CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE As POR MEDIO DE ELECTRÓLISIS PARA LA OBTENCIÓN DE As203 A PARTIR DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE As(III)

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA

Etelvina Rodríguez Ruiz

Santiago de Querétaro, Qro., México. Abril del 2013.

RESUMEN

Actualmente existen procesos de los cuales se emanan cantidades impresionantes de residuos con contenidos de arsénico que son distribuidos en el medio ambiente de donde ya no puede ser destruido, por lo que es necesario buscar alternativas de valorización para estos. Un compuesto que se genera como residuo es el AsF3, el cual es altamente peligroso, la disolución en agua del AsF3 provoca que tanto el AsF3, el cual es altamente peligroso, la disolución en agua del AsF3 provoca que tanto el As+3 como el F' formen compuestos como el H3ASO3 y el HF. En los Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema As-H2O se indica la posibilidad de la formación de As2O3 a partir de soluciones acuosas. En el presente trabajo se estudió la precipitación de AsO2 a partir de soluciones puras, la importancia del estudio de la obtención de este compuesto como precipitado es porque éste puede ser utilizado en otras áreas como la medicina, la industria y la tecnolgía. Se llevaron a acabo pruebas de voltamperometría lineal variando los valores de pH y concentración. Las pruebas de precipitación electrolítica se realizaron en base a un diseño factorial fraccionado 2k, los factores fueron la temperatura, la distancia entre electrodos, el tiempoo, el potencial y pH. Posteriormente se realizaron pruebas aumentando el tiempo de contacto despúes de la electrólisis de As2O3 en presencia de flúor. Las concentraciones de flúor empleadas en el electrolito fueron seleccionadas de acuerdo a la proporción que guardan el arsénico y el flúor en el AsF3. La concentración inicial de ársenico fue de 28 g/L. Los precipitados fueron analizados por Difracción de R-X y Microscopía Electrónica de Barrido para determinar la formación y crecimiento de cristales principalmente de AsO3. Las soluciones fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica, donde se determinó la cocentración de arsénico. En las pruebas de Voltamerometría se encontró la formación del AsO3 como precipitado a partir de soluciones con As+3. El orden de impacto de las variables sobre la electrólisis de AsO3 se da de la siguiente forma:

Potencial > Tiempo > Temperatura > pH > Distancia entre electrodos

Se obtuvo un modelo que representa el efecto de las variables manejadas sobre la remoción de arsénico. El aumento de tiempo de contacto entre el precipitado formado y la solución provoca un abatimiento en la concentración residual de arsénico y promueve el crecimiento de los cristales. La presencia del flúor inhibe la precipitación de arsénico lo cual se puede deber a la modificación del potencial de la solución.

ABSTRACT

Currently there are processes of which emanate impressive amounts of waste with arsenic contents that are distributed in the environment where it can no longer be destroyed, so it is necessary to look for alternatives for the recovery of these. A compound that is generated as a residue is AsF3, which is highly dangerous, the dissolution in water of AsF3 causes both AsF3, which is highly dangerous, the dissolution in water of AsF3 causes both As + 3 and F 'form compounds such as H3ASO3 and HF. In the Pourbaix diagrams (Eh-pH) for the As-H2O system the possibility of the formation of As2O3 from aqueous solutions is indicated. In the present work the precipitation of AsO2 was studied from pure solutions, the importance of the study of obtaining this compound as a precipitate is because it can be used in other areas such as medicine, industry and technology. Tests of linear voltammetry were carried out varying the pH and concentration values. The electrolytic precipitation tests were performed based on a 2k fractional factorial design, the factors were temperature, distance between electrodes, time, potential and pH. Subsequently tests were performed increasing the contact time after the electrolysis of As2O3 in the presence of fluorine. The concentrations of fluorine used in the electrolyte were selected according to the proportion stored by arsenic and fluorine in AsF3. The initial concentration of arsenic was 28 g / L. The precipitates were analyzed by R-X Diffraction and Scanning Electron Microscopy to determine the formation and growth of crystals mainly of AsO3. The solutions were analyzed by atomic absorption spectroscopy, where the cocentration of arsenic was determined. In the Voltamerometry tests the formation of AsO3 was found as a precipitate from solutions with As + 3. The order of impact of the variables on the electrolysis of AsO3 is given in the following way: Potential> Time> Temperature> pH> Distance between electrodes A model was obtained that represents the effect of the variables handled on the removal of arsenic. The increase in contact time between the formed precipitate and the solution causes a reduction in the residual concentration of arsenic and promotes the growth of the crystals. The presence of fluoride inhibits arsenic precipitation, which may be due to the modification of the solution's potential

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:

Dr. Roberto Contreras Bustos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios principalmente por permitirme llegar hasta este momento y culminar una etapa más en mi vida.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de mni maestría, así como al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C por darme la oportunidad de ingresar al posgrado y por el apoyo brindado en general.

Al Dr. Roberto Contreras Bustos por todo su apoyo, su tiempo, su comprensión y asesoría para la realización de este trabajo de investigación y del posgrado.

A mí comité ínterno formado por el M.C Hugo Ruíz y el M.C Federíco Manrríquez por su ayuda y su tiempo en la realización de este trabajo.

A mis sinodales la Dra. Ana Laura Martínez, la Dra. Irene Cano, la Dra. Julieta Torres y el Dr. René Antaño por dedicar parte de su valioso tiempo en la revisión y corrección de esta tesís.

Al Dr. José de Jesús Pérez y al Dr. Ricardo Rosas por su ayuda en los análisis de caracterización y obtención de datos.

A Carlos A. Escalante Velásquez por su apoyo, sus consejos y su tiempo.

A los señores Cruz Silva y Rogelio Mauricio por sus consejos y su ayuda en el proyecto.

A M. Isabel Méndoza y a Abigail de Jesús Pérez por su ayuda en la obtención de información.

DEDICATORIAS

A mis padres Guadalupe Ruíz Soto y José Rodríguez Blanco por guiarme siempre por el buen camino, por darme siempre su apoyo incondicional, por su amor y su cariño, los amo y ahora soy su reflejo.

A mis hermanos (a) Lizeth, José Carlos y David, de quienes siempre aprendo algo bueno, los amo y siempre los tengo en mi corazón.

A mis sobrinos Lizeth Eloísa, Carlos Guzmán, Adair, Melinda y a los que faltan por llegar, los queiro mucho y me llenan de alegría siempre.

A Joaquín Vega Vega, quien síempre ha estado conmigo acompañandome en las buenas y en las malas y a quien quiero mucho.

A mis abuelitos quienes ahora se encuentran en el cielo y a quienes siempre tengo en mi corazón por haberme dado su amor e inculcarme siempre buenos valores.

A mis tios, primos y familia en general los quiero y agradezco especialmente por su apoyo a mi prima Bertha Rodríguez B. y a su mamá, mi tía Bertha Bórquez.

A la familia Rodríguez Bórquez , Julián, Paola, Yolanda y Sergio, por su cariño, sus consejos y su apoyo.

A mis amigos más cercanos que conocí en la maestría y les tomé mucho afecto, Celeste Y. Torres, Karina Rodríguez, Erika Vargas, Flavio Ceja, Karla K. Valdez y a amigas como Bricey, Miriam, Migdalía, Alba, Xochítl y Eli.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación 4
1.2 Hipótesis 5
1.3 Objetivos 5
1.3.1 Objetivo general 5
1.3.2 Objetivos específicos 5

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES

2.1 Arsénico 7
2.2 Efectos del arsénico sobre la salud 9
2.3 Tecnologías para la remoción de arsénico en agua 10
2.4 Tecnologías para laremoción de arsénico y flúor en agua 12
2.5 Técnica a utilizar 13
2.6 Aplicaciones del As2O3 15
2.6.1 Aplicaciones en la salud 16

CAPÍTULO III
FUNDAMENTACIÓN

3.1 Diagramas de formación de compuestos con arsénico 17
3.2 Técnicas electroquímicas 21
3.3 Voltamperometría 21

3.3.1 Voltamperometría cíclica 22
3.3.2 Voltamperometría de barrido lineal 23
3.4 Electrólisis 24
3.4.1 Electrólisis del agua 25
3.5 Cinética de los procesos de disolución y precipitación 26
3.5.1 Nucleación 26
3.5.2 Crecimiento de cristales 27
3.5.3 Aglomeración y maduración 28
3.6 Diseño experimental 28

CAPÍTULO IV
MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Metodología 31
4.2 Procedimiento experimental 31
4.2.1 Celda de trabajo para voltamperometría 31
4.2.2 Limpieza y pretratamiento al electrodo de trabajo 32
4.2.3 Corridas experimentales de voltamperometría lineal 33
4.2.4 Pruebas de precipitación electrolítica con arsénico 35
4.2.5 Selección de las condiciones de operación para la electrólisis 35
4.2.6 Diseño experimental 2k para la electrólisis del arsénico 39
4.2.7 Pruebas con aumento en el tiempo de contacto posterior a la electrólisis 42
4.2.8 Pruebas de precipitación electrolítica en presencia de flúor 42
4.2.9 Caracterización 43

4.2.9.1 Análisis cualitativo de las muestras 44
4.2.9.2 Análisis cuantitativo por espectroscopía de absorción atómica (EAA) 44

CAPÍTULO V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Estudio voltamperometria para la formación del AsO3 mediante variación de pH 46
5.2 Estudio de la variación de la concentración con voltamperometría lineal 53
5.3 Resultados del diseño experimental aplicado para la electrólisis del arsénico 59
5.4 Análisis estadístico 61
5.5 Ecuación que modela el comportamiento del sistema 69
5.6 Caracterización del precipitado obtenido en las pruebas de arsénico 76
5.7 Pruebas con variación en el tiempo de contacto posterior a la electrólisis 80
5.8 Pruebas de electrólisis con arsénico en presencia de flúor 82

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES 88
CAPÍTULO VII. PERSPECTIVA 89
CAPÍTULO VIII. BIBLIOGRAFÍA 90
ANEXOS 97

ÍNDICE DE TABLAS.

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES

Tabla 2.1 Tecnologías para la remoción de arsénico en agua 10
Tabla 2.2 Tecnologías para remover conjuntamente flúor y arsénico en agua 13

CAPÍTULO III
MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 4.1 Variables del diseño de experimentos 35
Tabla 4.2 Potenciales registrados en los barridos de potencial aplicados mediante voltamperometría 37
Tabla 4.3 Arreglo del diseño factorial fraccionado 2_5 con réplicas 40
Tabla 4.4 Valores de los niveles en cada variable 42

CAPÍTULO V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.1 Diseño de experimentos para la realización de pruebas de precipitación 59
Tabla 5.2 Análisis de varianza (ANOVA) para el % de remoción de As 62
Tabla 5.3 Estimación de parámetros en el proceso de electrólisis 63
Tabla 5.4 Estimación de los factores e interacciones del modelo 70
Tabla 5.5 Resultados de la remoción de arsénico obtenidos con la ecuación del modelo 73

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

Figura 1.1 Movilización del arsénico en el medio ambiente 1
Figura 1.2 a) Especies de As (V) en función del pH
b) Especies de As (III) en función del pH 3

CAPITULO II
ANTECEDENTES

Figura 2.1 Composición del arsénico en la corteza terrestre 7
Figura 2.2 Efectos del arsénico en el hombre 9
Figura 2.3 Representación gráfica de la celda de trabajo para la precipitación de As 14
Figura 2.4 Gráfito comercial utilizado en estudios preliminares 14
Figura 2.5 Aplicaciones del As2O3 15
Figura 2.6 Tratamiento para la leucemia promielocítica 16

CAPITULO III
FUNDAMENTACIÓN

Figura 3.1 Diagrama de log de concentración - pH para As+3 18
Figura 3.2 Especies químicas formadas con modificación de potencial para As+3 18
Figura 3.3 Especies químicas formadas con F As+3 a temperatura ambiente 19
Figura 3.4 Diagrama de potencial - pH para As+3 20
Figura 3.5 Señal de exitación en voltamperometría cíclica 22
Figura 3.6 a)Función de onda aplicada
b) Respuesta a la perturbación 24
Figura 3.7 Esquema para la electrólisis 25

CAPITULO IV
MATERIALES Y MÉTODOS

Figura 4.1 Sistema de tres electrodos 32
Figura 4.2 Barridos en voltamperometría lineal 34
Figura 4.3 Esquema del proceso realizado para voltamperometría lineal 34
Figura 4.4 Registro del potencial de celda requerido para la formación del As2O3 36
Figura 4.5 Control de temperatura 38
Figura 4.6 Representación del seguimiento del proceso utilizado en las pruebas de precipitación electrolítica con arsénico y flúor 43
Figura 4.7 Curva de calibración para el análisis de arsénico por EAA 45

CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 5.1 Barrido llevado hasta un potencial de 0.3 V a pH 0.5 46
Figura 5.2 Barrido llevado hasta -1 V a pH 0.5 47
Figura 5.3 Precipitado a pH 0.5 47
Figura 5.4 Barrido llevado hasta -1.8 V a pH 2 47
Figura 5.5 Precipitado a pH 2 47
Figura 5.6 Barrido llevado hasta 0.3 V a pH 2 48
Figura 5.7 Barrido llevado hasta -1.8 V a pH 4 48
Figura 5.8 Barrido llevado hasta 1.8 V a pH 4 49
Figura 5.9 a) Precipitado obtenido a pH 4 al momento de finalizar la prueba
b) Precipitado formado después de un tiempo de sedimentación
c) Precipitado después de la filtración 49
Figura 5.10 Resultados del análisis realizado por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para el precipitado obtenido en el barrido catódico a pH 2 50
Figura 5.11 Imagen SEM a 75 x del arsénico presente a pH 2 50
Figura 5.12 Microánalisis por EDS correspondiente para el barrido anódico a pH 4 51

Figura 5.13 Imagen SEM a 150 x de arsénico presente a pH 4 51

Figura 5.14 Incidencias de picos en DRX correspondientes al As2O3 para pH 2 y pH4 52

Figura 5.15 Solución obtenida al final del barrido con 0.5 g/L de As 54

Figura 5.16 Cristales formados a una concentración de 28g/L
a) Precipitados obtenidos después de la filtración
b) Cristales observados en microscopio estereoscópico 55

Figura 5.17 Formación del precipitado con 100 g/L a pH 4
a) Precipitado obtenido después de la filtración
b) Cristales observados en microscopio estereoscópico 56

Figura 5.18 Electrodos al finalizar la prueba con la concentración de 100g/L 56

Figura 5.19 Precipitado obtenido con 242 g/L al momento de bajar el nivel de pH hasta 6 58

Figura 5.20 As4O6 formado a 242 g/L con modificación de pH 58

Figura 5.21 Efecto de la distancia entre electrodos con tendencia hacia los niveles altos 64

Figura 5.22 Efecto de la temperatura sobre la remoción de As con tendencia hacia los niveles bajos 64

Figura 5.23 Efecto del pH sobre la remoción de As con tendencia hacia los niveles bajos 64

Figura 5.24 Efecto de tiempo sobre la remoción del As con tendencia hacia los niveles bajos 64

Figura 5.25 Efecto de potencial sobre la remoción de As con tendencia hacia los niveles bajos 64

Figura 5.26 Interacción potencial - tiempo sobre el porciento de remoción de arsénico 65

Figura 5.27 Interacción distancia de electrodos - potencial sobre el porciento de remoción de arsénico 66

Figura 5.28 Interacción pH - potencial sobre el porciento de remoción de arsénico 67

Figura 5.29 Interacción temperatura - potencial sobre el porciento de remoción de arsénico 68
Figura 5.30 Ajuste del modelo realizado con una R2 = 0.98 72
Figura 5.31 Comparación entre los datos reales de remoción y los obtenidos con la ecuación del modelo 75
Figura 5.32 Difractograma de la corrida número 9 correspondiente al As2O3 77
Figura 5.33 Difractograma de la corrida número 1 correspondiente al As2O3 78
Figura 5.34 SEM realizado a 1000 x para pruebas con potenciales altos 79
Figura 5.35 SEM realizado a 1000 x para pruebas con potenciales bajos 80
Figura 5.36 Pruebas con aumento en el tiempo de contacto posterior a la electrólisis 81
Figura 5.37 Imágenes SEM de la formación de cristales con aumento en el tiempo de contacto posterior a la electrólisis 82
Figura 5.38 Variación de la concetración de flúor sobre la remoción de arsénico 83
Figura 5.39 Difractograma para las muestras con variación de la concentración de flúor 83
Figura 5.40 Imágenes SEM de la formación de cristales con aumento en el tiempo 85
Figura 5.41 Réplicas de la muestra con 100 x % de la concentración de Flúor 85
Figura 5.42 Apariencia de electrodos al finalizar las pruebas de electrólisis 86
Figura 5.43 Análisis por DRX para el área de los electrodos 87

ANEXOS

Figura a.1 Principio de funcionamiento del potenciostato 97
Figura A.2 Gráfico de variación de la observancia en función de la concentración del analito 98

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Actualmente existen procesos de los cuales se emanan cantidades impresionantes de residuos con contenidos de arsénico que son distribuidos en el medio ambiente y éste ya no puede ser destruido, así que las cantidades que hemos añadido pueden esparcirse y causar efectos sobre la salud de los humanos y los animales en muchas localizaciones sobre la tierra. A pesar de que el arsénico es uno de los elementos ultratraza que se podría considerar como un micronutriente necesario para la vida de los seres vivos, cuando por motivos naturales o por la acción del hombre se acumula en las aguas, los suelos o en los seres vivos (Figura 1.1) en concentraciones altas se convierte en tóxico, peligroso y más aún cuando se encuentra en unión con otros elementos como el flúor.

Es por esta razón que se ha tomado al AsF3 como caso de estudio para este trabajo, ya que dentro de sus características se encuentra que es un residuo industrial de difícil manejo procedente del tratamiento de la fluorita que contiene arsénico para la producción de ácido fluorhídrico . Se produce alrededor de 1.3 toneladas por semana de AsF3 las cuales se tienen que mandar a confinamiento para su estabilización llevándose para ello el siguiente proceso:

Manejo del residuo AsF3:

1. El residuo se almacena dentro de tambores.

2. Por su presión de vapor (0.272 atm a 21°C), el residuo se mezcla con agua en una relación (1:1) para producir un compuesto con menor presión de vapor.

Aunque no existe una caracterización de dicho residuo, se cree que al mezclarse con agua da paso a la siguiente reacción:

$$AsF3 + 3\ H2O - H3\ AsO3 + 3\ HF$$

Actualmente es importante contemplar la reutilizaciónde elementos contaminantes que no podemos desaparecer del medio ambiente como lo es el arsénico, para poder ser utilizados en algnos otros procesos de interés. El As2O3 es un compuesto con amplias aplicaciones tecnológicas, industriales y medicinales.

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la remoción de arsénico en presencia del flúor, pero buscando la obtención del compuesto ya mencionado, para lo cual se llevó a cabo la utilización de la técnica de precipitación electrolítica.

Existen diversas técnicas que son usadas en la actualidad para remover arsénico en agua, dentro de los cuales tenemos:

1. Adsorción
2. Intercambio iónico
3. Filtración por membrana
4. Barreras reactivas permeables
5. Precipitación

Dentro de los procesos de precipitación se encuentran:

1. Coagulación / filtración
2. Hierro / oxidación manganeso
3. Coagulación asistida por microfiltración
4. Ablandamiento con cal
5. Electrólisis

Se ha elegido la precipitación electrolítica ya que de acuerdo a algunos estudios preliminares se observó que por medio de esta técnica es posible obtener como precipitado el As_2O_3. Las rutas para la obtención de este compuesto dependen del estado de valencia en el que se encuentre inicialmente el arsénico; para lo cual se pueden manejar distintos valores de potencial y de pH3. Dicho proceso se puede entender también mediante algunos diagramas de formación de especies para arsénico dependiendo del estado de valencia en el que se encuentre, como se ilustran en la figura 1.2.

Figura 1.2

a) Especies de As (V) en función del pH

b) Especies de As (III) en función del pH

Para la realización de este estudio se consideraron tres etapas principales: la primera que consistió en la realización de pruebas voltamperométricas para determinar el comportamiento del arsénico al momento de reaccionar. En esta etapa se buscó que no se diera una óxidación o reducción de este, sino que más bien la hidrólisis del agua estuviera dando paso a la formación del As2O3. De esta manera se probaron diferentes concentraciones que fueron desde 0.05 g/L hasta por arriba de 200 g/L de As y niveles de pH desde 2 hasta 7. La segunda etapa consistió en realizar pruebas de precipitación electrolítica con arsénico, donde se partió de As+3 para la obtención del compuesto. Éstas se realizarón a una concentración de 28 g/L, haciendo uso de un diseño de experimentos 2K, donde las variables fueron el tiempo, la temperatura, la distancia entre electrodos, el pH y el potencial, la variable de respuesta para éste fue la remoción de As. Se utilizarón electrodos de grafito comercial por sus buenas propiedades frente a algunos ácidos.

Por último la etapa 3 que consiste en la realización de pruebas de precipitación electrolítica en presencia de arsénico y flúor.

1.1 Justificación.

En la industria para la producción del HF se genera un residuo con 98 % de AsF3, de la cual se tienen descargas de hasta 1.3 toneladas por semana, este residuo se mezcla con agua para sumanejo dando como resultado la formación de compuestos como H3AsO3 y HF. Después de su manejo este residuo se tiene enviar a su confinamiento. Por lo que tomando en consideración que el arsénico es un elemento que no podemos eliminar de la naturaleza, en el presente trabajo se estudia la precipitación electrolítica de arsénico, como un método alternativo para la valorización de dicho residuo, esto mediante la obtención del As2O3 a partir de soluciones con As+3 y en presencia del flúor.

Esto redituará en que el As2O3 sea fácilmente manipulable y que además pudiera servir de materia prima para la generación de productos alternos del arsénico. Por otro lado la solución de ácido fluorhídrico puede aprovecharse para la fabricación de productos alternos del flúor o para concentrar el mismo.

1.2 Hipótesis

El arsénico presente en las soluciones concentradas con As+3 puede precipitar como As2O3 con la aplicaciónde cierto potencial, esto de acuerdo a los diagramas de Eh - pH y mediante las siguientes reacciones posibles para cada electrodo:

Cátodo

$$2AsO2 + H2O <==> As2O3 + 2\ OH \quad [2]$$

Ánodo

$$2AsO2 + 2H+ <==> As2O3 + H2O \quad [3]$$

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es estudiar la disminución de la concentración de arsénico presente en soluciones mediante la técnica de precipitación por electrólisis.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Estudio de la formación del As2O3 por voltamperometría lineal.

2. Estudio del efecto de la concentración del arsénico sobre la formación del compuesto.

3. Estudio y selección de las variables que afectan en el proceso.

4. Aplicación de un diseño experimental para la remoción del arsénico por medio de la precipitación del As_2O_3 por vía electrolítica
5. Realizar las pruebas correspondientes al diseño experimental
6. Analísis estadístico del diseño experimental para la obtención de las variables que mayor efecto tienen sobre el sistema
7. Obtención de la ecuación que modela el sistema
8. Realizar pruebas con aumento en el tiempo de contacto posterior a la precipitación electrolítica para observar el efecto de la formación y crecimiento de núcleos
9. Realizar pruebas de precipitación electrolítica en presencia del flúor

CAPITULO II. ANTECEDENTES

El AsF_3 es un líquido de consistencia aceitosa con una densidad de 2.66 g/ml, tiene olor acre, emite vapores en aire húmedo y se encuentra en una composición del 92 al 98 %, al momento de diluirse con agua al 40% la concentración de arsénico en este residuo es de 242 g/L, algunos de los productos de su descomposición son ácido fluorhídrico, otros fluoruros y óxidos arsénicos [4].

2.1 Arsénico.

El arsénico (As) es un metaloide de color gris acero, se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales. El As es un elemento presente en la naturaleza, el cual forma un 0.00005 % de la corteza terrestre, este se presenta en sus formas orgánica o inorgánica.

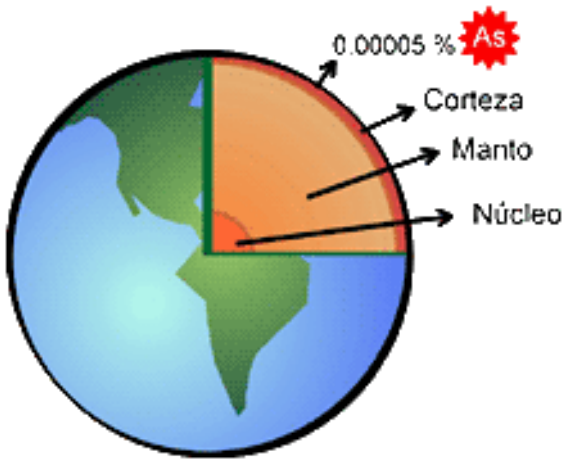


Figura 2.1 Composición de arsénico en la corteza terrestre.

Su principal vía de dispersión en el ambiente es el agua. En los sistemas acuáticos el As se puede presentar en cuatro estados de oxidación bajo condiciones normales siendo las más comunes sus estados triviales (arsenitos) y pentavalentes (arseniatos). Se presenta en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica [5].

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana y debido a esto, grandes cantidades de arsénico terminan en el ambiente y en organismos vivos. El arsénico es mayoritariamente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también durante la producción de plomo y zinc y en la agricultura.

Las plantas absorben Arsénico bastante fácil, así que alto rango de concentraciones pueden estar presentes en la comida. Las concentraciones del peligroso Arsénico inorgánico que está actualmente presente en las aguas superficiales aumentan las posibilidades de alterar el material genético de los peces. Esto es mayormente causado por la acumulación de Arsénico en los organismos de las aguas dulces consumidores de plantas. Las aves comen peces que contienen eminentes cantidades de Arsénico y morirán como resultado del envenenamiento por Arsénico como consecuencia de la descomposición de los peces en sus cuerpos.

Se encuentra en diversos minerales de Fe, Au y Ag, por lo que en la metalurgia de estos se obtiene como un producto secundario, existe en dos formas primarias; orgánicas e inorgánicas. En las aguas naturales se encuentra generalmente en las formas inorgánicas. Se presenta en varios estados de oxidación, como semimetal, As (0), o en forma de iones como arseniato As^{+5}, arsenito As^{+3}, arsénico As^{0} y arsina As^{-3}, pero solo se encuentra el arseniato y arsenito en la naturaleza del agua. El arseniato es estable a bajos niveles de potencial y por lo tanto se forma en condiciones de oxidación del agua. Por lo contrario el arsenito es la forma predominante en condiciones reductivas.

La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden: arsina > As^{+3} inorgánico > As^{+3} orgánico > As^{+5} inorgánico > As^{+5} orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental. La toxicidad del As^{+3} es 10 veces mayor que la del As^{+5} y la dosis letal para adultos es de 1-4 mg As/Kg [6-7].

2.2 Efectos del arsénico sobre la salud.

El arsénico a exposiciones agudas y a altas concentraciones irrita la piel, ojos, tracto respiratorio, además puede causar efectos adversos en el sistema circulatorio, sistema nervioso, riñón, hígado y tracto gastrointestinal, causando convulsiones, alteraciones renales, hemorragias graves, perdida de fluidos y electrolitos, shock y muerte, en algunos casos estos efectos pueden no ser inmediatos.

Figura 2.2 Efectos del arsénico en el hombre.

En la actualidad existen muchas tecnologías enfocadas a la remoción de arsénico en agua, principalmente para agua de consumo, puesto que además de residuos industriales con arsénico que contaminan el agua subterránea, existen muchos pozos en México que de manera natural albergan arsénico en ellos y aumentando el problema aún más al momento de la explotación de los mismos [8-11].

2.3. Tecnologías para la remoción de arsénico en agua.

Algunas de las características en tecnologías para la remoción de arsénico en agua se muestran en la siguiente tabla [12-22].

Tabla 2.1. Tecnologías para la remoción de arsénico en agua.

Coagulación/filtración	Es un proceso de tratamiento por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración. El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso. El rendimiento del sulfato de aluminio es ligeramente menor que el del sulfato férrico. A un pH de 7,6 o menor, ambos coagulantes tienen la misma eficiencia de remoción, sin embargo el sulfato férrico remueve mejor a un pH menor de 7,6. Se determinó que a dosis mayores de 20 mg/l de cloruro férrico ó 40 mg/l de sulfato de aluminio se alcanza una remoción de As^{+5} de más del 90 %. A bajas dosis de coagulantes la remoción de As^{+5} es menor.
Alúmina activada	Es un tipo de intercambio iónico, donde los iones presentes en el agua son adsorbidas por la superficie oxidada de la alúmina activada. Es altamente selectiva para remover el As^{+5} y efectiva para tratar agua con alto contenido de sólidos disueltos totales. En la superficie de adsorción de la alúmina activada pueden interferir el selenio, fluoruro, cloruro y sulfato. Este método tiene alta remoción de arsénico a pH 8,2. La alúmina activada adsorbe preferentemente $H_2AsO_4^-$ (As^{+5}) más que H_3AsO_3 (As^{+3}).

Ósmosis inversa	Es un proceso para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de arsénico disuelto. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El rendimiento del proceso con ósmosis inversa es afectado principalmente por la turbiedad, hierro, manganeso y sílice.
Intercambio iónico	Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución. Remueve efectivamente el arsénico en el rango de pH entre 8 y 9. No obstante, el selenio, fluoruro, nitrato y sólidos disueltos totales compiten con el arsénico y afectan la duración del proceso. Las consideraciones que se tiene en este proceso comprenden el pH, iones competitivos, tipo de resina, alcalinidad, concentración de arsénico en el afluente, disposición de la resina y los regenerantes usados, efectos secundarios de la calidad del agua y los parámetros de diseño de la operación.
Nanofiltración	Es un proceso de separación liquida mediante membranas operadas bajo presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas de peso molecular en el rango de 200 a 1000. Se puede remover el As^{+5} y el As^{+3} disueltos en el agua. Con este método se alcanza hasta una remoción de 90% de arsénico disuelto en aguas subterráneas. Este proceso no es tan apropiado para tratar aguas superficiales debido al extensivo pretratamiento que se requiere para remover partículas sólidas o coloidales del agua. La remoción depende de los parámetros de operación, propiedades de la membrana y el estado de oxidación del arsénico.

Ablandamiento con cal	Es un método usado para remover la dureza del agua y consiste en adicionar cal ($Ca(OH)_2$) al agua. Este método es efectivo para remover As^{+3} ó As^{+5} y la eficiencia de la remoción está en función del pH. Este método tiene un alto rendimiento para remover concentraciones de arsénico de 50 µg/L; sin embargo para reducir a 1 µg/l se necesita de un tratamiento secundario. La remoción de As^{+5} es mayor al 90 % a un pH de 10.5 o más, siendo el pH óptimo de operación mayor que 10.5. Por debajo del rango del pH óptimo la remoción disminuye a menos del 20%. En el sistema de ablandamiento con cal se produce una considerable cantidad de lodo.

Con la necesidad de cumplir con los estándares y regulaciones más estrictas en la actualidad son estudiados con especial atención los procesos químicos y electroquímicos los cuales aseguran tener buenos porcentajes de remoción de arsénico en estudios realizados con soluciones sintéticas y en la remoción de colorantes textiles, sin embargo dichos estudios están enfocados en la remoción con concentraciones menores, por debajo de 10 ppm [23-25].

2.4 Tecnologías para la remoción de flúor y arsénico en agua.

Existen también algunos estudios sobre tecnologías que son usadas actualmente para remover flúor en las que es posible remover conjuntamente al arsénico, asegurando tener buenos porcientos de remoción para ambos [26-32].

Enseguida se muestra un estudio sobre dichas tecnologías, donde se encontró que las mejores técnicas para remover conjuntamente arsénico y flúor en agua son las de la alúmina activada, la nalconada y la del carbón de hueso.

Tabla 2.2. Tecnologías para remover conjuntamente flúor y arsénico en agua.

Concepto/Ruta	Calificación para el método de remoción*							Escala de calificación	Criterio con mayor puntuación
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**		
Materia Prima	10	10	7	10	10	0	0	0-10	Mayor disponibilidad
Lodos	0	9	9	7	0	9	3	0-9	Menos lodos
Toxicidad	10	1	2	0	7	10	10	0-10	Menos tóxicos
Regeneración	0	5	5	5	0	5	0	0-5	Regeneración de materiales
Operaciones Unitarias	3	0	0	0	3	0	3	0-3	Menos operaciones involucradas
Cantidad de Reactivos	3	2	2	0	2	1	3	0-3	Menos reactivos
Total	26	27	25	22	22	25	19		

*1) Técnica de la Nalconada, 2) Alúmina activada, 3) Carbón Animal, 4) Fosfato tricálcico (hueso sintético), 5) Lodo de fosfato de aluminio, 6) Rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio, 7) Lodo de sílica-gel

2.5 Técnica a utilizar.

La técnica a emplear durante el desarrollo de este trabajo de investigación es la de precipitación por medio de electrólisis, ya que con respecto al total de tecnologías anteriormente mencionadas, por medio de ésta es posible obtener el trióxido de arsénico, el cual para este caso viene siendo nuestro producto de interés, puesto que este compuesto podría ser reutilizado en otros productos.

La electrólisis es un proceso que tiene la finalidad de separar un compuesto en los elementos que lo conforman, usando para ello la electricidad.

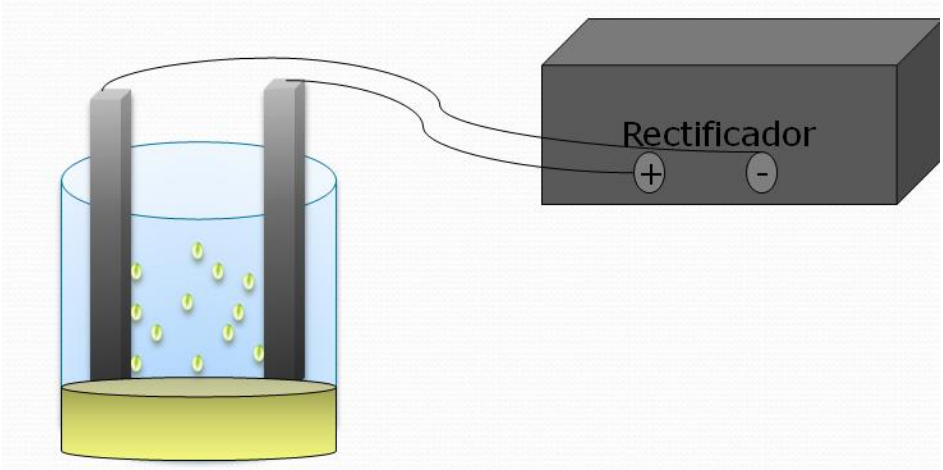


Figura 2.3. Representación gráfica de la celda de trabajo.

Para la técnica se ha contemplado el uso de electrodos de grafito comercial compacto, el cual durante estudios anteriormente realizados mostró buenas propiedades, para la remoción del arsénico, además de que no se disuelve fácilmente a comparación de otros.

Figura 2.4 Grafito comercial utilizado en estudios preliminares.

En la figura anterior se muestra una barra de grafito utilizado para esta técnica, donde se encontró una pequeña franja de color grisáceo, esta se mando a analizar y se encontró que correspondía al As_3O_2.

2.6 Aplicaciones del As_2O_3.

Una de las principales ventajas de este compuesto, es que sirve para la formación de otros compuestos como lo es el arsénico metálico, que es producido a través de la reducción de trióxido de arsénico, siendo China el mayor productor mundial. También tiene aplicaciones en semiconductores.

Figura 2.5 Aplicaciones del As_2O_3.

Los principales productores de trióxido de arsénico en el mundo son Chile con 7000 toneladas, Rusia con 8100, Francia y Suiza con 10000 toneladas.

Aunque una gran variedad de los compuestos de arsénico son usados comercialmente, el trióxido de arsénico alcanzó el 98% del arsénico consumido en 1998.

A través del tiempo, el arsénico se ha utilizado en medicina, industria de cosméticos y agricultura. Se ha empleado como insecticida, y todavía se utiliza como desecante, rodenticida y herbicida. Las aplicaciones industriales del arsénico incluyen el doping de los dispositivos de estado sólido, material para láser y bronceado [33-34].

2.6.1 Aplicaciones en la salud.

El trióxido de arsénico está aprobado para tratar la leucemia promielocítica aguda en pacientes cuya enfermedad no ha mejorado con la quimioterapia [35].

Figura 2.6 Tratamiento para la leucemia promielocítica.

El trióxido de arsénico también está siendo estudiado en el tratamiento de otros tipos de cáncer.

Al poder utilizar este compuesto, estamos hablando de menos riesgos de manejo para un residuo que puede llegar a ser un peligro para el medio ambiente, además de un probable ahorro en gastos de confinamiento y por otro lado se puede llegar a pensar en la utilización de la técnica para otros tipos de procesos donde se tiene problemas con arsénico $^{+3}$.

CAPITULO III. FUNDAMENTACIÓN.

La hidrólisis del agua es un tipo de reacción que para algunos casos de estudio o procesos puede llegar a ser perjudicial, sin embargo existen otros donde la liberación de hidrogeno u oxigeno pueden llegar a resultar muy convenientes, principalmente cuando en los procesos electroquímicos no se busca precisamente una reacción de reducción u oxidación del elemento en cuestión, como es el caso de la formación del As_2O_3 donde lo que se busca es que el As que se tiene como +3, permanezca igual pero formando este tipo de compuesto mediante la liberación de H y con la acumulación de iones OH^- en solución, reacción dada en el cátodo al momento de llevar a cabo la hidrólisis del agua. Esto se puede describir mediante la siguiente reacción:

$$2\ AsO_2^- + 2\ H_2O \text{ ---------- } As_2O_3 + H_2O + 2\ OH^-$$

Esto se puede aproximar mediante los diagramas de distribución de especies, donde mediante un potencial y pH requeridos y a diferentes concentraciones podemos predecir la obtención de algún precipitado.

3.1 Diagramas de formación de compuestos con arsénico.

Resulta de gran utilidad el uso de programas termodinámicos [36], ya que por medio de éstos podemos obtener diagramas como los que se ilustran en la figura 3.1 y 3.2 de logaritmo de concentración y de potencial contra pH, donde podemos aproximar mediante diferentes rangos de concentración y pH las condiciones para la formación de los compuestos que nos interesan [37-38].

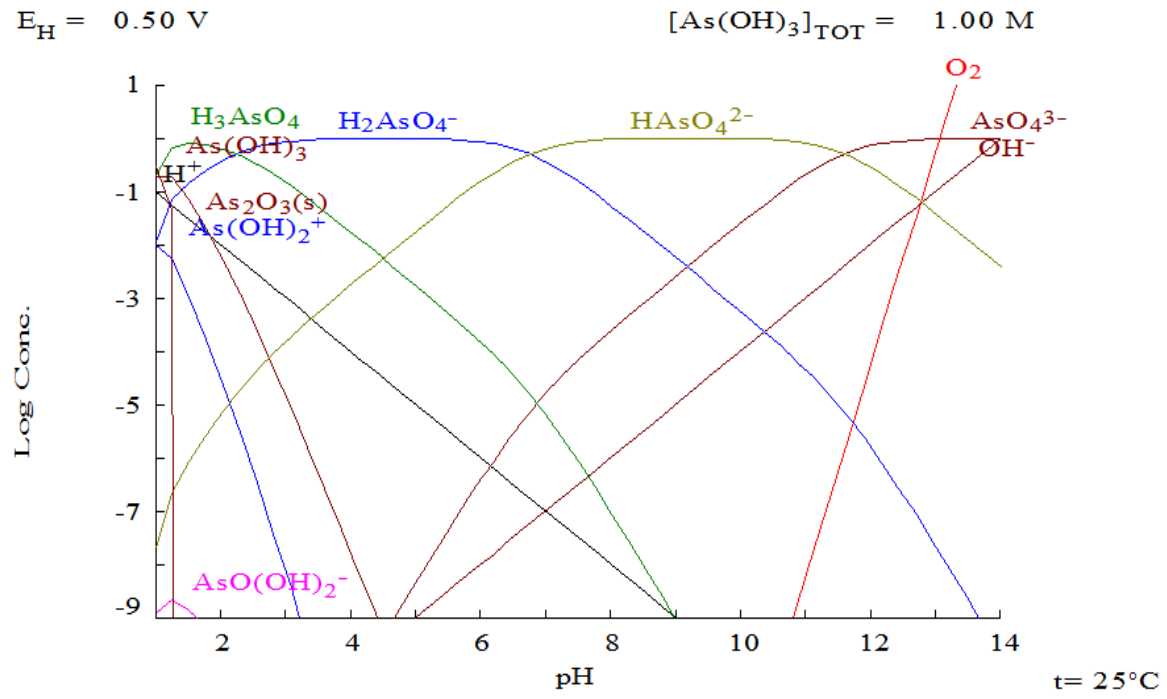


Figura 3.1. Diagrama de Log de concentración- pH para As^{+3}.

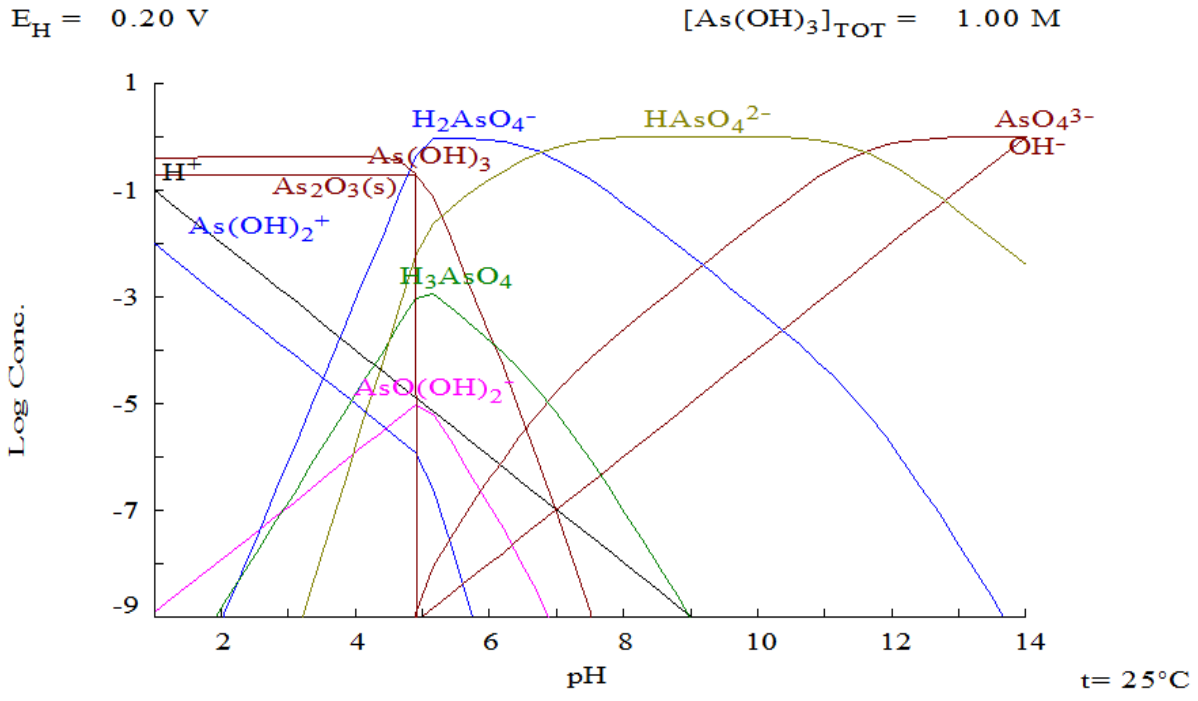


Figura 3.2. Especies químicas formadas con modificación de potencial.

En estos diagramas se muestra la formación de las diferentes especies químicas de arseniatos (AsO_4), hidróxido de arsénico ($As(OH)_2$), acido arsenioso $AsO(OH)_2$), y el compuesto de interés, el As_2O_3. Se observa aquí que mediante el desplazamiento del potencial hacia valores más bajos también es posible encontrar el compuesto, dependiendo también del intervalo de pH en el que nos encontremos, cabe mencionar que dichos potenciales están referidos al potencial estándar de hidrógeno.

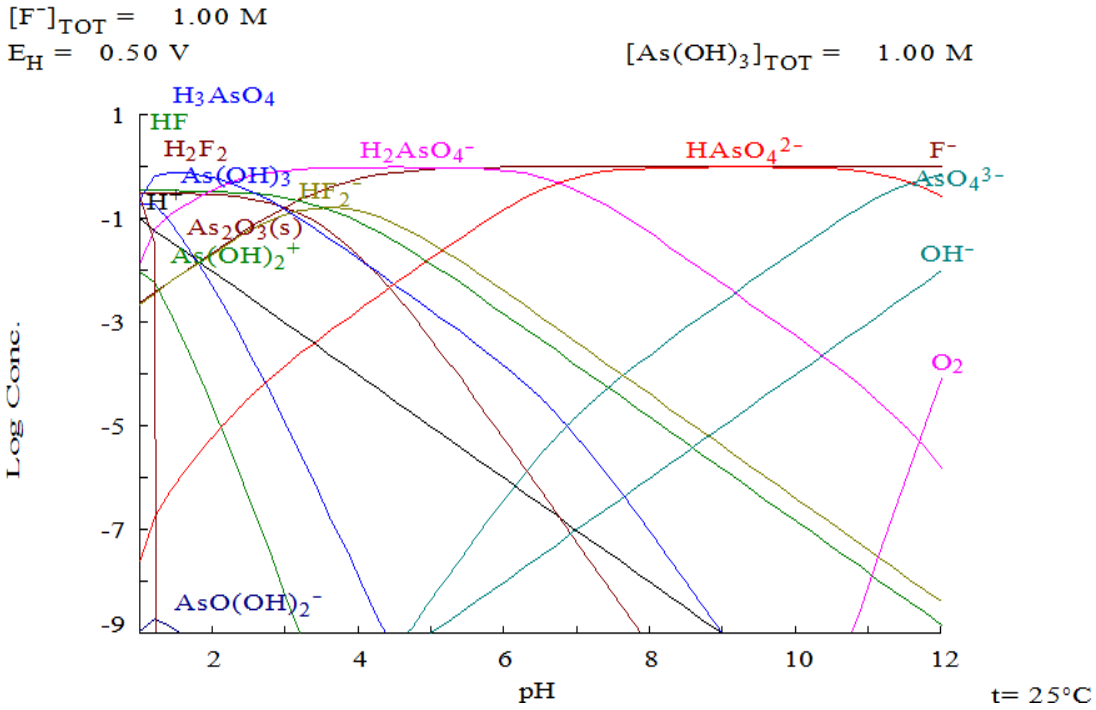


Figura 3.3. Especies químicas formadas con F y As $^{+3}$ a temperatura ambiente.

La diferencia en el diagrama 3.3 es la formación de nuevos compuestos como fluoruros (HF) e hidrógeno difluoruro (H_2F_2), por lo que de acuerdo a la aproximación de estos diagramas aún en presencia de flúor es posible obtener el As_2O_3 como precipitado, lo cual resulta muy favorable para los fines de esta investigación.

Otro tipo de diagrama que es útil para saber que especies químicas se pueden formar, es el que se muestra en la Figura 3.4. En este diagrama se observa que dentro de la estabilidad del agua, marcada por las líneas punteadas, se encuentran las diferentes especies de arseniatos, el acido arsenioso, también se puede observar el área donde es más probable encontrar el trióxido de arsénico, ya sea moviendo pH, o potencial eléctrico, según sea conveniente.

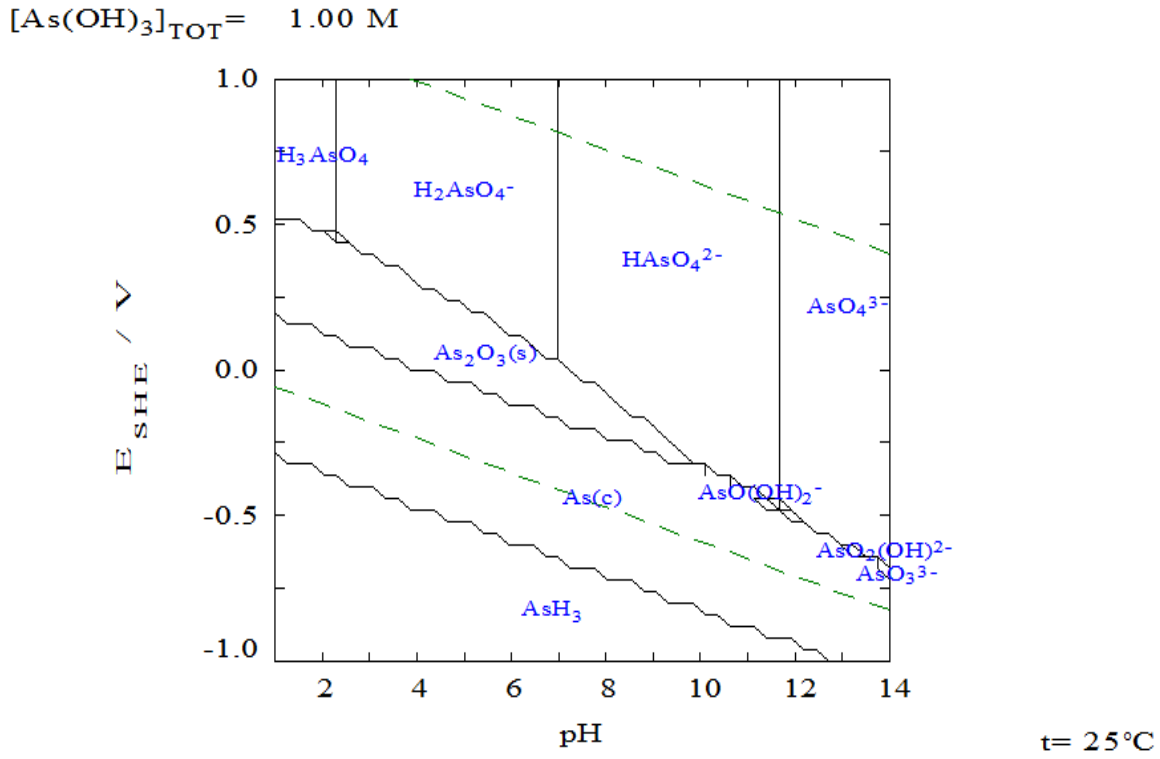


Figura 3.4. Diagrama de potencial- pH.

Para llevar a cabo una investigación más a fondo sobre la formación y obtención de este precipitado en solución, es necesario el uso de algunas técnicas electroquímicas que resultan de gran ayuda para estos fines.

3.2 Técnicas electroquímicas.

La ingeniería electroquímica tiene un amplio campo de aplicaciones [39]. En los últimos años, un campo de la electroquímica que se está desarrollando con fuerza es el tratamiento de efluentes industriales, al tratarse de un procedimiento muy atractivo para dar solución a los problemas medioambientales de la industria [40, 41].

La característica principal es que se utiliza la energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental [42, 43, 44].

3.3 Voltametría.

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

Históricamente, la voltametría se desarrolló del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido rápido de potencial, técnicas (voltametría de barrido lineal y cíclica) que fueron descritas teóricamente por

Randles y Sevcik; este avance constituye un paso importante en la evolución de estos métodos electroanalíticos. Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamétricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

3.3.1 Voltametría Cíclica (Vc).

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 3.5. El potencial se varía linealmente desde Eo hasta Ef, cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original Eo, este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

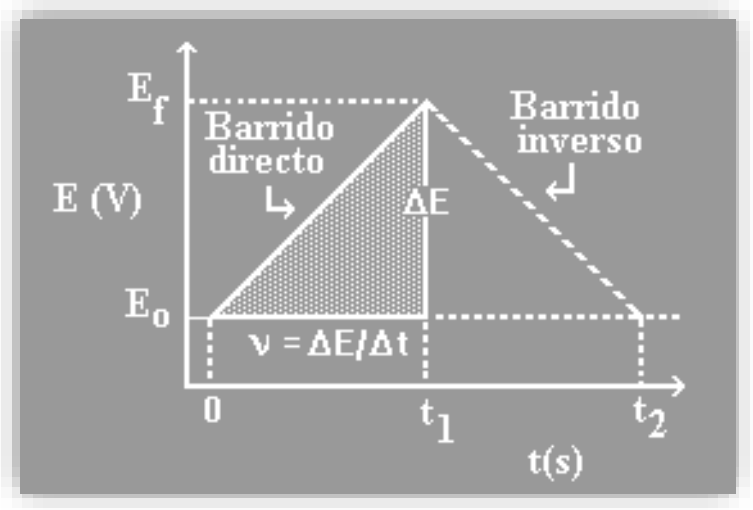


Figura 3.5. Señal de excitación en voltametria cíclica.

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v) e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

3.3.2 Voltametría de barrido lineal (V.B.L.).

En la voltametría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varia linealmente con el tiempo según la siguiente ecuación.

$$E = Ei + vt$$

Donde:

Ei = potencial inicial; vt = Velocidad de barrido del potencial

La función potencial aplicada al electrodo de trabajo es en forma de rampa fig. 3.6, la cual cambia relativamente rápido (> 10 mV/s), midiéndose la corriente resultante como una función del potencial aplicado. El sistema es estático, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional.

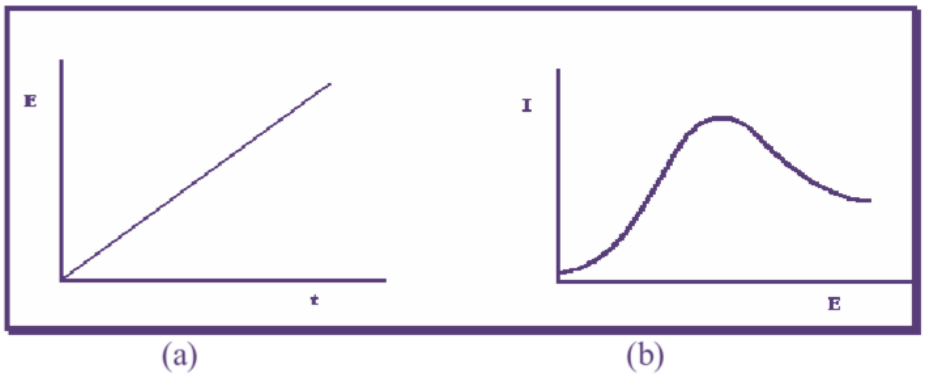


Figura. 3.6 - a) Función de Onda Aplicada. b) Respuesta a la perturbación.

Para el presente trabajo se uso la voltametria lineal para predecir la formación del As_2O_3, y a su vez para observar la migración de masa, es decir si el precipitado se estaba formando en la superficie del electrodo o en solución, también fue posible analizar el intervalo de potencial de celda en el que se estaba generando el precipitado, esto mediante un multímetro conectado del electrodo de trabajo al contraelectrodo, mismo intervalo que se tomo en cuenta para la selección del intervalo de potencial al momento de llevar a cabo la técnica de precipitación por medio de la electrolisis [45].

3.4 Electrolisis.

El fundamento de la técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica y sumergida en la disolución. El electrodo conectado al polo positivo se conoce como ánodo, y el conectado al negativo como cátodo.

Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones negativos, o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo), mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo (electrodo negativo).

La energía necesaria para separar a los iones e incrementar su concentración en los electrodos es aportada por la fuente de alimentación eléctrica.

En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre éstos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al cátodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del ánodo (-).

En definitiva lo que ocurre es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica se encarga de aportar la energía necesaria [46].

3.4.1 Electrolisis del agua.

Si el agua no es destilada, la electrólisis no sólo separa el oxígeno y el hidrógeno, sino los demás componentes que estén presentes como sales, metales y algunos otros minerales (lo que hace que el agua conduzca la electricidad no es el H_2O, sino que son los minerales.

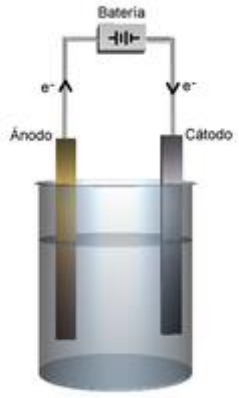


Figura 3.7. Esquema para la electrólisis

La electrolisis del agua puede generar la formación de compuestos como:

Ánodo

$$2H_2O = O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

Cátodo

$$2\ H_20 + 2\ e^- = H_2 + 20H^-$$

3.5 Cinética de los procesos de disolución y precipitación.

En general se ha observado que la precipitación ocurre en tres etapas (1) nucleación, (2) crecimiento del cristal, (3) aglomeración y maduración de sólidos. Es posible que una solución que sólo está ligeramente sobresaturada respecto a la fase sólida sea estable en forma indefinida. Cuando el grado de saturación aumenta o cuando se mezclan partículas finas de una sustancia con esta solución, se produce la precipitación.

3.5.1 Nucleación.

Un núcleo es una partícula fina sobre la cual puede llevarse a cabo la formación espontánea o la precipitación de una fase sólida. Pueden formarse núcleos de aglomerados de unas cuantas moléculas o pares iónicos de iones componentes del precipitado, o bien, pueden ser partículas finas que no tengan relación química con el precipitado sino cierta similitud en estructura reticular cristalina.

La precipitación en soluciones homogéneas requiere que se formen núcleos de los iones en solución. Si los iones se forman de los iones componentes del precipitado, la fase inicial de la precipitación se conoce como nucleación homogénea; si las partículas extrañas son los núcleos, la nucleación será heterogénea.

La formación de núcleos a partir de iones de precipitado es un proceso que consume energía porque se crea una estructura organizada con superficies definidas a partir de una distribución aleatoria de los constituyentes de la solución. A causa de este requisito de energía es necesario que las soluciones estén sobresaturadas, o que tengan concentraciones superiores a las que predice el equilibrio del precipitado, antes de que éste se forme a partir de una solución

homogénea. Esta fuerza motriz, o grado necesario de sobresaturación, tiende a ser más grande para nucleación homogénea que para nucleación heterogénea porque los iones de precipitado se pueden depositar sobre la superficie de las partículas extrañas y porque la energía libre para formar un cristalito sobre una superficie similar es menor. En esencia la superficie extraña cumple con la misma función que la superficie de las partículas de precipitado; el único requisito es que la superficie extraña sea similar al precipitado en estructura cristalina.

3.5.2 Crecimiento de cristales.

Los cristales se forman por el depósito de los iones constituyentes del precipitado sobre los núcleos. Como en los procesos de tratamiento de aguas (para consumo humano, uso agrícola o industrial) y aguas residuales en que interviene la precipitación con frecuencia no se llega al equilibrio, la velocidad del crecimiento de los cristales es de importancia crítica. Se puede expresar esta velocidad como:

$$\frac{dc}{dt} = -KS(C - C*)^n$$

Donde:

C* = Concentración de saturación, mol/litro.

C= Concentración real del ión limitante, mol/litro.

K= Constante de velocidad, litro^n tiempo^{-1} mg^{-1}, mol$^{(1-n)}$.

S= Área superficial disponible para precipitación, mg/litro de un determinado tamaño de partícula.

n= Constante.

Cuando la velocidad de difusión de los iones de la superficie del cristal controla la velocidad de crecimiento de los cristales de éste, el exponente n tiene el valor de la unidad; cuando son otros los procesos limitantes de la velocidad, como sería la velocidad de reacción en la superficie del cristal, el exponente puede tener valores

distintos a la unidad. El valor K depende de las condiciones de la solución y de la naturaleza del sólido que se precipita.

3.5.3 Aglomeración y maduración.

El sólido inicial formado por precipitación puede no ser el más estable (en la fase termodinámicamente estable) para las condiciones de reacción. Si este es el caso, entonces a lo largo de un periodo la estructura cristalina del precipitado puede cambiar a la de la fase estable. Este cambio puede estar acompañado por precipitación adicional y, en consecuencia, por una reducción de la concentración de la solución porque la fase más estable casi siempre tiene una solubilidad inferior a la de la fase inicialmente formada.

A los cambios en la estructura cristalina que tienen lugar a lo largo del tiempo a menudo se le llama envejecimiento. También tiene lugar un fenómeno llamado maduración, por el cual aumenta el tamaño del cristal en el precipitado. Como las partículas muy pequeñas tienen una energía superficial más alta que las mayores, la concentración de la solución en equilibrio de las pequeñas es más alta que la que se encuentra en equilibrio con partículas de mayor tamaño. A medida que la concentración en la solución disminuye por el crecimiento de las partículas grandes, las más pequeñas se disuelven por que la concentración de la solución está ahora por debajo de su valor de saturación. La conversión de partículas pequeñas en otras más grandes se ve favorecida por la aglomeración de partículas para formar otras de tamaño mayor [47].

3.6 Diseño experimental.

El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planificar un experimento para obtener datos apropiados, que pueden ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. Se requiere de un enfoque estadístico del diseño de experimentos para obtener

conclusiones significativas a partir de los datos. La metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos a errores experimentales. Así que hay dos aspectos en cualquier problema experimental: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos. Estos dos temas están estrechamente relacionados, ya que el método de análisis depende directamente del diseño empleado.

Los tres principios básicos en el diseño de experimentos son el de *obtención de réplicas, aleatorización y análisis por bloques.*

Réplica: Se refiere a una repetición del experimento básico. En un experimento una réplica consistirá por ejemplo en una probeta de acero tratada en medio de aceite y otra en agua salada. De modo que si se tratan cinco probetas en cada medio de templado, se dice que se han obtenido cinco *réplicas.* Este concepto tiene dos propiedades importantes. En primer lugar permite al experimentador obtener una estimación del error experimental. Tal estimación se convierte en la unidad básica para determinar si las diferencias observadas en los datos son *estadísticamente* significativas. En segundo lugar, el uso de réplicas permite al experimentador calcular una estimación más precisa del efecto de un factor en el experimento si se usa la media de la muestra (por ejemplo, $\bar{y}$) como una estimación de dicho efecto; esto es así porque si σ^2 es la variancia de los datos y hay *n* réplicas, entonces la variancia de la media de la muestra es:

$$\sigma_{\bar{y}}^2 = \frac{\sigma^2}{n}$$

La implicación práctica de esto es que si hay *n* = 1 réplicas y se observa que Y_1 = 145 (templado en aceite) mientras que Y_2 = 147 (templado en agua salada) probablemente no podrían obtenerse inferencias satisfactorias con respecto al efecto que tiene el medio de templado. En otras palabras, la diferencia observada podría ser resultado, exclusivamente, del error experimental. Por otra parte, si *n* es razonablemente grande y el error experimental suficientemente pequeño, y si $\bar{Y}_1 < \bar{Y}_2$ pudiese concluirse con alto grado de confianza, que el templado en agua salada produce un mayor grado de dureza que el de aceite, en este caso concreto de una aleación de aluminio.

Aleatorización: Es la piedra angular que fundamenta el uso de los métodos estadísticos en el diseño de experimentos. Se entiende por aleatorización el hecho de que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las pruebas individuales o ensayos se determinan aleatoriamente. Los métodos estadísticos requieren que las observaciones (o los errores) sean variables aleatorias independientes. La aleatorización usualmente confirma esta suposición. Además, al aleatorizar adecuadamente el experimento se ayuda a "cancelar" los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes. Por ejemplo, su póngase que el grosor de las probetas del experimento anterior son ligeramente diferentes, y que la efectividad del templado puede verse afectada por esta variable. Si todas las probetas asignadas al templado en aceite son más gruesas que las asignadas al templado en agua salada, un medio estará siempre en desventaja con respecto al otro. Este problema se aligera si se asignan aleatoriamente las probetas a cada líquido de templado.

Análisis por bloques: Es una técnica que se usa para incrementar la precisión del experimento. Un bloque es una porción del material experimental que sea más homogénea que el total del material.

Un diseño exitoso requiere que se conozcan los factores importantes, los intervalos en los que estos factores van a ser investigados, el número apropiado de niveles para cada factor y las unidades de medición adecuadas a cada factor y a la respuesta. Generalmente, al inicio de un experimento no se está en condiciones de responder adecuadamente a estas preguntas, pero es posible conocer las respuestas a medida que avanza la experimentación [48].

Para llevar a cabo la técnica de electrolisis se hizo uso de un diseño experimental, con el fin de optimizar la cantidad de experimentos, las variables y la generación de residuos, se desarrolló un diseño factorial fraccionando 2^k, con dos réplicas. Se han considerado 16 fracciones, para estimar los 5 efectos principales, mas el efecto de todas las interacciones entre dos corrientes. Se está agregando además un punto central para ver si los datos tienen alguna tendencia a curva.

CAPITULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1 Metodología.

En este capítulo se describen a detalle las etapas principales de este estudio, las cuales son: el análisis por voltamperometria lineal para la formación del As_2O_3, pruebas de precipitación electrolítica para el estudio de la remoción de arsénico, de la cual se deriva un estudio realizado sobre el efecto del tiempo de contacto entre la solución y el precipitado posterior a la precipitación con la finalidad de observar la formación y crecimiento de cristales, y una última etapa que consistió en la realización de pruebas de precipitación electrolítica pero en presencia de flúor donde se analiza también el efecto de la remoción de arsénico pero en base a la concentración de flúor.

El plan experimental y de análisis del presente trabajo ha constado de 9 etapas, las cuales fueron:

1. Estudio de la formación del As_2O_3 por voltamperometria lineal.
2. Estudio del efecto de la concentración de arsénico sobre la formación del compuesto.
3. Estudio y selección de las variables que afectan en el proceso.
4. Aplicación de un diseño experimental para la remoción del arsénico por precipitación del As_2O_3 por vía electrolítica.
5. Realizar las pruebas correspondientes al diseño experimental.
6. Análisis estadístico del diseño experimental para la obtención de las variables que mayor efecto tienen sobre el sistema.
7. Obtención de la ecuación que modela el sistema.
8. Realizar pruebas con aumento en el tiempo de contacto posterior a la precipitación electrolítica para observar el efecto de la formación y crecimiento de núcleos.
9. Realizar pruebas de precipitación electrolítica en presencia de flúor.

4.2 Materiales y equipos.

Materiales

- ✓ Barras de grafito compacto (5 cm alto, 2 cm ancho y 0.5 cm grosor).
- ✓ Vasos de precipitado de 50 mL.
- ✓ Espátula.
- ✓ Termómetro.
- ✓ Pipeta volumétrica de 5 mL.
- ✓ Pipeta Pasteur.
- ✓ Probeta de 250 mL.
- ✓ Agitadores magnéticos.
- ✓ Matraces kitasato de 250 mL.
- ✓ Matraces volumétricos de 50 y 100 mL.
- ✓ Papel filtro 55 mm. Whatman.
- ✓ Parafilm.
- ✓ Piceta.
- ✓ Papel filtro.
- ✓ Sanitas.
- ✓ Láminas de cobre.
- ✓ Cajas petri.

Reactivos:

- Arsenito de sodio ($NaAsO_2$).
- Fluoruro de sodio (NaF).
- Ácido clorhídrico (HCl).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- Agua desionizada.
- Soluciones buffer pH 4, 7 y 10.

Equipos:

- Rectificador marca Novak DC 100/18-3 A.
- Potenciostato Parstat 2273.
- Potenciometro Bench pH/cond Meter PC510 OAKTON.
- Bomba de vacío de diafragma Neuberger.
- Bomba peristáltica 115 VCA Masterflex.
- Microscopio electrónico de barrido Scanning Electron Microscopy (SEM) JSM – 5400LV, marca Jeol.
- Espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN 220FS.
- Difractómetro de Rayos X MARCA Bruker modelo D8 Advance
- Multímetro Fluke 179.
- Termo baño con circulación NESLAB modelo 17.
- Agitador magnético THERMOLINE 1023.
- Baño de ultrasonido.

4.3. Procedimiento experimental.

Enseguida se describen algunos procedimientos para el desarrollo experimental de este trabajo y además se describen algunos procedimientos que anteceden el desarrollo experimental, como lo es la preparación del material.

4.3.1 Celda de trabajo para voltamperometria.

Se prepara un sistema de tres electrodos en un vaso de precipitado de 50 mL, al cual se le agregó 25 mL de la solución madre. Después se colocó un contraelectrodo, el cual en este caso fue de grafito compacto, un electrodo de referencia el cual fue de Hg/Hg_2SO_4, y el electrodo de trabajo que también fue de

grafito compacto, después de esto se conectó a cada electrodo con las conexiones del potenciostato, buscando que estuvieran lo mas posiblemente separados para evitar sobrecargas o interferencias.

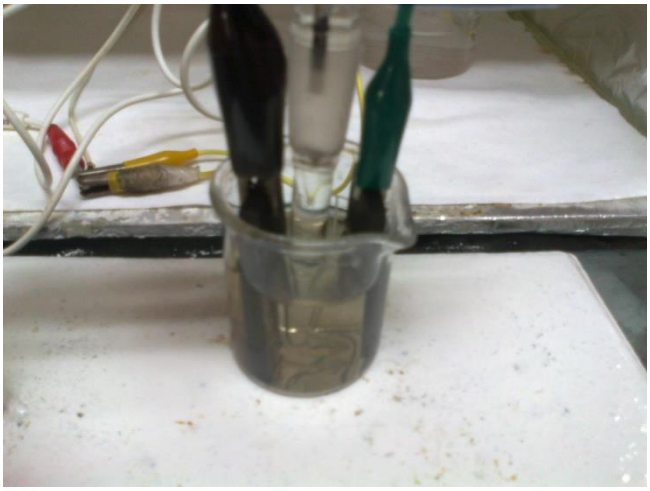


Figura 4.1 Sistema de tres electrodos

4.3.2 Limpieza y pretratamiento al electrodo de trabajo.

Se decidió darle un pretratamiento y limpieza a los electrodos usados para las pruebas de electrólisis debido a que el grafito es un material que absorbe muchas impurezas ya que es muy poroso, para el pretratamiento se preparo una solución de H_2SO_4 a 0.5 molar y se introdujo a los electrodos en dicha solución, para posteriormente aplicarle corriente mediante una prueba de electrolisis de 2 minutos. Durante el pretratamiento se observó un desgaste considerable de los electrodos, por lo que ya no se continuo haciendo de esta manera, sólo se les dio limpieza los electrodos, se les hizo pasar agua desionizada, se colocaron en un vaso de precipitado de 50 mL, con 25 mL de agua desionizada, posteriormente se le dio limpieza en un sonicador durante 5 minutos, para remover un poco las impurezas absorbidas en los electrodos de grafito y finalmente se secan con una sanita, principalmente de la parte de donde se conectan con los caimanes.

4.3.3 Corridas experimentales de voltamperometria lineal.

Una vez conectada la celda electroquímica, se hace uso del software GPES y un potenciostato para comenzar las pruebas en las que se realiza una corrida anódica, aplicando distintos potenciales mayores que 1, y una catódica variando potenciales negativos; una vez que se registran señales de interés se vuelve a realizar otra corrida al mismo potencial en el cual se encontró dicha señal, pero sonicando los electrodos de nuevo para obtener una señal más clara y segura.

Al finalizar se hizo una corrida catódica y anódica con un blanco el cual en este caso fue KCl, la velocidad de barrido que se utilizó fue de 20 mV/s.

Los potenciales iniciales que se utilizaron son los que indica el potenciostato y los potenciales finales se variaron desde 0.1 hasta 1.7 en anódico y de -0.1 hasta -2.2 en catódico.

Al momento de estar llevando a cabo las pruebas se debe observar simultáneamente el comportamiento en la celda de trabajo; es decir si se están formando precipitados, burbujas, cambios de color en la solución y de qué manera ocurre.

Primero se realizaron pruebas en solución acuosa (arsenito y agua), y después se realizaron en condiciones ácidas a PH de 7, 4, 2 y 0.5.

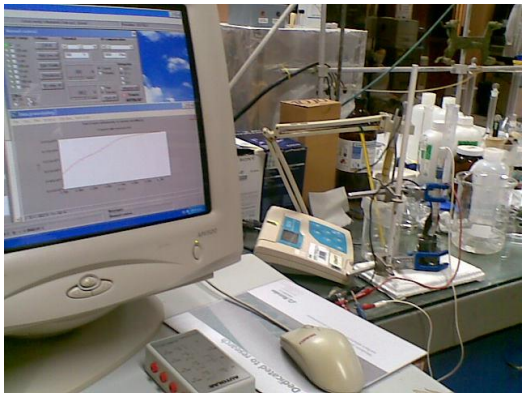


Figura 4.2 Barridos en voltametria lineal.

También se registró el potencial en celda mediante un multímetro para ser contemplado en la realización de las pruebas de precipitación por electrólisis.

Enseguida se muestra el esquema general del proceso que se llevo a cabo para las pruebas de voltamperometria lineal, desde la preparación de la solución hasta los análisis de caracterización del precipitado obtenido.

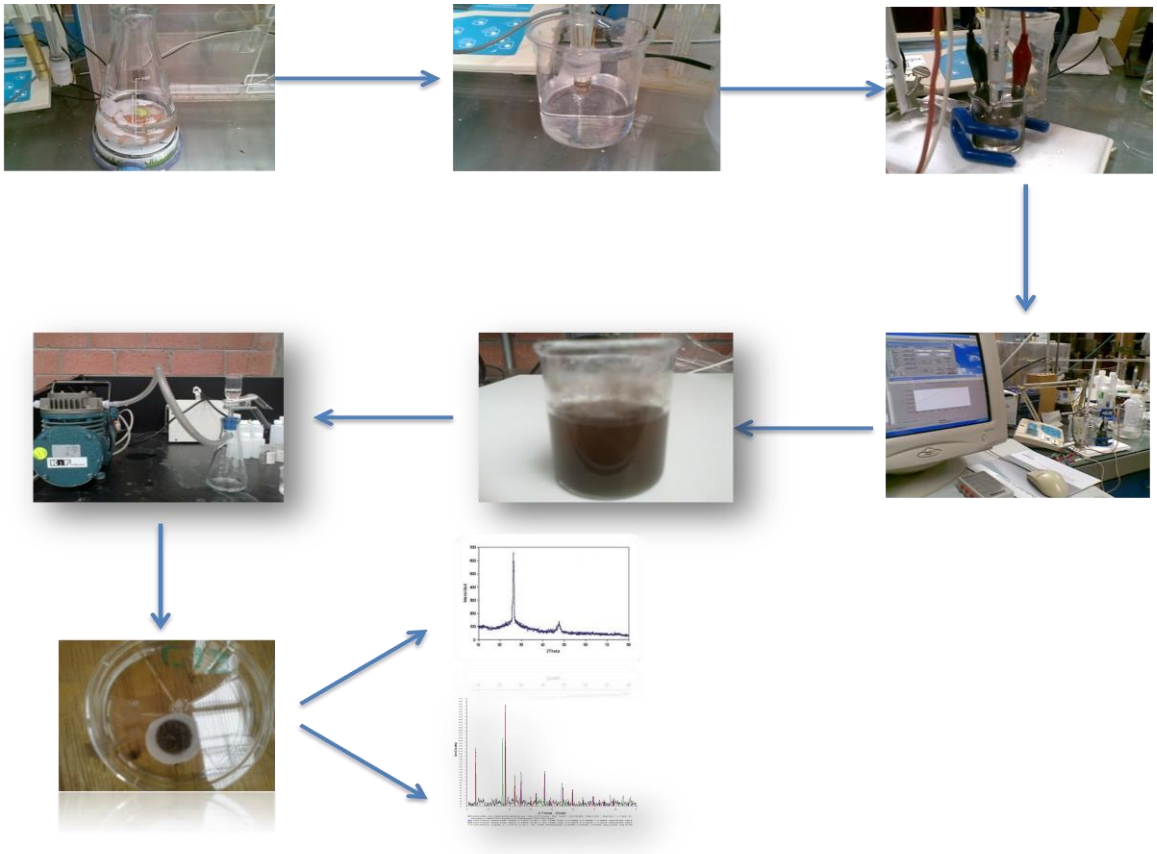


Figura 4.3 Esquema del proceso realizado para la voltamperometria lineal.

4.3.4 Pruebas de precipitación electrolítica con arsénico.

En la técnica se utilizó un sistema de 2 electrodos de grafito de 2 cm de ancho, 5 cm de largo y 0.5 cm de grosor, la celda fue de capacidad de 50 mL y se utilizó una

fuente de poder marca NOVAK. Se utilizó una concentración de 28 g/L en 25 ml de solución, con un tiempo de agitación de 20 minutos antes de realizar la prueba de precipitación electrolítica, para poder comprender un poco el efecto de las variables que más afectan al proceso se realizó un diseño de experimentos del tipo factorial fraccionado 2^5, Se han considerado 16 fracciones, que permite estimar los 5 efectos principales de las variables, mas el efecto de todas las interacciones entre dos corrientes. Se está agregando además un punto central para estimar curvatura en la tendencia del modelo. Las variables seleccionadas se muestran en la tabla 4.1, dichas variables fueron seleccionadas de acuerdo a alguna bibliografía [49,50] y a datos obtenidos en las pruebas de voltametria lineal. El análisis de resultados del diseño experimental se realizó mediante el software JMP Versión: 4.0.4 Desarrollado por: SAS Institute Inc. Copyright © 1989.

Parámetros a considerar:	**Intervalo**
pH	2-7
Potencial	0.2 V- 5 V
Temperatura	25 ºC - 50 ºC
Distancia entre electrodos	0.5 cm – 2 cm
tiempo	5 min – 20 min.

Tabla 4.1 variables del diseño de experimentos.

Para las pruebas con aumento en el tiempo de contacto posterior a la precipitación se seleccionó una de las corridas realizadas en las pruebas del diseño, donde se obtuvo el precipitado buscado y donde no se vio muy favorecida la formación de cristales para poder así observar algún cambio, esta fue la corrida número 12, a la cual se le prolongo el tiempo de sedimentación o de contacto del precipitado con la

solución en 0, 3, 60, 120 y 240 horas, dando un total de 5 pruebas o repeticiones de la corrida en mención.

4.3.5 Pruebas de precipitación electrolítica en presencia de flúor.

Para la realización de estas pruebas se siguió la misma metodología que la seguida en las pruebas de precipitación electrolítica con arsénico (Figura 4.4), sólo que para estas se varió la concentración de flúor al 25, 50, 75 y 100 % con respecto a la proporción que guardan el arsénico y el flúor en el AsF_3, los análisis realizados al final de las pruebas fueron los mismos que para las pruebas anteriores, donde se analizó tanto el precipitado como la solución obtenida.

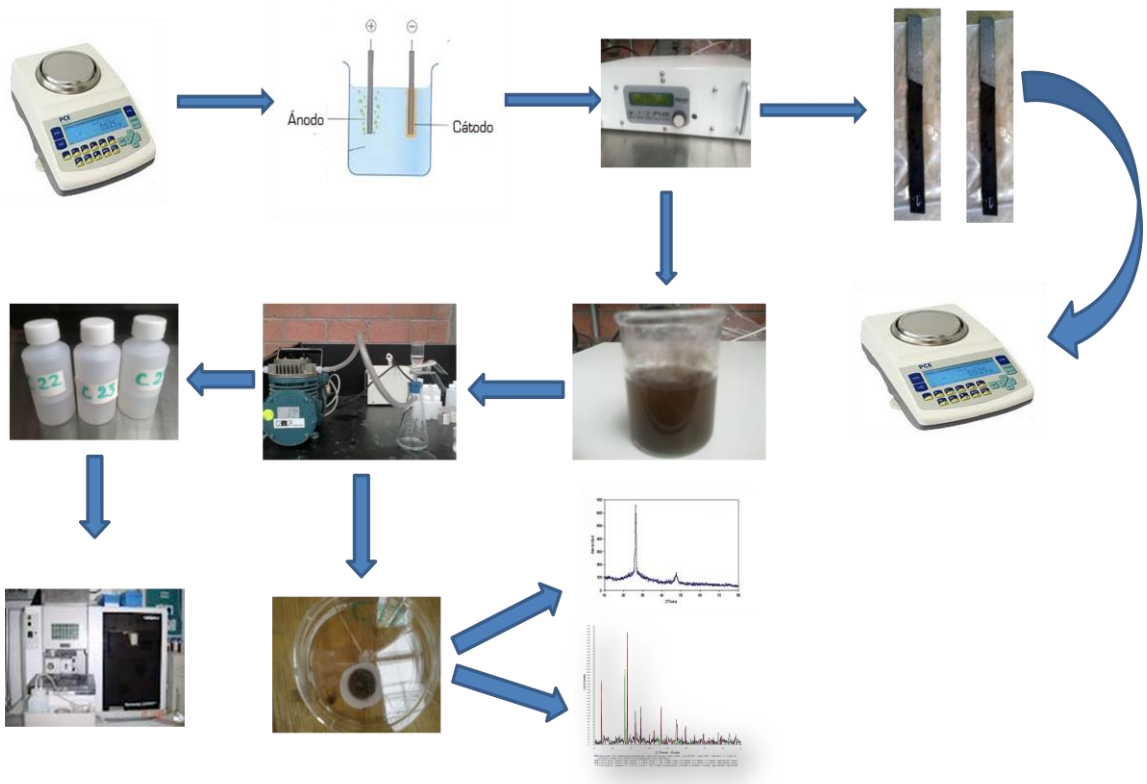


Figura 4.4 Representación del seguimiento del proceso utilizado en las pruebas de precipitación electrolítica con arsénico y en presencia de flúor.

CAPITULO V.
RESULTADOS

Enseguida se muestran y describen los resultados obtenidos en cada una de las etapas mencionadas en la metodología

5.1 Estudio voltamperométrico para la formación del As_2O_3 mediante variación de pH.

Se realizaron pruebas de voltamperometria lineal a pH de 0.5, 2 y 4 con la finalidad de buscar la formación del compuesto As_2O_3 a partir de As^{+3} sin que surgiera un cambio de valencia del ión de arsénico. En los voltamperogramas obtenidos para pH 0.5, para el barrido llevado hasta 0.3 V se puede observar un pico entre 0.1 y 0.2 V que indica la oxidación del arsénico (Figura 5.1) y se observa una reducción de los iones de arsénico en el barrido llevado hasta –1 V (Figura 5.2), mediante un pico indicado entre -0.5 y -0.7 V. En ambos barridos se encontró poco precipitado, quedando depositado sobre el vaso que se utilizó como celda (Figura 5.3).

- PH 0.5

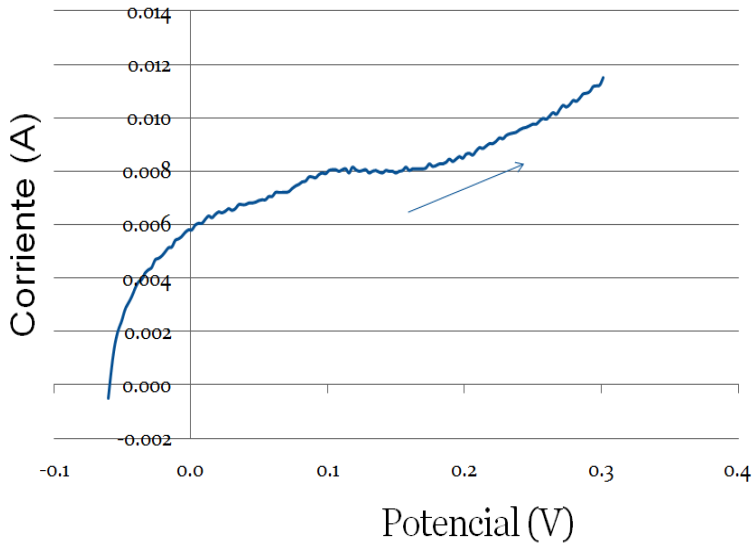


Figura 5.1 Barrido llevado hasta un potencial de 0.3 V a pH 0.5.

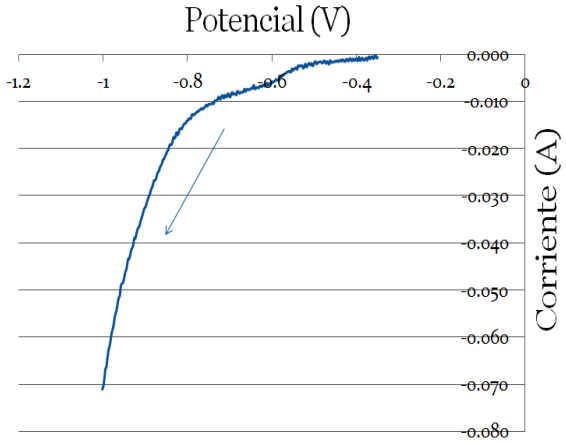
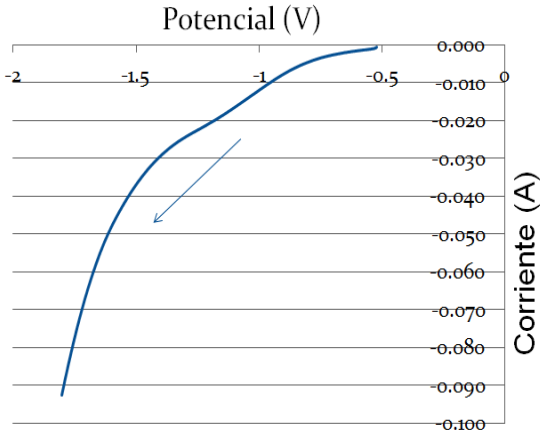


Figura 5.2. Barrido llevado hasta - 1 V a pH 0.5.

Figura 5.3 Precipitado a pH 0.5.

- PH 2

El barrido catódico realizado a pH 2 no indica claramente un pico de reducción (Figura 5.4), obteniéndose para esta condición un precipitado en color gris y en poca proporción (Figura 5.5), pero mayor a lo que se obtuvo a pH de 0.5. El barrido anódico mostró un pico sobresaliente que indica una oxidación (Figura 5.4), sin formación de precipitado.



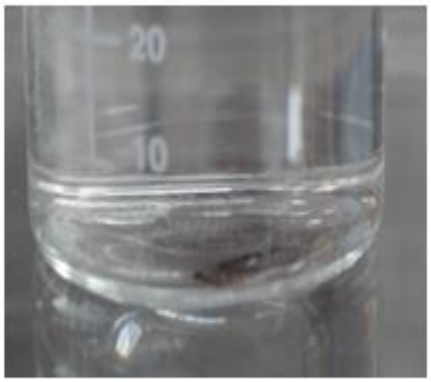


Figura 5.4 Barrido llevado hasta -1.8 V a pH 2.

Figura 5.5 Precipitado a pH 2.

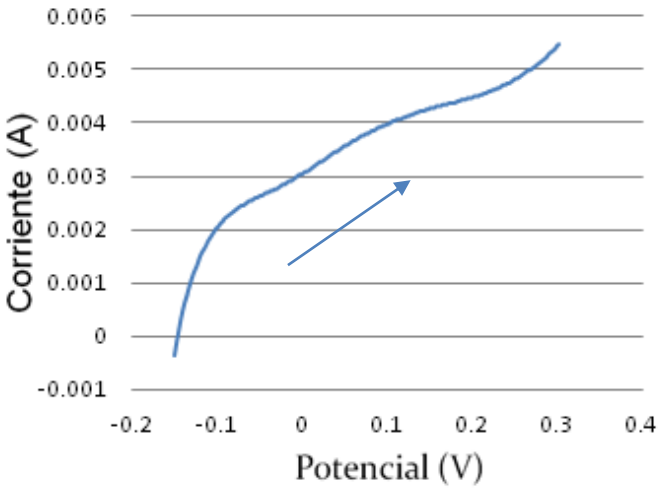


Figura 5.6 Barrido llevado hasta 0.3 V a pH 2.

- PH 4.

En estas pruebas se encontró que para el barrido realizado en sentido catódico se produjo una reducción del arsénico (Figura 5.7), mientras que para el barrido en sentido anódico no se observó oxidación alguna (Figura 5.8), por lo que de acuerdo a esto y a los precipitados obtenidos (Figura 5.9), se dedujo que el arsenito sólo sufrió un cambio de especie pasando de AsO_2^- a As_2O_3, lo cual se pudo corroborar mediante una caracterización del precipitado obtenido.

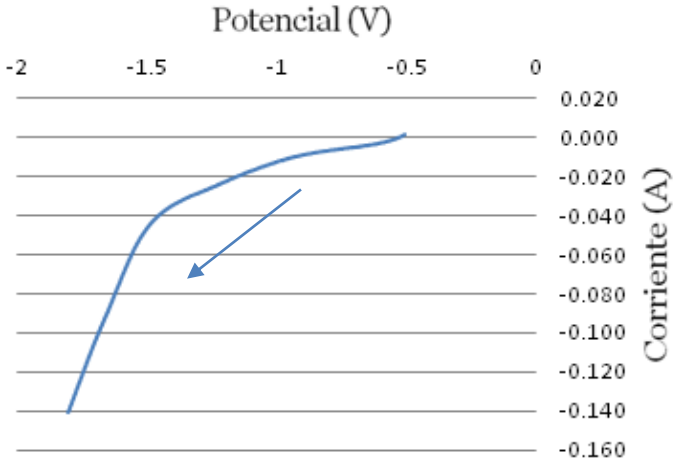


Figura 5.7 Barrido llevado hasta -1.8 V a pH 4.

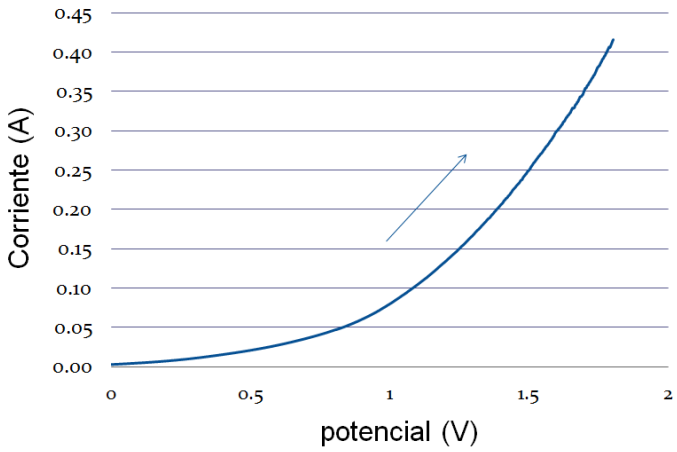
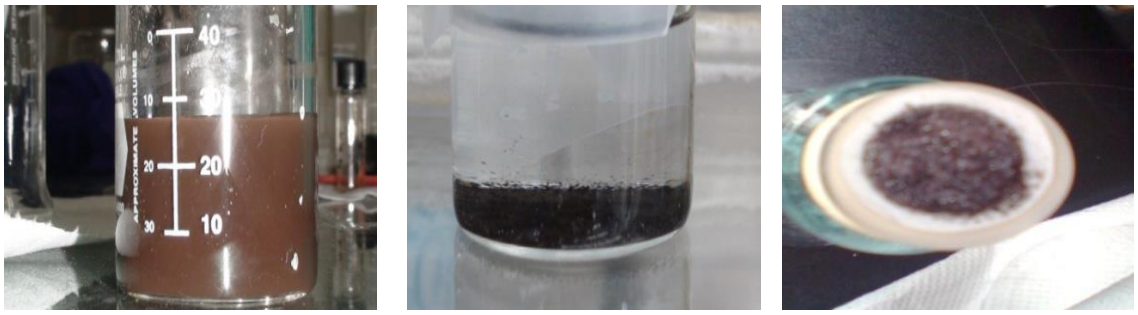


Figura 5.8 Barrido llevado hasta 1.8 V a pH 4.



a) B) c)

Figura 5.9 a) precipitado obtenido a pH 4 al momento de la prueba, b) precipitado formado después de un tiempo de sedimentación y c) precipitado después de la filtración.

Durante este estudio se observó que el tiempo de contacto entre los precipitados formados después de la aplicación de potencial y la solución, tiene gran influencia en el crecimiento y/o formación de los cristales, debido a que conforme aumenta el tiempo, aumenta también la cantidad de precipitado y la solución se vuelve más cristalina.

Los microanálisis realizados para los precipitados obtenidos en el barrido catódico correspondiente a pH 2 (Figura 5.10), con la presencia de franjas blancas de

arsénico (Figura 5.11) y el obtenido en el barrido anódico para pH 4 (Figura 5.12), con cristales en forma de octaedros bien definidos (Figura 5.12), mostraron picos sobresalientes de arsénico y oxígeno, lo cual concuerda con la posibilidad de la obtención del As_2O_3, lo que fue posible corroborar mediante un análisis realizado por Difracción de Rayos X (DRX).

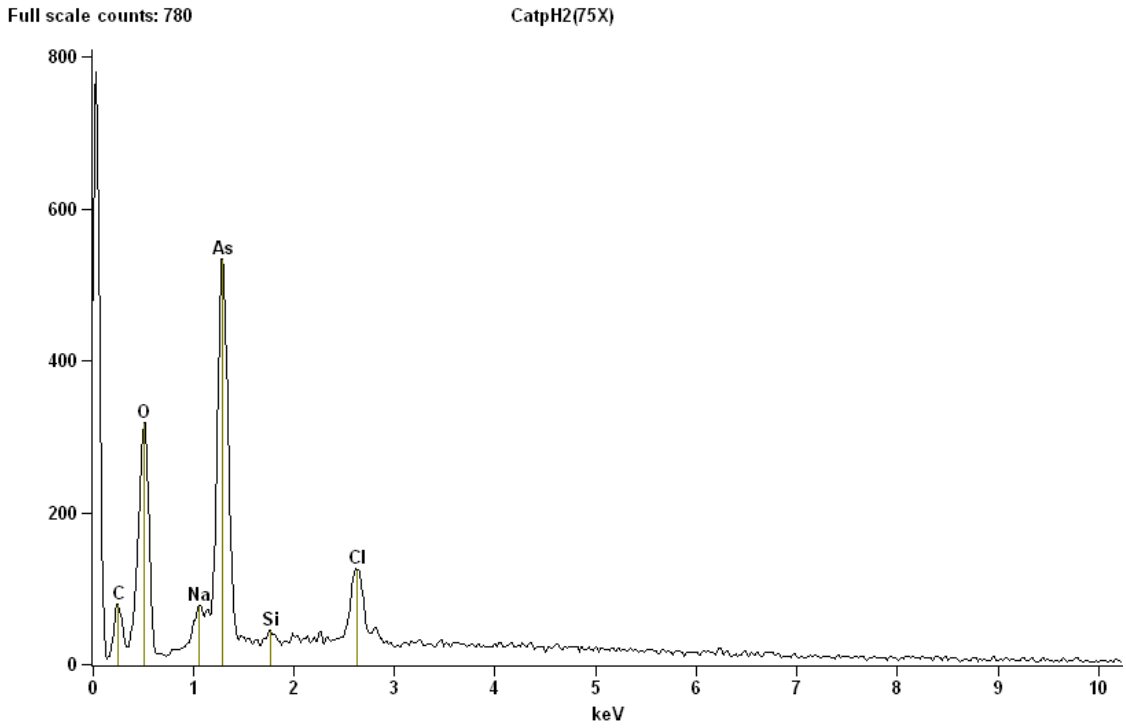


Figura 5.10. Resultados del análisis realizado por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el precipitado obtenido en el barrido catódico a pH 2.

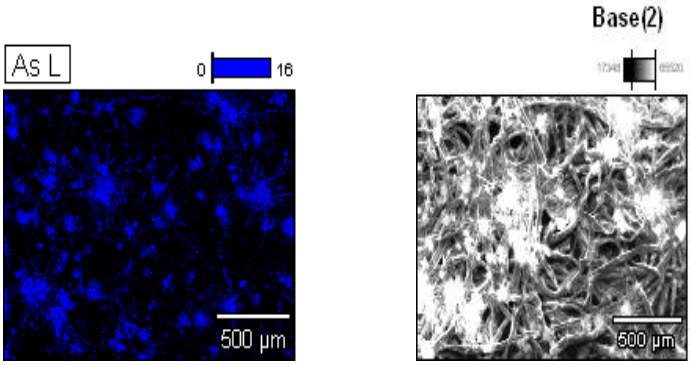


Figura 5.11 Imagen SEM a 75 X del arsénico presente a pH 2.

La figura anterior muestra la presencia del arsénico precipitado, figurado por las manchas en colores más claros.

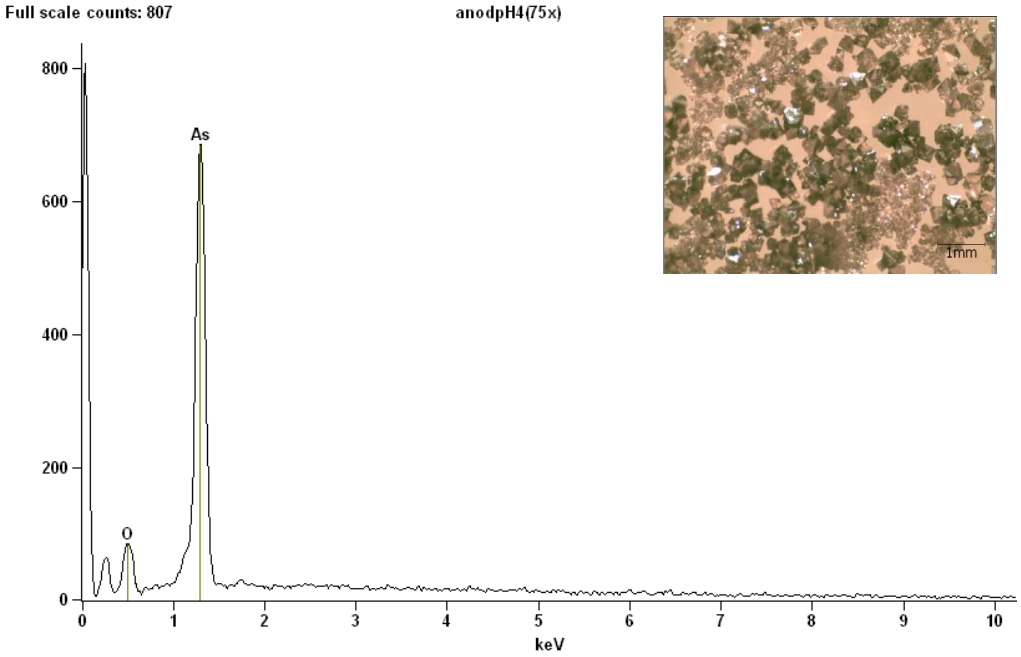


Figura 5. 12. Microanálisis por EDS correspondiente para el barrido anódico a pH 4.

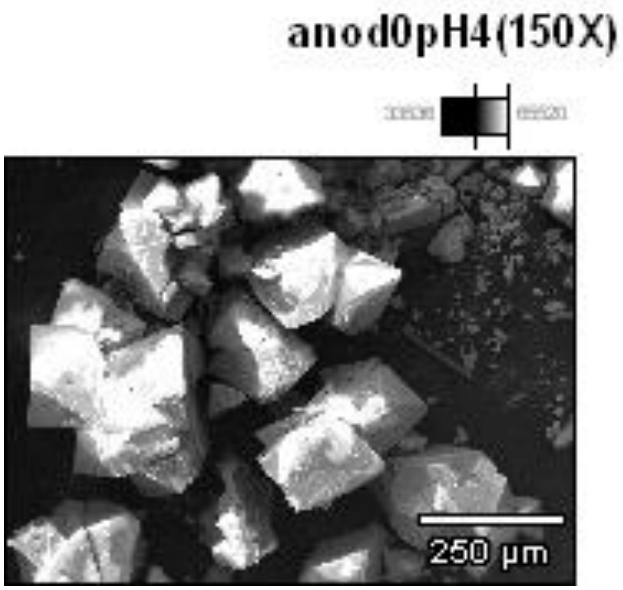


Figura 5.13. Imagen SEM a 150 X de arsénico presente a pH 4.

El análisis por DRX indicó que ambos precipitados son correspondientes para el patrón de As_2O_3 en la forma de arsenolita, con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), esto se puede observar en la figura 5.14.

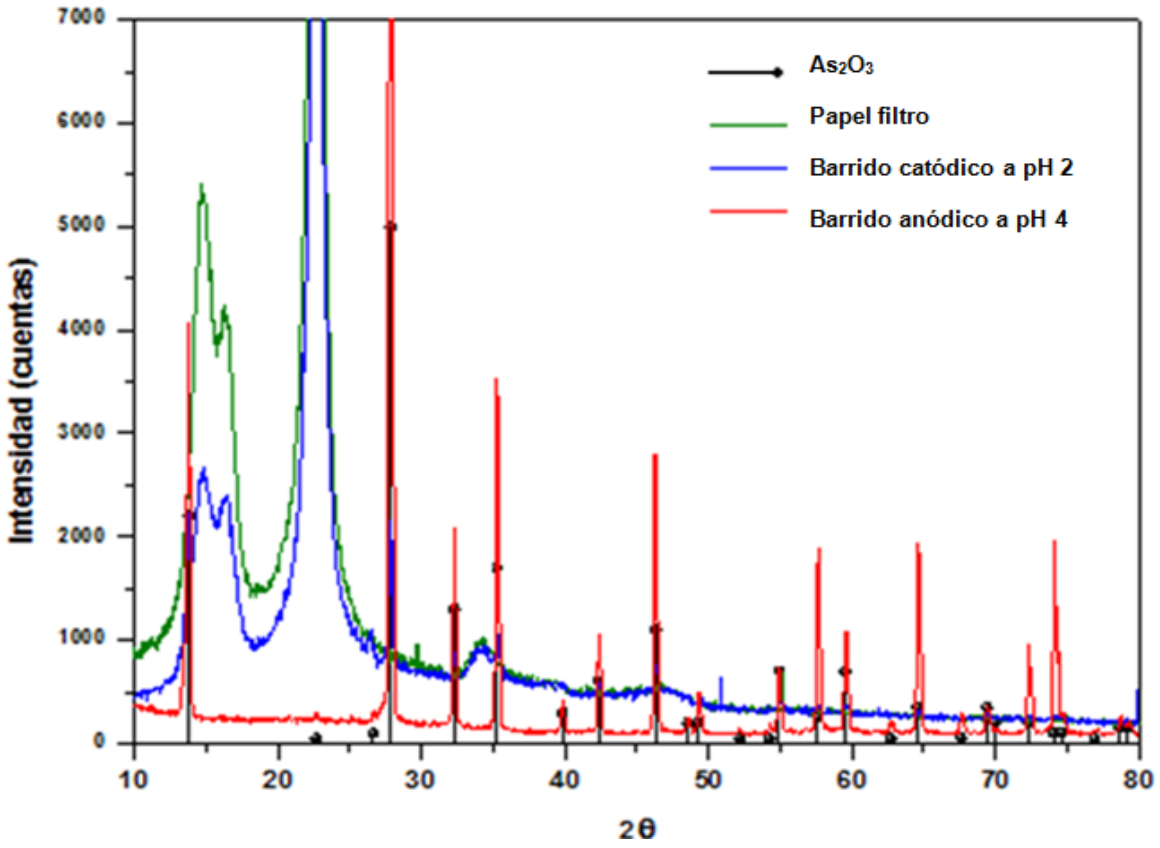


Figura 5.14 Incidencia de picos en DRX correspondientes al As_2O_3 para pH 2 y pH 4.

Es posible que la formación del As_2O_3 se deba al efecto de la liberación de hidrogeno causado por la hidrólisis del agua y acumulación de iones OH en solución, como se ha venido planteando, debido a que durante el proceso se observa que la reacción se da en el cátodo, si esto es así se propone la siguiente reacción para la formación del compuesto:

$$2\ AsO_2^- + H_2O \text{ ---------- } As_2O_3 + 2\ OH^-$$

Lo anterior se puede explicar si tomamos en cuenta que el AsO^{-}_{2} proviene de una reacción donde se tiene un acido débil con un Pka de 9.2, como lo es en la reacción que se muestra a continuación [51].

$$HAsO_2 + H_2O \longrightarrow H_3O^{+} + AsO^{-}_{2}$$

Esto se podría considerar para este trabajo, debido a que cabe la posibilidad de que al mezclar el residuo problema que es el AsF_3 con agua se formen compuestos ácidos de arsénico.

Por otro lado existe la posibilidad de que la formación del compuesto se deba a la liberación de oxigeno y acumulación de iones de hidrógeno en solución, si la reacción sucediera en el electrodo que funge como ánodo, lo cual se puede llevar a cabo mediante la siguiente reacción:

$$2\ AsO_2^{-} + 2H^{+} \ <==> As_2O_3 + H_2O$$

5.2 Estudio de la variación de la concentración con voltametria lineal.

Con el fin de observar el efecto de la concentración de arsénico en la obtención de dichos precipitados y el potencial al que estos se generan se hizo un análisis voltamperométrico en el que se aplicó un barrido de potencial y al final se observó la formación del precipitado y el potencial ocupado para ello. Se varió la concentración en 0.05 g/L, 28 g/L, 100 g/L y 242 g/L. Para la concentración más baja que se utilizó se encontró con muy poca formación de precipitado (Figura 5.15), mientras que los mejores resultados en la formación del precipitado fueron para la concentración de 28 g/L (figura 5.16), para el caso de la concentración de 100 g/L se encontró con formación de precipitado pero no en la forma deseada, ya que fue necesario

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.