

Medición de concentración de hipoclorito y análisis de cloruros

Para la medición de la concentración de NaClO por el método colorimétrico DPD se tomaron 10 mL de la solución filtrada resultante de la electrólisis, se mezclaron con un sobre de reactivo en polvo de DPD en una celda del equipo, al adicionar el reactivo indicador la solución cambió a un color rosa como se muestra en la figura 16, se realizó la medición de la concentración de cloro en mg/L en el espectrofotómetro marca HACH DR 3800 a 530 nm, y se aplicó estequiometría (1 mol de cloro produce 1 mol de hipoclorito) para determinar la cantidad de hipoclorito de sodio en la muestra analizada; el espectro utilizado para llevar a cabo estas mediciones se muestra en la figura 15.

$$\frac{gCl_2}{L} * \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{70.9 \text{ g } Cl_2} * \frac{1 \text{ mol } NaOCl}{1 \text{ mol } Cl_2} * \frac{74.45 \text{ g } NaOCl}{1 \text{ mol } NaOCl} = \frac{g \text{ NaOCl}}{L}$$

Para la aplicación del método yodométrico, se aforaron 25 mL de solución de hipoclorito de sodio hasta 250 mL con agua filtrada, se tomó una alícuota de 10 mL, se le adicionó 50 mL de agua, 5 mL de ácido glacial acético, 0.5g de yoduro de potasio y se mezcló durante 2 minutos, se empezó la titulación con tiosulfato de sodio al 0.1 N hasta que tornó un color amarillo tenue, se agregó 5 mL de almidón al 1% y se continuo la titulación hasta que cambió al color traslucido; se aplicó la ecuación 15 para determinar la concentración de hipoclorito de sodio en la muestra estudiada; este procedimiento se evidencia en la figura 17.



Figura 15. Espectrofotómetro utilizado para la medición de concentración de cloro



Figura 16. Muestra después de agregar reactivo DPD



Figura 17. Procedimiento para la medición de concentración de hipoclorito de sodio por el método yodométrico

También se midió la cantidad de cloruro de sodio que quedó al final del proceso a las muestras que se hicieron con agua blanda, se tomó 100 mL de la solución filtrada resultante de la electrólisis, se ajustó el pH de la alícuota en una escala de 7 a 10, se colocó 1 mL de la solución indicadora de cromato de potasio en la muestra, se tituló con nitrato de plata y se utilizó la ecuación 17 para calcular la cantidad de cloruro de sodio resultante, en la figura 18 se evidencia el procedimiento para el método argentométrico.

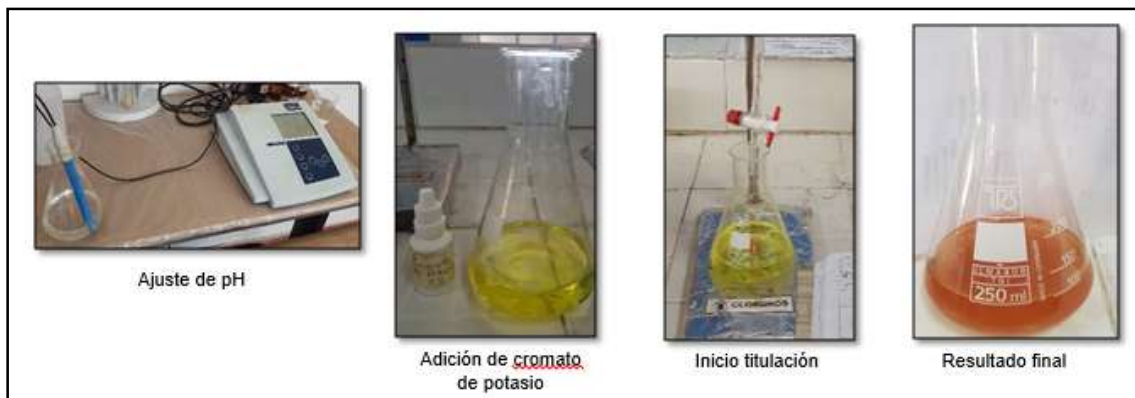


Figura 18. Procedimiento del método argentométrico

Costo del hipoclorito de sodio

Se estableció el costo por kilogramo de hipoclorito de sodio al 3.85 % P/V por este método de producción, se empezó realizando el cálculo de la potencia requerida para el proceso mediante la ecuación 8, para determinar el costo de energía se tuvo en cuenta que el valor del kilovatio es de \$534 en la zona franca de Cúcuta de acuerdo con la empresa de energía CENS, se calculó el costo de sal consumida por kilogramo de hipoclorito generado, teniendo en cuenta que el valor de kilogramo de hidrosal es \$ 950, y por último se halló el costo por kilogramo de hipoclorito sumando estos dos valores, no se tiene en cuenta el agua usada para el proceso ya que no tiene costo por estar en la zona franca de Cúcuta.

$$Potencia (W) = Intensidad de corriente (A) * Voltaje (V) \quad Ecuación 8$$

ANALISIS Y RESULTADOS DEL PROYECTO

En el anexo A y B se enseñan los resultados de las concentraciones de hipoclorito de sodio de todas las muestras realizadas, que se encuentran numeradas en la metodología, las gráficas se realizaron con el promedio generado de cada una de las muestras.

Las gráficas realizadas en este capítulo se realizaron con la media de cada uno de los ensayos.

Material de electrodos

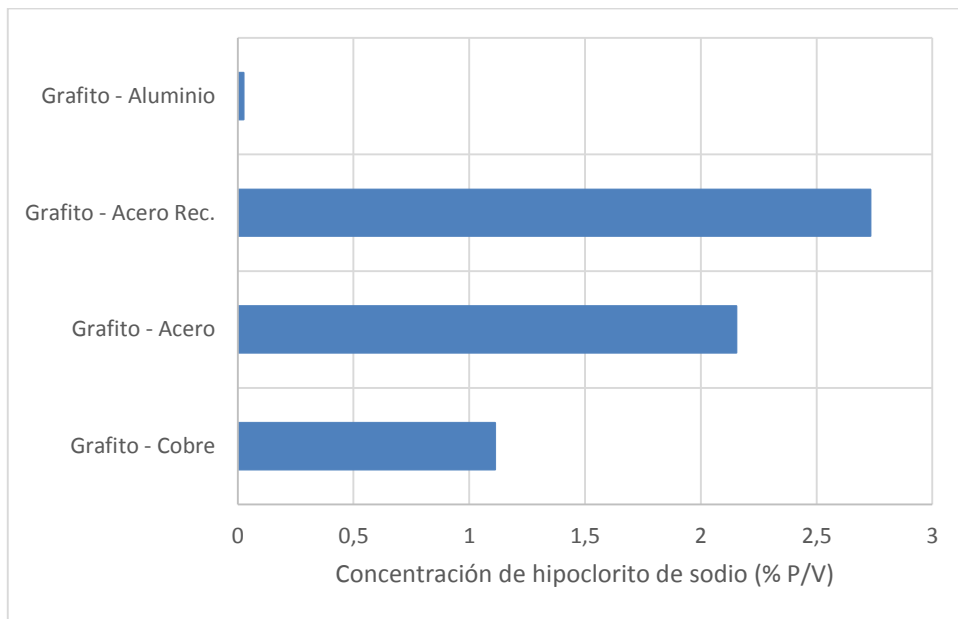
El éxito de una tecnología electroquímica depende de la selección adecuada del material del electrodo, un buen material de electrodo debe tener una buena actividad electrocatalítica y selectividad para asegurar la velocidad de formación requerida y la pureza del producto final, debe tener una excelente estabilidad y también debe estar disponible a un costo razonable.

Las gráficas 1 y 2 muestran la influencia del material de los electrodos usando grafito y acero inoxidable 316 recubierto como ánodo, respectivamente, se evidencia una variación significativa en la concentración por el material del ánodo debido a que el acero inoxidable con recubrimiento tiene baja selectividad, por lo tanto, reduce la migración de los iones cloruro generando bajas concentraciones de hipoclorito como se muestra en la gráfica 2, que su máxima concentración fue de 0.28 g/L en la configuración 1, además el consumo de esta lámina fue mucho mayor que la de grafito como se ve en la tabla 9, por lo tanto, se descarta este material como ánodo, en la figura 19 se muestra que producción de NaOCl fue insignificante tanto para el aluminio como para el cobre, se consideran metales buenos conductores, fácilmente disponibles pero la baja eficiencia del proceso para la producción de NaOCl muestra que no son adecuados cuando se utilizan como material de electrodo (0,02 y 1,11 g/L respectivamente), además el cobre tuvo baja resistencia a la corrosión; finalmente se escogió grafito como ánodo y acero inoxidable recubierto como cátodo ya que esta configuración obtuvo la concentración máxima de hipoclorito de 2.73 g/L.

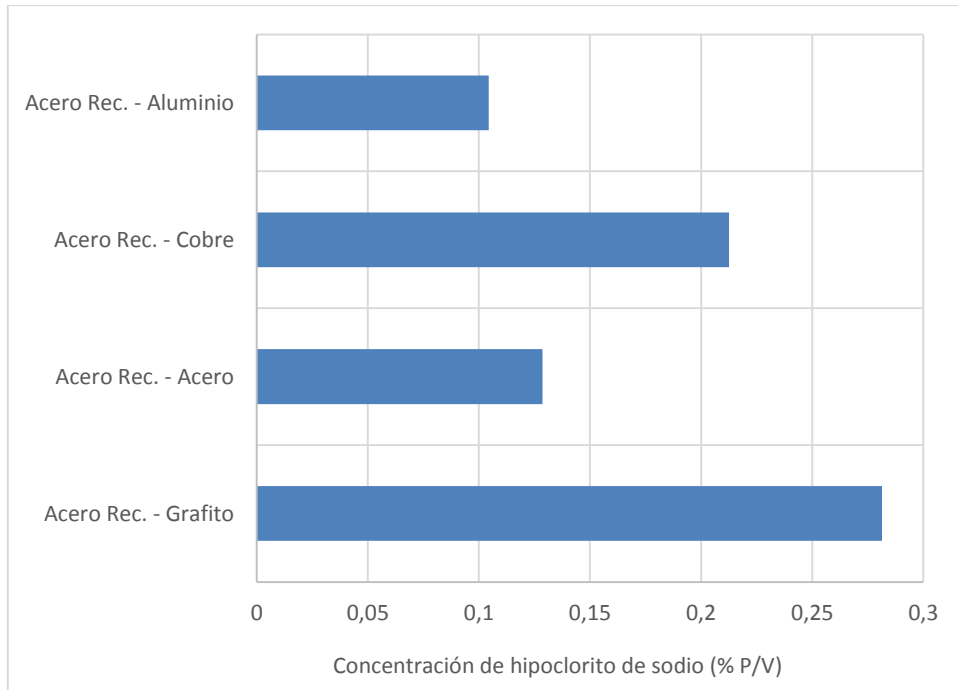
Tabla 9. Valor promedio del consumo del ánodo de sacrificio

Consumo lámina de grafito (g/h)	Consumo lámina de acero inoxidable recubierto (g/h)
0.08	0.26

Fuente: Autor

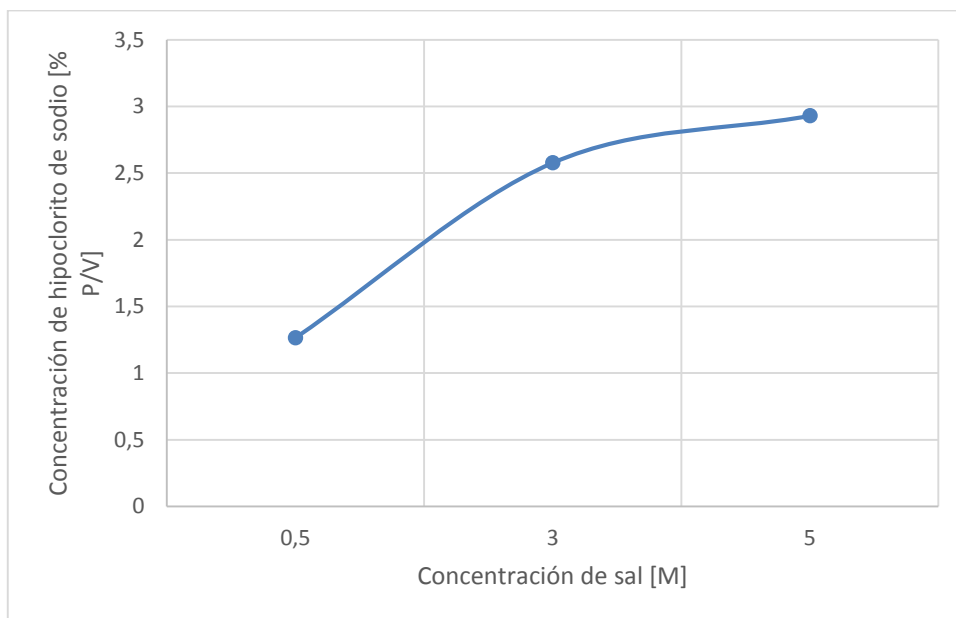


Gráfica 1. Influencia del material de los electrodos usando grafito como ánodo en la concentración de hipoclorito, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, intensidad de corriente: 3.7 A; Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 hora.



Gráfica 2. Influencia del material de los electrodos utilizando acero inoxidable recubierto como ánodo en la concentración de hipoclorito, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 hora

Concentración de salmuera

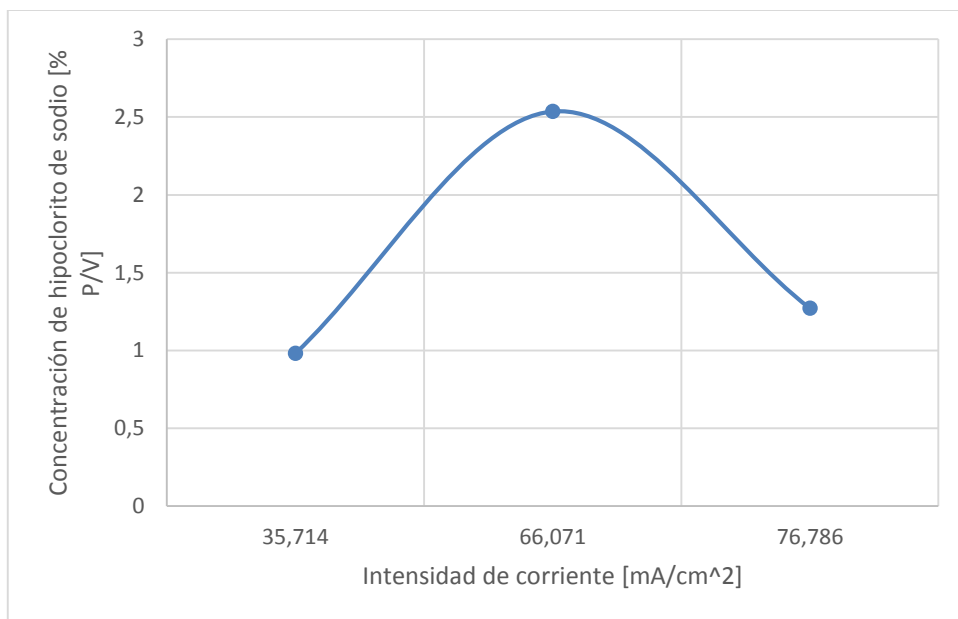


Gráfica 3. Influencia de la concentración de cloruro de sodio en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Intensidad de corriente: 3.7 A, Temperatura: 18°C, tiempo de electrolisis: 1 h

Dependiendo de la concentración inicial de la salmuera se va a generar la concentración final de hipoclorito de sodio, por lo tanto cuanto mayor sea la concentración de cloruro de sodio mayor será la producción de este compuesto, ya que existe la presencia de una mayor cantidad de iones cloruro en la solución, lo que provoca un aumento en la oxidación de estos iones en el ánodo, aumentando la producción de cloro; sin embargo, hay un límite, que por más aumento de concentración de electrolito no va a existir una variación significativa en el valor del porcentaje final del producto deseado, como se evidencia en la gráfica 3, que existe un incremento del porcentaje de hipoclorito producido de 1.26 g/L a 2.57 g/L en las dos primeras molaridades, pero entre 3 y 5 M varió apenas 0.3 g/L, por lo tanto, no es rentable utilizar sal a 5 M ya que se necesita más cloruro de sodio y no afecta mucho en la producción pero si aumenta el costo en la materia prima, entonces, el mejor valor para la concentración de salmuera en este proyecto fue de 175.35 g/L (3 M), ya que alcanzó una concentración de hipoclorito de 2.57 g/L.

Intensidad de corriente

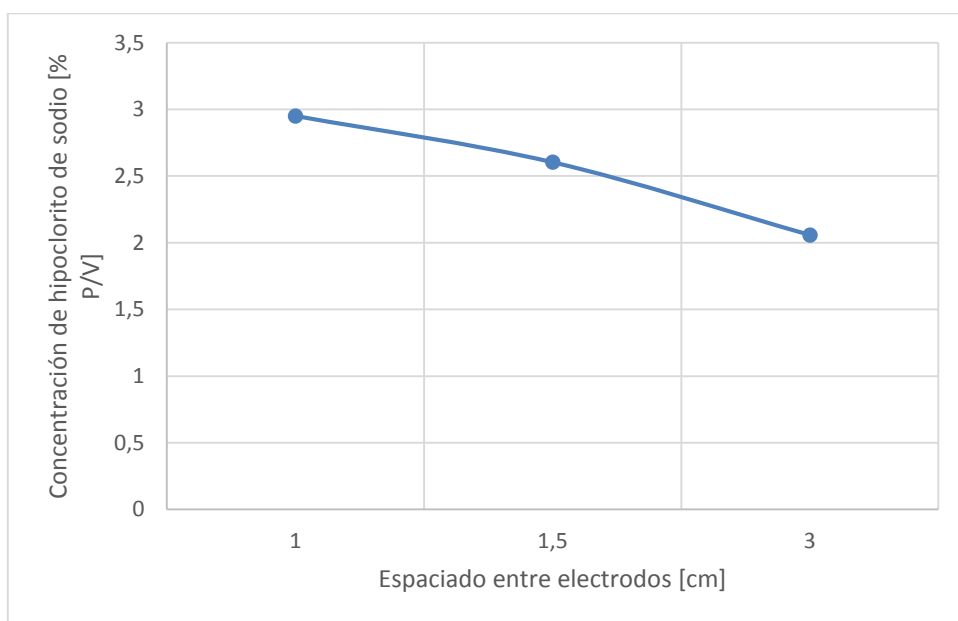
En las reacciones electroquímicas, la producción se basa en la cantidad de corriente que pasa, según la primera ley de electrólisis de Faraday, que dice que a mayores valores de intensidad de corriente depositada en el ánodo, mayor será la acumulación de iones cloruro en el electrodo para ser oxidados; la corriente pasada se expresa generalmente en términos de densidad de corriente que es esta corriente por unidad de área de electrodo; los tres valores de operación para la densidad de corriente empleados durante el proceso fueron entre 35 y 77 mA/cm², el máximo que generaba la fuente de poder utilizada y dos valores menores, en la gráfica 4 se puede ver que a medida que aumenta la densidad, la producción de hipoclorito también aumenta, pero aumentó hasta un valor de 66 mA/cm², más allá de este valor, cayó la concentración debido a la baja tolerancia que tiene el grafito a mayores intensidades de corriente, ya que a altos valores no produce cloro sino oxígeno, debido al aumento de la temperatura ya que la formación de hipoclorito de sodio es de carácter exotérmico, y a que la velocidad de descomposición del hipoclorito también aumenta con el incremento de la densidad de corriente favoreciendo la formación de clorato de sodio, por lo tanto la densidad de corriente óptima en este proyecto fue de 66 mA/cm², ya que alcanzó una concentración máxima de hipoclorito de 2.53 g/L.



Gráfica 4. Influencia de la intensidad de corriente en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Espacio entre electrodos: 1.5 cm, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 h.

Espacio entre electrodos

La distancia entre los electrodos afecta directamente la conversión del ion Cl al ion ClO en la celda electrolítica, en vista de que la transferencia de electrones hacia los electrodos se facilita a distancias menores, al incrementar esta distancia aumenta el costo de energía ya que requiere más intensidad de corriente para provocar el paso de electrones, en la gráfica 5 se puede ver que la tasa de producción de NaOCl está inversamente relacionada con el espacio entre electrodos, los resultados indican que al aumentar la distancia entre electrodos a 3 cm disminuye significativamente la producción de hipoclorito debido a la resistencia del agua a la corriente, lo que disminuye la densidad de corriente entre los electrodos y que la producción máxima de NaOCl se logró a una distancia de 1 cm.



Gráfica 5. Influencia de la distancia entre los electrodos en la concentración de hipoclorito. Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Temperatura: 18°C, tiempo de electrólisis: 1 h.

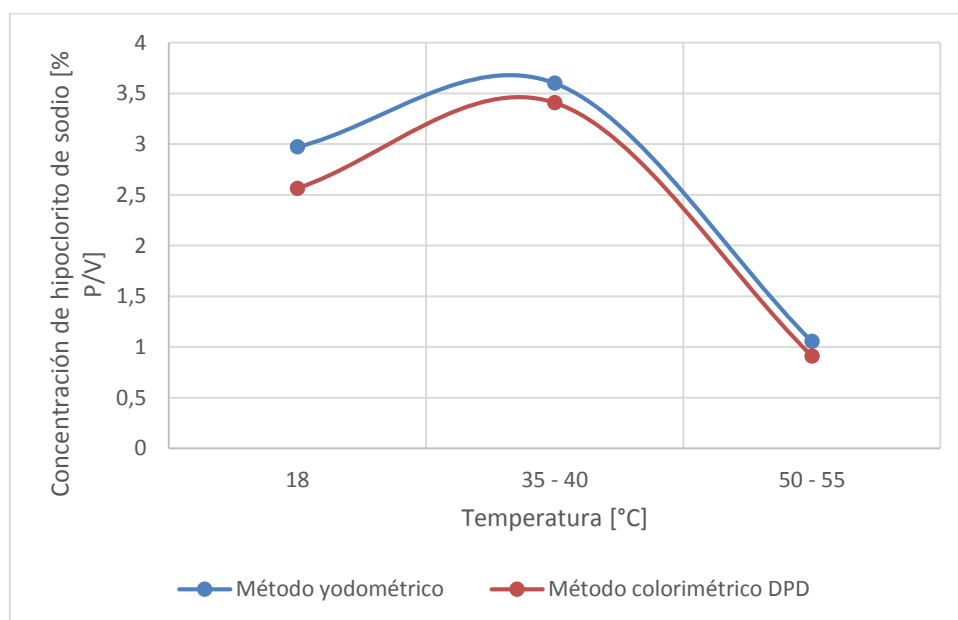
Temperatura

En estos experimentos se midió la concentración de hipoclorito de sodio por dos métodos, el yodométrico y el colorimétrico por DPD, para ambos se generó el mismo comportamiento con la influencia de temperatura, y como se refleja en la gráfica 6 se obtuvieron valores cercanos, pero el método colorimétrico DPD generó menores valores debido a que se debe calcular la

concentración de hipoclorito por estequiometría, y es más utilizado para la determinación de cloro activo en aguas residuales, en cambio el método yodométrico es el método oficial de análisis de hipoclorito de sodio y permite calcular directamente la concentración de este producto [10].

La temperatura juega un papel vital en la generación electroquímica de hipoclorito, ya que un aumento significativo de la temperatura disminuye la concentración de NaClO , como se puede ver en la gráfica 6 a temperatura mayores de 40°C la producción de hipoclorito baja, ya que conducen a la descomposición química del hipoclorito, generando reacciones de producción de cloratos y oxígeno que consumen el hipoclorito generado, por lo tanto, se debe mantener la operación en un rango entre 18°C y 35°C para garantizar que se den las reacciones deseadas, preferiblemente a temperaturas cercanas de 40°C por debajo.

Adicionalmente tampoco es favorable realizar el procedimiento a temperaturas altas ya que a medida que incrementa esta variable disminuye la solubilidad del cloro en agua, ocasionando que el cloro formado en el ánodo no reaccione para formar hipoclorito, sino que tienda a desprenderse de la celda por evaporación [40].



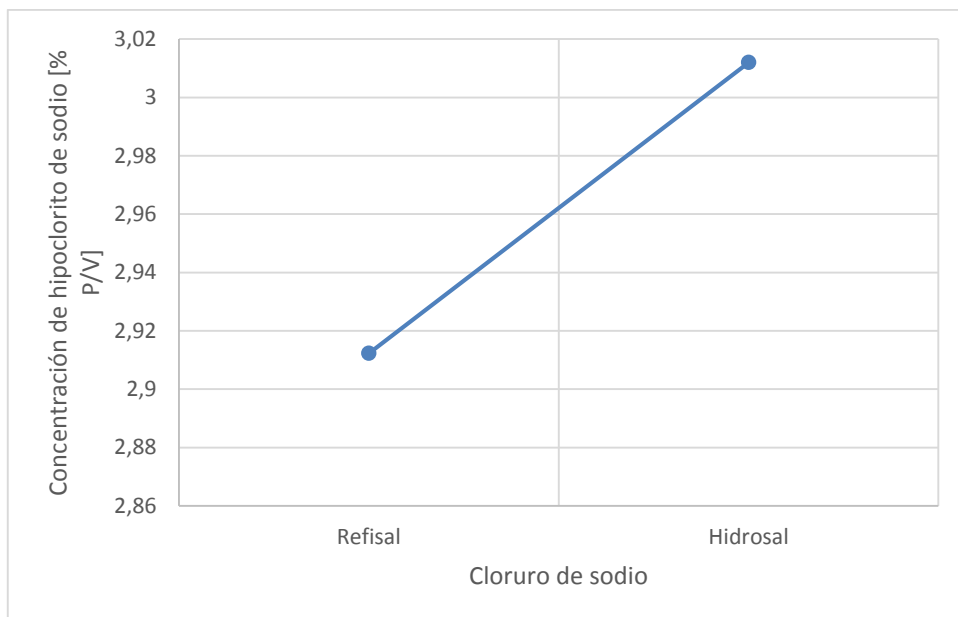
Gráfica 6. Influencia de la temperatura de la celda en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm, tiempo de electrólisis: 1 h.

La tasa de producción de NaOCl depende de la temperatura. A temperatura ambiente generó una concentración de 2.97 %p/v, entre 35 – 40°C de 3.4 %p/v y entre 50 y 55°C de 1.05 %p/v, se observa que hay una caída en la concentración del hipoclorito en el último rango. En este pequeño rango de temperatura, la tasa de producción de NaOCl se reduce y el NaOCl tiende a descomponerse químicamente en clorato de sodio. Está claro de la gráfica 6 que la temperatura óptima de producción de NaOCl está en un rango de 35 y 40 °C para los electrodos grafito y acero inoxidable recubierto.

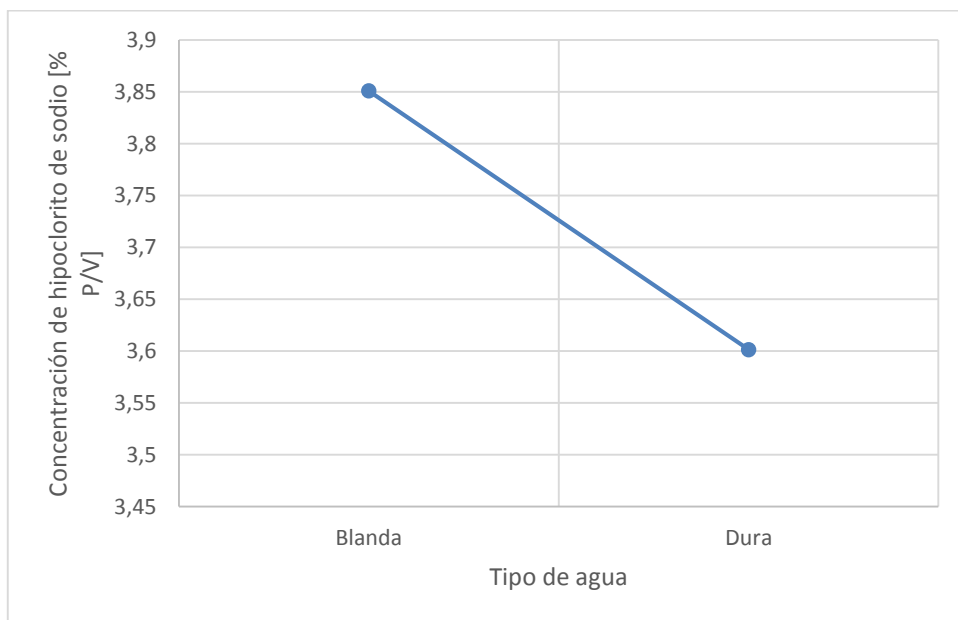
Dureza del agua y tipo de cloruro de sodio

La dureza del agua es la cantidad de calcio y magnesio disueltos en el agua, en la gráfica 8 se muestra la influencia de la dureza del agua en la concentración de hipoclorito de sodio, las pruebas generaron un resultado de 3.85 y 3.6 g/L con el agua blanda y dura, respectivamente, se refleja un cambio poco significativo en la producción, pero, si se utiliza agua con alta dureza puede provocar daños a largo plazo, ya que se podría formar incrustaciones en la superficie de los cátodos, debido a que el calcio y el magnesio existentes, en presencia del hidróxido de sodio reaccionarán y precipitarán como cal sobre el electrodo, otra consecuencia, es cuando se haga uso de la membrana catiónica, si la salmuera contiene algo de dureza, al ser el calcio y el magnesio cationes, atravesarán la membrana y precipitarán como cal en esta e impedirán el paso de iones, además afecta al producto generando turbidez y poca detergencia.

En la gráfica 7 se presenta la variación de la concentración del hipoclorito de sodio con respecto al tipo de sal que se utilizó (Refisal e hidrosal), como se puede ver en esta gráfica se presentó un aumento en la tasa de producción utilizando hidrosal, debido a su alta pureza de cloruro de sodio a su fácil y completa disolución, a su bajo contenido de impurezas e insolubles que pueden provocar la alta generación de hidrógeno, a que no contiene aceites ni grasas que contaminan los electrodos, el equipo en general y el producto final degradándolo, y en el caso de usar membrana, su bajo contenido en calcio, magnesio, sulfatos que evita la generación de lodos que obstruyen las membranas disminuyendo la eficiencia del proceso.



Gráfica 7. Influencia del tipo de cloruro de sodio en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm



Gráfica 8. Influencia de la dureza del agua en la concentración de hipoclorito, Ánodo: Grafito, Cátodo: Acero inoxidable recubierto, Intensidad de corriente: 3.7 A, Concentración de cloruro de sodio: 3 M, Espacio entre electrodos: 1 cm

Para calcular el consumo de cloruro de sodio en el proceso se realizó un balance de materia para esta sustancia (diferencia entre la concentración de cloruro de sodio inicial con la concentración

de esta sal final), estas concentraciones se midieron por el método argentométrico, que dio como resultado 98.081 g y 85.209 g como cantidad de sal inicial y final, respectivamente.

$$\text{Consumo} = \text{Entra} - \text{Sale}$$

$$\text{Consumo} = 98.081 \frac{\text{g}}{\text{L}} - 45.179 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

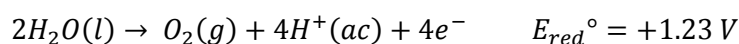
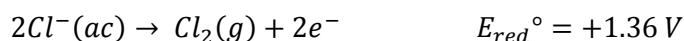
$$\text{Consumo} = 52.872 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

El consumo de cloruro de sodio durante la electrólisis fue de 52.872 g/L, que equivale al 53.90% del total de sal inicial presente en el electrolito, quedando un 46.1% de cloruro de sodio en la celda, que no se pudo aprovechar para próximas producciones ya que quedaba junto con en el producto final.

La máxima concentración de hipoclorito generada fue de 3.85 g/L, utilizando agua blanda, grafito como ánodo, acero inoxidable recubierto como cátodo, una intensidad de corriente de 3.7 A, concentración de cloruro de sodio Hidrosal de 3 M, distancia entre electrodos de 1 cm, temperatura entre 35 – 40°C y tiempo de electrólisis de 1 hora, es una concentración baja para la producción de cloro denso ya que se requiere una mínima concentración de hipoclorito del 6%.

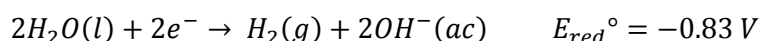
Potencial de celda

El cálculo del potencial de celda en condiciones estándar se realizó utilizando la ecuación 2, teniendo en cuenta que en cada compartimento se puede llevar a cabo dos posibles semireacciones, en el ánodo es probable que se den las siguientes:



En la oxidación, cuanto menos positivo es el valor de E°_{red} , más favorable es la oxidación, es decir, se debería favorecer la oxidación del agua, sin embargo, esta regla no se cumple en todas celdas electrolíticas, como tienen valores de los potenciales de reducción bastante cercanos, por factores cinéticos se favorece la oxidación del cloro.

Y en el cátodo es posible que se generen las siguientes reacciones:



En la reducción en cuanto más positivo (o menos negativo) es el valor de E°_{red} , más favorable es este proceso, por consiguiente, la reducción de H_2O a H_2 es mucho más favorable que la reducción de Na^+ a Na , por lo tanto se produce hidrógeno gaseoso en el cátodo.

$$E^{\circ}_{celda} = -0.83 V - 1.36 V$$

$$E^{\circ}_{celda} = -2.19 V$$

Se observa un signo negativo en el potencial de celda estándar, por lo tanto la reacción es no espontánea, por lo tanto se requiere la utilización de energía eléctrica a través de la celda y es necesario una diferencia de potencial de celda de 2.19 V como mínimo para generarla.

Análisis de costos

La potencia y el cloruro de sodio requeridos para producir 1 kg de hipoclorito es de 47.65 W y 357.792 g, que equivalen 25.44 y 339.902 pesos, respectivamente.

$$\text{Potencia} = 3.7 A * 4.1 V = 15.17 W \text{ para producir } 318.32 g$$

$$\text{Costo potencia} = \frac{\$534 * 0.04765 kW/h}{1 kW/h} = \$ 25.44$$

El costo para producir 1 kg de hipoclorito al 3.85% es de \$ 365.342, por lo tanto, producirlo por este método sale 30 pesos más económico que adquirirlo comercialmente pero no se logra la concentración deseada.

Al realizar el análisis de varianza ANOVA unifactorial, se obtuvo que tanto las variables de operación como la interacción entre un par de estas (como se muestra en el anexo C) o entre todas (ver tabla 10 ANOVA) tienen un efecto significativo en la concentración del hipoclorito, dado que cada uno de los casos presentan un nivel de significancia estadística menor a 0.05 y un valor estadístico F alto (198.234), por lo tanto, hay efecto de la concentración de sal, de la intensidad de corriente y del espaciado entre electrodos durante el proceso de electrólisis para la obtención de hipoclorito de sodio, así como de cada una de las posibles interacciones entre ellas. Los resultados obtenidos para el análisis de varianza se hicieron mediante el software estadístico IBM SPSS Statistics.

Según la desviación estándar de la tabla 10 Descriptivos se muestra mayor dispersión de datos cuando se hicieron los experimentos con una intensidad de corriente de 4.3 A ya que genero una desviación estándar de 0.844 y cuando se realizaron los ensayos con una concentración de sal de 5 M se obtuvo una menor dispersión de datos ya que genero una menor desviación estándar.

Tabla 10. Resultados de ANOVA de un factor

Descriptivos
Concentración Hipo

	N	Media	Desviación estándar	Error estándar	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
					conc0.5	3		
conc3	3	2,57667	,055012	,031761	2,44001	2,71332	2,514	2,617
conc5	3	2,93000	,050468	,029138	2,80463	3,05537	2,891	2,987
int2	3	,98042	,084479	,048774	,77056	1,19027	,887	1,052
int3.7	3	2,53662	,074269	,042879	2,35213	2,72111	2,451	2,580
int4.3	3	1,27164	,084496	,048784	1,06173	1,48154	1,193	1,361
dist1	3	2,95033	,066726	,038524	2,78458	3,11609	2,875	3,002
dist1.5	3	2,60300	,021703	,012530	2,54909	2,65691	2,578	2,617
dist3	3	2,05767	,063042	,036397	1,90106	2,21427	1,996	2,122
Total	27	2,13004	,741768	,142753	1,83660	2,42347	,887	3,002

ANOVA

Concentración Hipo

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	14,145	8	1,768	198,234	,000
Dentro de grupos	,161	18	,009		
Total	14,306	26			

CONCLUSIONES

- Se usaron cinco tipos de materiales de electrodos para producir NaOCl, aluminio, cobre, acero inoxidable sin recubrir y recubierto en diferentes configuraciones, se concluyó que el ánodo de grafito y el cátodo de acero inoxidable recubierto eran los mejores materiales en esta investigación ya que produjo una concentración más alta de hipoclorito de sodio (2.73 %p/v).
- La mayor concentración generada de hipoclorito de sodio fue de 3.85 %p/v, se encontró usando una intensidad de corriente de 3.7 A, una concentración de cloruro de sodio de 3 M, una distancia entre electrodos de 1 cm y un voltaje de 4.1 V con una temperatura entre 35 – 40°C.
- La generación de hipoclorito depende principalmente de la temperatura, es una variable de control fundamental ya que puede afectar el desempeño de la celda donde se realiza la electrólisis de cloruro de sodio, debido a que puede disminuir la concentración del producto de interés, dando lugar a reacciones indeseadas de descomposición, a la evaporación de este compuesto y a la disminución de la solubilidad del cloro.
- La dureza del agua provoca daños a largo plazo en la celda, ya que el calcio y el magnesio existentes reaccionan con el hidróxido de sodio y se precipitan como cal sobre el cátodo generando incrustaciones en la superficie de estos.
- El costo para producir 1 kg de hipoclorito de sodio con la caracterización de celda planteada en esta investigación fue de \$ 365.342, es un método económico pero no alcanza la concentración mínima de hipoclorito de sodio (6 %p/v) que se requiere para el proceso de producción de Cloro Denso en la empresa Cosmogreen.
- El sistema de generación de hipoclorito por electrólisis de salmuera permite obtener este producto mediante una tecnología segura en sí misma, con un bajo peligro ambiental asociado con el almacenamiento y transporte de este.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar ánodo de titanio recubierto con óxido de rutenio (Ti/RuO_2) y cátodo de titanio de unas dimensiones parecidas a las de la celda implementada para una mayor concentración, ya que por su perfecta resistencia a la corrosión permite trabajar a altas densidades de corriente, por lo tanto tienden a obtener mejores concentraciones de hipoclorito, el grafito es buena opción pero con un largo uso tiende liberar micro y nano partículas de carbono gráfico que son muy difíciles de separar, que funcionan como catalizadores de las reacciones de descomposición, por lo tanto causa inestabilidad en el hipoclorito.
- Para garantizar una larga vida útil de los electrodos es indispensable que la dureza del agua de la salmuera sea prácticamente nula.
- La incorporación de una membrana catiónica (preferiblemente de fluoruro de polivinilideno) permite separar y recuperar los productos que se forman en los electrodos, con una elevada pureza y sin restos de salmuera.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gobernación de Norte de Santander, «Secretaría de agua potable y saneamiento básico,» [En línea]. Available:
<http://www.nortedesantander.gov.co/Gobernaci%C3%B3n/Administraci%C3%B3n-Departamental/Secretar%C3%ADas/Secretar%C3%ADa-de-Agua-Potable-y-Saneamiento-B%C3%A1sico>. [Último acceso: 2019 11 06].
- [2] S. d. I. y. Comercio, Resolución número 6059 de 2019, Bogotá D.C: Ministerio de comercio, industria y turismo, 2019.
- [3] M. d. S. P. y. A. Social, Tratamiento y desinfección de agua para consumo humano por medio de cloro, Guatemala, 2006.
- [4] G. Chen, «Electrochemical technologies in wastewater treatment,» *ELSEVIER*, 2003.
- [5] N. B. O. Melgar, «Uso de la electrólisis de salmuera como técnica para la desinfección de agua y alimentos domiciliarios en Panamá,» *Prisma Tecnológico*, vol. 7, 2016.
- [6] B. Bhattacharyya, «Electrochemical Machining: Macro to Micro,» de *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*, Kolkata, India, ELSEVIER, 2015, pp. 25-52.
- [7] D. Posadas, Introducción a la electroquímica, La Plata, ARGENTINA: Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), 1980, pp. 26 - 41.
- [8] Theodore Brown, Eugene LeMay, Bruce Bursten, Julia Burdge, Química La ciencia central, Novena ed., México: Pearson, 2004, pp. 877 - 902.
- [9] Aibassov Zhakenovich, Yemelyanova Valentina, Tussupbayev Nessipbay, Shakieva Tatyana, Yerzhanova Zhadyra, «Derivation of the Equation Nernst-Aibassov in a Magnetic Field,» Institute of New Chemical Technologies and Materials, Kazakhstan, 2015.
- [10] OxyChem, Occidental Chemical Corporation, Dallas: Oxy, 2014.
- [11] IDEAM, «Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales de Colombia,» [En línea]. Available:
<http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia18.pdf>. [Último acceso: 2019 11 05].

- [12] L. Czarnetzki, Aspects of electrochemical production of hypochlorite and chlorate, Bondsrepubliek Duitsland: Technische Universiteit Eindhoven, 1989, pp. 9 - 17.
- [13] T. S. Foundation, General Chemistry Principles, Patterns, and Applications, Open Education Resources, pp. 1716 - 1810.
- [14] H. S. Burney, «Membrane Chlor-Alkali Process,» de *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 24, New York, 1993, pp. 393-438.
- [15] Bureau, Production of Chlor-alkali, European Comission: nstitute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC, 2014, pp. 38 - 39.
- [16] B. Andrew, "Electrochemical Generation, The applications and scientific mechanisms of disinfectants generated on-site using salt, water and electricity," *Technical Brief*, 2015.
- [17] Morris Grotheer, Richard Alkire, Richard Varjian, «Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering,» *The Electrochemical Society*, 2006.
- [18] J. T. Andrés Hernández, Obtención de un agente desinfectante a partir de la electrólisis de cloruro de sodio para el tratamiento de agua potable, Bogotá D.C: Fundación Universidad de América, 2018.
- [19] M. R. R. A. Dalou, «Feasibility of Producing Sodium Hypochlorite for Water Disinfection Purpose Using Seawater Desalination Brine,» The Islamic University of Gaza, Rimal, Gaza, 2017.
- [20] C. Ronco, Desinfection by Sodium Hypochlorite: Dyalisis Applications, vol. 154, Switzerland: Karger, 2007, pp. 11 - 22.
- [21] J. M. Gratacós, Generadores de cloro por electrólisis de salmuera con tecnología de célula con membrana, Barcelona: TecnoAqua, 2014.
- [22] G. Chen, «Electrochemical technologies in wastewater treatment,» *Separation Purification Technology*, pp. 11 - 41, 2003.
- [23] Thomas F O'Brien, Tilak V Bommaraju, Fumio Hine, Handbook of Chlor-Alkali Technology, vol. I, United States of America: Springer US, 2005, pp. 24 - 26.
- [24] A. KRAFT1, M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schroeder, «Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions,» *Kluwer Academic Publishers*, vol. 69, pp. 861 - 868, 1999.

- [25] N. Krastajic, V. Nakic, M. Spasojevic, «Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anionic membrane,» *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, pp. 637-641, 1991.
- [26] Nasser Abu Ghalwa, Hassan Tamos, Mohamed ElAskalni, Abed Rhman El Agha, «Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO₂ and Pb/PbO₂ electrodes,» *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 19, nº 6, pp. 561 - 567, 2012.
- [27] S.Yu. Bashtan, V.V. Goncharuk, R.D. Chebotareva, V.N. Belyakov, «Production of sodium hypochlorite in an electrolyser equipped with a ceramic membrane,» *Desalination* 126, pp. 77-82, 1999.
- [28] S. Yu Bogoslovskii, N. N. Kuznetsov, V. S. Boldyrev, «Parameter optimization of electrolytic process of obtaining sodium hypochlorite for disinfection of water,» *Bauman Moscow State Technical University*, 2018.
- [29] Douglas Skoog, Donald West, James Holler, Stanley Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Novena ed., México: Cengage Learning Editores, 2015, pp. 296 - 641.
- [30] Q. Brinsa, «Brochure Sal Altapureza,» [En línea]. Available: <http://www.brinsaquimica.com.co/wp-content/uploads/2017/09/Brochure-Sal-altapureza.pdf>. [Último acceso: 2019 11 19].
- [31] Q. Brinsa, «Brochure Hidrosal,» [En línea]. Available: <http://www.brinsaquimica.com.co/wp-content/uploads/2017/10/Brochure-Hidrosal.pdf>. [Último acceso: 2019 11 19].
- [32] Q. Brinsa, «Ficha Técnica Hidrosal,» [En línea]. Available: http://www.brinsaquimica.com.co/wp-content/uploads/2017/10/FT_HIDROSAL.pdf. [Último acceso: 2019 11 19].
- [33] Q. Brinsa, «Ficha Técnica Sal Refinada,» [En línea]. Available: http://www.brinsaquimica.com.co/wp-content/uploads/2017/09/FT_SAL_REFINADA.pdf. [Último acceso: 2019 11 19].
- [34] I. INTERNACIONAL, «Calidad del agua. Determinación del Ión Cloruro,» *Norma Técnica Colombiana NTC 4844*.
- [35] Asociación Municipal de Acueductos Comunitarios Laboratorio de Aguas (AMAC), «Determinación de cloruro por método volumétrico – Método de Mohr,» [En línea].

Available:

http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/2337/6281586132G915_ane xo.pdf?sequence=2. [Último acceso: 2019 11 22].

- [36] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF), «CLORO (RESIDUAL),» de *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, Madrid, Ediciones Diaz De Santos, 1992, pp. 519 - 543.
- [37] Laboratorio de calidad de la gobernación del Meta, «Método Colorimétrico para determinación de cloro residual libre en aguas,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.meta.gov.co/web/sites/default/files/adjuntos/P-SA-89%20METODO%20COLORIMETRICO%20PARA%20DETERMINACION%20DE%20CLORO%20RESIDUAL%20V1.pdf>. [Último acceso: 2019 11 22].
- [38] Jedidiah Crooka, Aliyar Mousavib, «The chlor-alkali process: A review of history and pollution,» *Environmental Forensics*, pp. 211-217, 2016.
- [39] Xin-xian Fang, Heng-zhi Zhou, Ya-jun Xue, "Corrosion properties of stainless steel 316L/Ni-Cu-P coatings in warm acidic solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, pp. 2594 - 2600, 2015.
- [40] Industria Química del Istmo S. A. de C.V, «Manual del Cloro,» The Chlorine Institute, México.
- [41] L. N. Gómez, «El cloro, producción e historia,» *Universidad nacional de educación a distancia*, p. 21, 2017.
- [42] Muhammad Saleem, Mohammed Harun Chakrabarti, Diya'uddeen Basheer Hasan, Md. Sakinul Islam, Rozita Yussof and Brahim Si Ali, «On site Electrochemical Production of Sodium Hypochlorite Disinfectant for a Power Plant utilizing Seawater,» *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2012.
- [43] M. P. Ruiz, «Integración de un reactor electroquímico de placas paralelas para la producción de hipoclorito de sodio,» *Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica*, 2017.

ANEXOS

ANEXO A. Resultados de la concentración de hipoclorito de sodio de todas las muestras por el método yodométrico

Muestra	Concentración de hipoclorito (%p/v)
Método yodométrico	
1	1,063
2	1,160
3	2,161
4	2,146
5	2,867
6	2,598
7	0,025
8	0,026
9	0,246
10	0,317
11	0,129
12	0,128
13	0,214
14	0,211
15	0,106
16	0,103
17	1,362
18	1,412
19	1,018
20	2,514
21	2,599
22	2,617
23	2,912
24	2,987
25	2,891
26	1,002
27	0,887
28	1,052
29	2,451
30	2,579
31	2,580
32	1,193
33	1,261
34	1,361
35	3,002
36	2,974
37	2,875
38	2,614
39	2,578
40	2,617
41	2,122
42	2,055
43	1,996
44	3,012
45	2,893
46	2,832
47	3,113
48	2,942
49	2,981
50	3,013
51	2,974

52	2,928
53	3,562
54	3,673
55	3,569
56	1,185
57	0,983
58	0,991

59	3,859
60	3,881
61	3,812
62	3,562
63	3,673
64	3,569

Fuente: Autor

ANEXO B. Resultados de la concentración de hipoclorito de sodio de las muestras que se midieron por el método colorimétrico DPD

Muestra	Concentración de hipoclorito (%p/v)
Método colorimétrico DPD	
50	2,591
51	2,639
52	2,461
53	3,409
54	3,411
55	3,403
56	0,964
57	0,856
58	0,913

Fuente: Autor

ANEXO C. Resultados de las comparaciones múltiples del análisis ANOVA de un factor

Comparaciones múltiples

Variable dependiente: ConcentracionHipo

DMS

(I) Parametros	(J) Parametros	Diferencia de medias (I-J)	Error estándar	Sig.	95% de intervalo de confianza	
					Límite inferior	Límite superior
conc0.5	conc3	-1,312667*	,077112	,000	-1,47467	-1,15066
	conc5	-1,666000*	,077112	,000	-1,82801	-1,50399
	int2	,283584*	,077112	,002	,12158	,44559
	int3.7	-1,272620*	,077112	,000	-1,43463	-1,11061
	int4.3	-,007635	,077112	,922	-,16964	,15437
	dist1	-1,686333*	,077112	,000	-1,84834	-1,52433
	dist1.5	-1,339000*	,077112	,000	-1,50101	-1,17699
	dist3	-,793667*	,077112	,000	-,95567	-,63166
conc3	conc0.5	1,312667*	,077112	,000	1,15066	1,47467
	conc5	-,353333*	,077112	,000	-,51534	-,19133
	int2	1,596251*	,077112	,000	1,43424	1,75826
	int3.7	,040046	,077112	,610	-,12196	,20205
	int4.3	1,305031*	,077112	,000	1,14302	1,46704
	dist1	-,373667*	,077112	,000	-,53567	-,21166
	dist1.5	-,026333	,077112	,737	-,18834	,13567
	dist3	,519000*	,077112	,000	,35699	,68101
conc5	conc0.5	1,666000*	,077112	,000	1,50399	1,82801
	conc3	,353333*	,077112	,000	,19133	,51534
	int2	1,949584*	,077112	,000	1,78758	2,11159
	int3.7	,393380*	,077112	,000	,23137	,55539
	int4.3	1,658365*	,077112	,000	1,49636	1,82037
	dist1	-,020333	,077112	,795	-,18234	,14167
	dist1.5	,327000*	,077112	,000	,16499	,48901
	dist3	,872333*	,077112	,000	,71033	1,03434
int2	conc0.5	-,283584*	,077112	,002	-,44559	-,12158
	conc3	-1,596251*	,077112	,000	-1,75826	-1,43424
	conc5	-1,949584*	,077112	,000	-2,11159	-1,78758
	int3.7	-1,556205*	,077112	,000	-1,71821	-1,39420

	int4.3	-,291220*	,077112	,001	-,45323	-,12921
	dist1	-1,969917*	,077112	,000	-2,13192	-1,80791
	dist1.5	-1,622584*	,077112	,000	-1,78459	-1,46058
	dist3	-1,077251*	,077112	,000	-1,23926	-,91524
int3.7	conc0.5	1,272620*	,077112	,000	1,11061	1,43463
	conc3	-,040046	,077112	,610	-,20205	,12196
	conc5	-,393380*	,077112	,000	-,55539	-,23137
	int2	1,556205*	,077112	,000	1,39420	1,71821
	int4.3	1,264985*	,077112	,000	1,10298	1,42699
	dist1	-,413713*	,077112	,000	-,57572	-,25171
	dist1.5	-,066380	,077112	,401	-,22839	,09563
	dist3	,478954*	,077112	,000	,31695	,64096
int4.3	conc0.5	,007635	,077112	,922	-,15437	,16964
	conc3	-1,305031*	,077112	,000	-1,46704	-1,14302
	conc5	-1,658365*	,077112	,000	-1,82037	-1,49636
	int2	,291220*	,077112	,001	,12921	,45323
	int3.7	-1,264985*	,077112	,000	-1,42699	-1,10298
	dist1	-1,678698*	,077112	,000	-1,84070	-1,51669
	dist1.5	-1,331365*	,077112	,000	-1,49337	-1,16936
	dist3	-,786031*	,077112	,000	-,94804	-,62402
dist1	conc0.5	1,686333*	,077112	,000	1,52433	1,84834
	conc3	,373667*	,077112	,000	,21166	,53567
	conc5	,020333	,077112	,795	-,14167	,18234
	int2	1,969917*	,077112	,000	1,80791	2,13192
	int3.7	,413713*	,077112	,000	,25171	,57572
	int4.3	1,678698*	,077112	,000	1,51669	1,84070
	dist1.5	,347333*	,077112	,000	,18533	,50934
	dist3	,892667*	,077112	,000	,73066	1,05467
dist1.5	conc0.5	1,339000*	,077112	,000	1,17699	1,50101
	conc3	,026333	,077112	,737	-,13567	,18834
	conc5	-,327000*	,077112	,000	-,48901	-,16499
	int2	1,622584*	,077112	,000	1,46058	1,78459
	int3.7	,066380	,077112	,401	-,09563	,22839
	int4.3	1,331365*	,077112	,000	1,16936	1,49337
	dist1	-,347333*	,077112	,000	-,50934	-,18533
	dist3	,545333*	,077112	,000	,38333	,70734

dist3	conc0.5	,793667*	,077112	,000	,63166	,95567
	conc3	-,519000*	,077112	,000	-,68101	-,35699
	conc5	-,872333*	,077112	,000	-1,03434	-,71033
	int2	1,077251*	,077112	,000	,91524	1,23926
	int3.7	-,478954*	,077112	,000	-,64096	-,31695
	int4.3	,786031*	,077112	,000	,62402	,94804
	dist1	-,892667*	,077112	,000	-1,05467	-,73066
	dist1.5	-,545333*	,077112	,000	-,70734	-,38333

*. La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05.