

## PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE PERBORATO Martínez, Florencia Belén

*Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE) – Facultad de Ingeniería Química  
– Universidad Nacional del Litoral  
Director: González Pérez, Omar*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Perborato, Electroquímica, Reactor.

### INTRODUCCIÓN

El perborato de sodio es un compuesto de fórmula química  $\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . En medio acuoso libera peróxido de hidrógeno lo que le confiere cualidades oxidativas y blanqueadoras, por lo que es usado en productos de limpieza como desinfectante y antiséptico, y como oxidante de grupos funcionales para síntesis orgánica. El perborato disponible comercialmente se suele sintetizar en forma química a partir de ácido bórico o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y agua oxigenada en presencia de hidróxido de sodio. En este trabajo se explora la posibilidad de producirlo en forma electroquímica.

### OBJETIVOS

- Ensayos en electrodo de disco y anillo rotatorios para obtención de datos cinéticos.
- Experimentos con reactor cilíndrico discontinuo y determinación de figuras de mérito.
- Experiencias con reactor de flujo continuo y determinación de figuras de mérito.
- Recuperación del polvo, y análisis cualitativo y cuantitativo del producto sólido.

### METODOLOGÍA

#### Ensayos con electrodo de disco y anillos rotatorios

Los estudios cinéticos fundamentales se realizaron con electrodo de disco y anillo rotatorios (EDAR), ambos de Pt, a 10 °C y 1000 rpm. Se analizaron distintas soluciones de bórax,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o NaOH como electrolito soporte y considerando la presencia de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  como estabilizante. A través de las curvas de voltametría cíclica se detectó la presencia de peroxocompuestos cuyos procesos de formación se superponen con la generación de oxígeno, dificultando la distinción de ambos fenómenos.

Las curvas de polarización permitieron determinar una densidad de corriente mínima de trabajo de aproximadamente 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Título del proyecto: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS CON CONDICIONES HIDRODINÁMICAS MEJORADAS PARA EL PROCESAMIENTO DE SISTEMAS BIFÁSICOS (GAS-LÍQUIDO).

Instrumento: CAI+D 2020, Código 50620190100002LI.

Año convocatoria: 2020.

Organismo financiador: UNL.

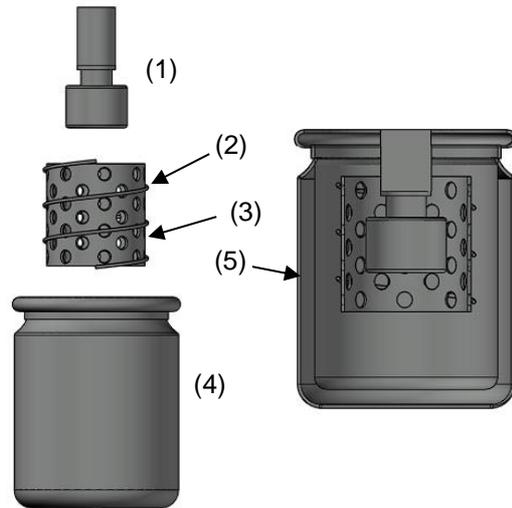
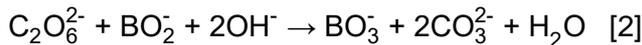
Director: Bisang, José M.



## Experimentos en reactor electroquímico discontinuo

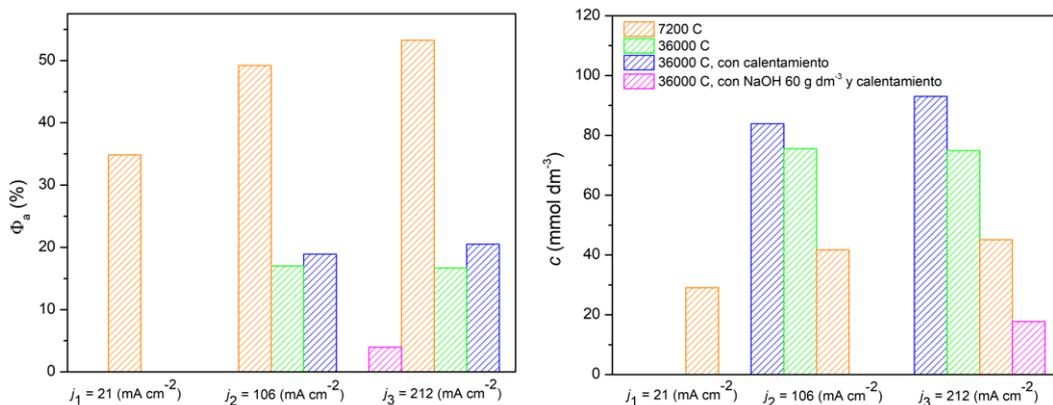
Se empleó un reactor cilíndrico discontinuo de vidrio de 95 mm de diámetro interno y 140 mm de alto, que cuenta con camisa calefactora (Figura 1). Como cátodo se usó un cilindro estático de Ni de 31,4 mm de diámetro y 41 mm de alto, y como ánodo un espiral de Pt de 1 mm de diámetro y 890 mm de largo. Para separar el compartimento anódico del catódico, y evitar la reducción en el cátodo del agente oxidante formado, se colocó una membrana de intercambio catiónico sostenida por un cilindro perforado de polipropileno. Se usó como anolito  $130 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $40 \text{ g dm}^{-3}$  bórax,  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ , y como catolito  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ .

Las reacciones en el ánodo son la oxidación de carbonato a percarbonato, reacción [1], y la formación de oxígeno.



**Figura 1:** Esquema del reactor. Componentes (izquierda) y sección transversal del equipo (derecha). (1) Cátodo de Ni. (2) Ánodo de Pt. (3) Ensamblaje de membrana de intercambio catiónico y soporte. (4) Reactor de vidrio. (5) Camisa calefactora.

Posteriormente, el percarbonato reacciona sobre el metaborato oxidándolo hacia la formación de perborato, reacción [2]. Se realizaron experiencias aplicando una densidad de corriente anódica de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , sugerida por los resultados obtenidos con el EDAR. Adicionalmente, se ensayaron pruebas a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ , valores mencionados por otros autores (Raghavendran y Narasimham, 1988). La Figura 2 ilustra que la concentración de oxígeno activo aumenta hasta alcanzar una meseta para densidades de corriente anódicas iguales o superiores a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Además, se tiene que el aumento de la carga aplicada y el uso de calentamiento del anolito antes de la electrólisis (generación de metaborato) y ausencia de NaOH benefician la producción de perborato de sodio.

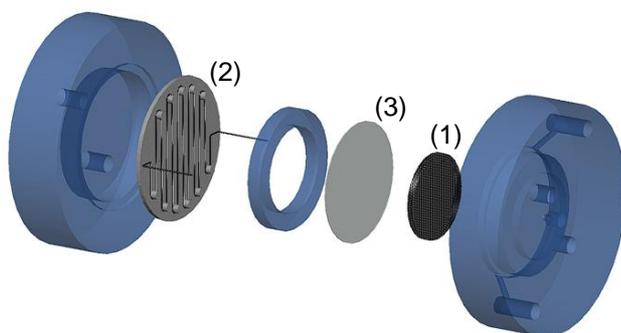


**Figura 2:** Figuras de mérito para la producción de perborato de sodio en función de la densidad de corriente anódica: eficiencia de corriente anódica ( $\Phi_a$ , izquierda) y concentración de oxígeno activo ( $c$ , derecha). Temperatura:  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Anolito:  $130 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $40 \text{ g dm}^{-3}$  bórax,  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ . Catolito:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ .

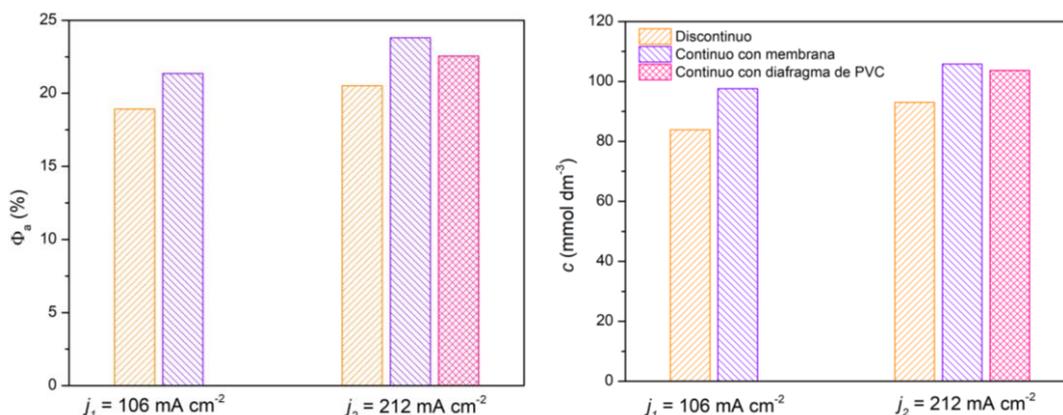
## Experiencias en reactor electroquímico de flujo continuo

Se utilizó un reactor compuesto por dos cilindros de 160 mm de diámetro y 39 mm de espesor unidos por sus caras planas. En su interior se encuentra un cátodo de metal desplegado de Ni de 60 mm de diámetro, un ánodo compuesto por un alambre de Pt de 1 mm de diámetro y 890 mm de largo, y una membrana de intercambio catiónico o un diafragma de PVC microporoso para separar los compartimentos anódico y catódico (Figura 3). El reactor cuenta con un sistema de enfriamiento continuo y dos sistemas de bombeo para las soluciones electrolíticas.

Siguiendo las conclusiones de experiencias anteriores con el reactor discontinuo, se utilizó una solución de bórax,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con calentamiento previo y con una densidad de corriente de  $106 \text{ mA cm}^{-2}$  o  $212 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 4). Se determinó el oxígeno activo en el polvo titulando la solución acidificada con permanganato de potasio de acuerdo al método estándar (ASTM International, 2008).



**Figura 3:** Esquema del reactor de flujo continuo. (1) Cátodo de metal desplegado de Ni. (2) Ánodo de Pt soportado sobre una estructura polimérica. (3) Separador (membrana de intercambio catiónico o diafragma de PVC microporoso).



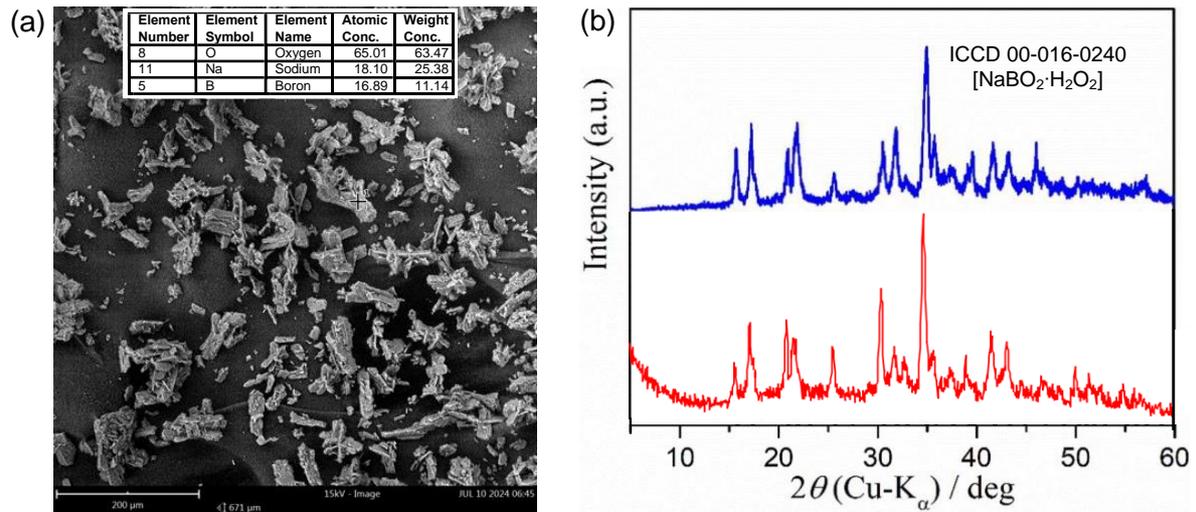
**Figura 4:** Figuras de mérito del reactor discontinuo y el reactor de flujo continuo en función de la densidad de corriente anódica: eficiencia de corriente anódica ( $\Phi_a$ , izquierda) y concentración de oxígeno activo ( $c$ , derecha). Carga: 36000 C. Temperatura:  $10^\circ\text{C}$ . Anolito:  $130 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $40 \text{ g dm}^{-3}$  bórax,  $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ . Catolito:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ .

## Caracterización del sólido

Al finalizar la experiencia, al anolito extraído se agregan 3,65 g de NaOH que junto al percarbonato producido anódicamente y el bórax/metaborato en solución darán lugar a la formación del perborato sódico, reacción [2]. Posteriormente, se enfría la solución a  $10^\circ\text{C}$  durante 24 h, se filtra y se lava con agua fría. El polvo recuperado es colocado en estufa al vacío a temperatura superior a la ambiente.

La micrografía muestra imágenes de cristales de 30 a 80  $\mu\text{m}$  como una aglomeración de partículas que dan lugar a estructuras preferentemente piramidales (Figura 5). El análisis superficial ilustra una composición másica (excluyendo al H) de proporciones similares a las que corresponden a su fórmula estructural anhidra ( $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]$ ) o “falso monohidrato” ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): 65,44% O; 23,51% Na; 11,05% B.

Los espectros por difracción de rayos X de la muestra experimental y de la referencia presentan concordancia. Ambos poseen picos con las mismas posiciones y de similar intensidad, indicando que las fases cristalinas son iguales.



**Figura 5:** (a) Micrografía del polvo producido electroquímicamente. Aumento  $\times 650$ . (b) Espectros de difracción de rayos X. Arriba: referencia (Koga et al., 2018). Abajo: polvo experimental.  $j = 212 \text{ mA cm}^{-2}$ .  $I = 6 \text{ A}$ .  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $t = 100 \text{ min}$ .

## CONCLUSIONES

Se encontró que una densidad de corriente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  es adecuada para ambos reactores. Densidades superiores aumentan ligeramente la concentración de perborato y la eficiencia de corriente.

Se observa que el reactor de flujo continuo es más eficiente y produce una mayor concentración de percompuesto que el reactor discontinuo. No hay diferencias significativas en eficiencia y concentración finales entre el uso de una membrana y un diafragma de PVC microporoso, lo que demuestra que éste último es una alternativa económica viable.

El contenido de oxígeno activo de la muestra electroquímica es 15%, similar al del polvo químico, confirmando que es perborato de sodio.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

ASTM International, 2008. Standard Test Method for Active Oxygen in Bleaching Compounds.

Koga N., Kameno N., Tsuboi Y., Fujiwara T., Nakano M., Nishikawa K. & Murata A. I., 2018. Multistep thermal decomposition of granular sodium perborate tetrahydrate: A kinetic approach to complex reactions in solid–gas systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(18), 12557-12573.

Raghavendran N. S. & Narashimham K. C., 1988. Electrolytic preparation of sodium perborate. *Bulletin of Electrochemistry*, 4(3), 263-266.