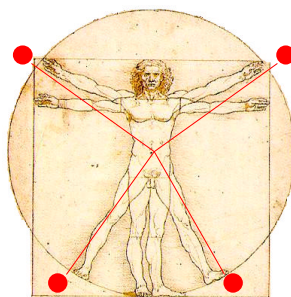


TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

VOLUMEN I. AÑO 2003

SEPARATA



ELECTRO-ELECTRODIÁLISIS. EJEMPLOS DE INTERÉS INDUSTRIAL

José Ramón Ochoa Gómez, Camino García Balboa1, Yolanda Belaustegui,
Beatriz Valle Chausson y Rosa Marquínez.



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: José Ramón Ochoa Gómez, Camino García Balboa, Yolanda Belaustegui, Beatriz Valle Chausson y Rosa Marquínez.

Julio, 2003

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN03_004.pdf

© De la edición: *Revista Tecnol@y y Desarrollo*

Escuela Politécnica Superior.

Universidad Alfonso X el Sabio.

28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).

ISSN:

Editor: Julio Merino García tecnología@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

Tecnol@y y Desarrollo. Revista de ciencia, tecnología y medio ambiente. Vol.1. 2003.

ELECTRO-ELECTRODIÁLISIS. EJEMPLOS DE INTERÉS INDUSTRIAL

José Ramón Ochoa Gómez^{1(*)}, Camino García Balboa¹, Yolanda Belaustegui², Beatriz Valle Chausson², y Rosa Marquínez².

* A quién se enviará la correspondencia. ¹Universidad Alfonso X El Sabio. Dpto de Tecnología Industrial. Despacho A-351. Avda de la Universidad 1, 28691 Villanueva de la Cañada. Madrid. Spain. ochoag@uax.es, Tlf: 918109232. Fax: 918109232

² Fundación LEIA C.D.T. Dpto de Tecnología Ambiental. Parque tecnológico de Álava. Avda Leonardo da Vinci s/n, 01510 Miñano (Álava). Spain. beatrizv.leia@sea.es, tlf: 945298144 (ext. 115), fax: 945298217.

RESUMEN

En este artículo se describe una de las tecnologías de electromembrana existentes, la electro-electrodiálisis, su fundamento y aplicaciones básicas, resaltando su gran potencial como “tecnología sostenible” para el aislamiento y purificación de compuestos orgánicos iónicos, principalmente los relacionados con el campo de la química fina, así como para la recuperación de dichos componentes de los efluentes que los contienen, reduciendo drásticamente su carga contaminante. Sus aplicaciones se ilustran mediante tres ejemplos de interés industrial: la recuperación de ácido acético a partir de acetato de sodio, la purificación del ácido glioxílico y la recuperación de un catalizador de transferencia de fase, el cloruro de benciltrietilamonio.

Palabras clave: Electro-electrodiálisis, ácido acético, ácido oxálico, ácido glioxílico, cloruro de benciltrietilamonio

ABSTRACT

In this paper the fundamentals and applications of electro-electrodialysis, an electromembrane technology, are described. Its use as “sustainable technology” for isolating and purifying ionic organic compounds related to fine chemistry as well as for their recovering from waste streams is illustrated by means of three examples of industrial interest: the acetic acid recovery from sodium acetate, the glyoxylic acid purification, and the recovery of a phase transfer catalyst, benzyltriethylammonium chloride.

Keywords: Electro-electrodialysis, acetic acid, oxalic acid, glyoxylic acid, benzyltriethylammonium chloride.

(*) Este artículo es una extensión de la conferencia que JR Ochoa impartió durante las jornadas de celebración del centenario de la Real Sociedad Española de Química RSEQ (Madrid, 7-11 de julio de 2003) dentro del simposium C.I.3. JR Ochoa desea expresar su agradecimiento a la organización del congreso y, muy especialmente, al Grupo de Electroquímica de la RSEQ por su deferencia al invitarle a participar como conferenciante invitado.

1. Introducción

La implantación de ecosistemas industriales que mimeticen el comportamiento de los ecosistemas naturales en cuanto a su extraordinaria eficiencia en el uso de la energía y de los materiales es una fase imprescindible para aplicar los principios del desarrollo sostenible que han desembocado en la directiva 96/61/CE relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC). La existencia de ecosistemas industriales conlleva necesariamente el uso de “tecnologías sostenibles”, entre las que se encuentran las tecnologías de electromembrana (Ochoa, 1996): Electrodiálisis (ED), Electroelectrodiálisis (EED) y Electrohidrólisis (EHD).

La EED es una tecnología de electromembrana que, usando como fuerza impulsora el campo eléctrico, combina, en un único proceso, la electrólisis del agua y el transporte de iones a través de membranas permselectivas de intercambio de iones (electrodiálisis). Mediante esta tecnología, se pueden realizar los siguientes procesos:

- a) Generación de ácidos y bases a partir de sus sales (“*salt splitting*”) en celdas de tres compartimentos. La EED se ha usado para obtener ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a partir de sulfato de sodio (Ochoa, 1996; Davis, 1997), proceso que podría tener un gran impacto económico en el futuro para producir sosa sin la correspondiente generación de cloro. Asimismo, la EED se ha usado para recuperar, a partir de sus sales, compuestos orgánicos tales como ácido ascórbico (Genders, 1999). Por otra parte, este tipo de configuración se está estudiando con detenimiento para regenerar ácido crómico a partir de los baños de lavado del cromado en la industria de la galvanotecnia (Marquínez, 2002);
- b) Reacciones de doble descomposición en celdas de cuatro compartimentos, en las que partiendo de dos electrólitos B^+A^- y C^+D^- , se obtienen otros dos B^+D^- y C^+A^- (Davis, 1997; Daufin, 1998), procedimiento que, por ejemplo, se ha usado para aislar y purificar ácido iminodiacético (Ochoa, 1993a) y ácido pirazina-2,3-dicarboxílico (Sridahar, 1988); y
- c) Reacciones de sustitución en celdas de dos y tres compartimentos, mediante las cuales una sal se puede electroneutralizar para obtener un ácido, preferiblemente débil, sustituyendo su catión por un protón, como por ejemplo en la fabricación de ácido iminodiacético (Bodamer, 1960; Giuffrida, 1976); o, alternativamente, una base, preferible pero no necesariamente débil, sustituyendo su anión por un ion hidroxilo, como en

la fabricación de hidróxidos de amonio cuaternario (Ochoa., 1991). En ambos casos, no hay consumo ni de un ácido mineral ni de una base, ya que los protones y los iones hidroxilo se producen, respectivamente, en el ánodo y en el cátodo merced a la electrólisis del agua. Asimismo, la disolución electroneutralizada es esencialmente una disolución del ácido puro o de la base pura, sin ninguna sal inorgánica (que sí estaría presente en un proceso convencional de neutralización) y con una concentración de la sal orgánica original menor que 10 g/l, facilitando enormemente las operaciones posteriores para separar, si se precisa, el ácido o la base del agua.

Este artículo pretende ilustrar las posibilidades de la EED como tecnología de separación de bajo impacto ambiental, a través de tres procesos estudiados por los autores:

- Recuperación de ácido acético por electroneutralización de una disolución acuosa de acetato de sodio (Ochoa, 2003).
- Separación de ácido oxálico y ácido glioxílico (Ochoa y Garrido, 1990) de una disolución acuosa de ambos obtenida en el proceso de fabricación de ácido glioxílico por electrorreducción catódica de ácido oxálico con cátodo de plomo continuamente electrorregenerado (Ochoa, 1993b).
- Recuperación de cloruro de benciltrietilamonio del efluente generado en la síntesis de naproxeno mediante una reacción de transferencia de fase (Ochoa y Tarancón, 1990).

2. Obtención de ácido acético por electroneutralización de acetato de sodio

La electroneutralización de un efluente industrial de color amarillo, formado por una disolución acuosa de 340 g/l de acetato de sodio y compuestos orgánicos en cantidades traza, es un ejemplo que ilustra la utilidad de la EED como tecnología de neutralización de sales orgánicas procedentes de ácidos orgánicos débiles. En este caso, la fuente de protones procede de la oxidación anódica del agua que genera oxígeno y protones. Con respecto al método tradicional de neutralización con un ácido mineral, la enorme ventaja de la EED es que conduce a una disolución acuosa del ácido prácticamente puro, una disolución acuosa sólo impurificada con la sal orgánica original en una concentración de 1-10 g/l y completamente exenta de la sal inorgánica que se generaría, en concentración normales iguales a la de la sal orgánica neutralizada, si se utilizara un ácido mineral. Por lo tanto, la disolución acuosa del ácido obtenida se puede utilizar directamente, o bien el

ácido libre se puede aislar de la misma más fácilmente y con mayor pureza.

En principio, la electroneutralización del acetato de sodio se puede realizar con celdas de EED de 2 (figura 1) y tres compartimentos (figura 2).

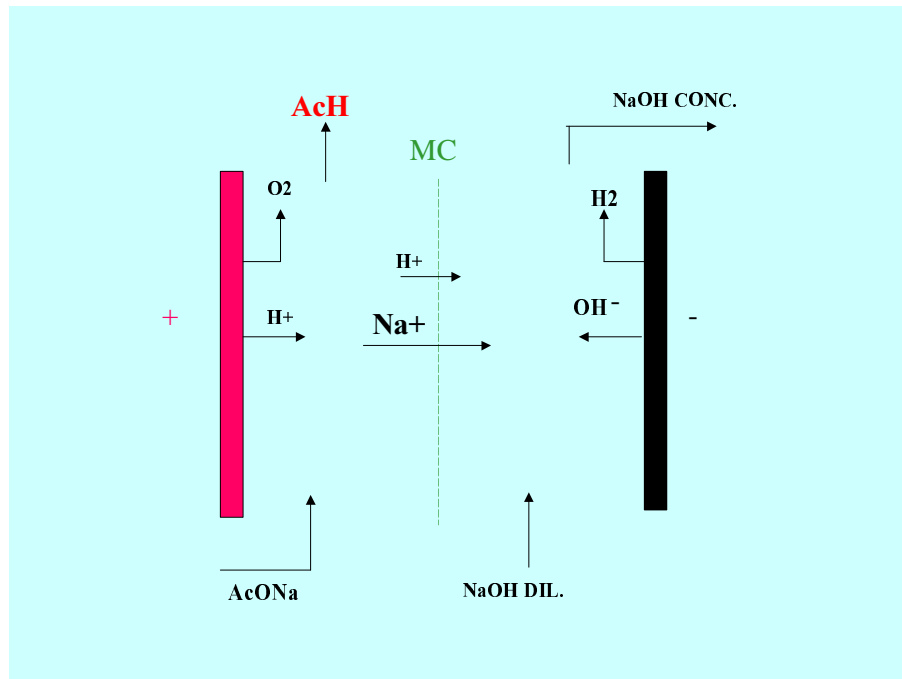


Figura 1. Esquema del proceso de neutralización de una disolución de acetato de sodio mediante una celda de electro-electrodiálisis de dos compartimentos. MC: membrana de intercambio de cationes. Ánodo: Pt/Ti. Cátodo: SS316.

En el procedimiento que utiliza una celda de dos compartimentos, ánodo y cátodo se encuentran separados por una membrana de intercambio de cationes. Inicialmente, por el compartimento catódico se alimenta una disolución diluida de NaOH y por el anódico la disolución de acetato de sodio a neutralizar. Ambas disoluciones se recirculan con bombas de desplazamiento magnético desde dos depósitos (no mostrados en la figura) que contienen las citadas disoluciones. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos con una fuente de alimentación de corriente continua, en el ánodo se produce la oxidación del agua que genera oxígeno y protones, mientras que en el cátodo se

produce la reducción del agua que genera hidrógeno e iones hidroxilo. En la disolución, los iones sodio del acetato de sodio migran por la membrana catiónica desde el compartimento anódico al catódico en el que reaccionan con los iones hidroxilo para dar hidróxido de sodio. El balance de cargas en el compartimento anódico se mantiene puesto que los protones generados en el ánodo sustituyen a los iones sodio que migran. Cuando la concentración de iones sodio comienza a disminuir significativamente los protones compiten con ellos en su migración a través de la membrana, siendo ésta la causa de la disminución de la eficacia de la corriente. Con esta configuración de celda existe la posibilidad de que parte del ácido acético que se puede recuperar se pierda por oxidación anódica.

Para evitar la oxidación del ácido acético en el ánodo se puede usar una celda de tres compartimentos (figura 2). En esta configuración, entre ánodo y cátodo se disponen dos membranas de intercambio de cationes que dan lugar a tres compartimentos. Por el anódico se alimenta una disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico cuyo fin es doble. Por una parte, evitar que la disolución de acetato sódico y ácido acético entre en contacto con el ánodo para evitar la oxidación del ácido acético; por otra, proporcionar la conductividad necesaria para que la corriente eléctrica circule. Los protones presentes en el catolito migran a través de la membrana de intercambio de cationes hacia el compartimento central, en el que sustituyen a los iones sodio que migran hacia el cátodo. En consecuencia, en el compartimento central se genera una disolución de ácido acético neutralizado, y en el catódico una disolución concentrada de hidróxido de sodio.

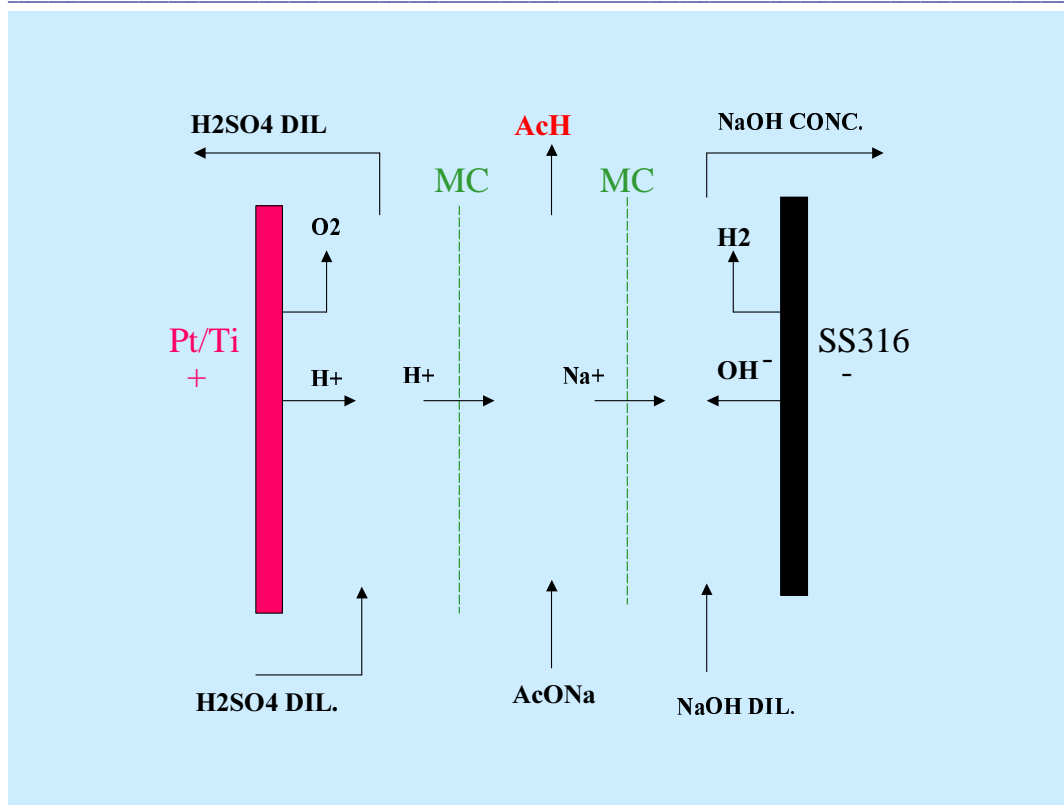


Figura 2. Esquema del proceso de neutralización de una disolución de acetato de sodio mediante una celda de electro-electrodiálisis de tres compartimentos. MC: membrana de intercambio de cationes.

En principio, la configuración de tres compartimentos conduce a una mayor recuperación de ácido acético, a costa de un mayor coste de la inversión y de un mayor consumo específico de energía.

Los experimentos realizados (Ochoa, 2003) pusieron de manifiesto que añadiendo al efluente a tratar un agente despolarizante, tal como el ion sulfato, en una concentración de 8 g/l (como ácido sulfúrico) es posible trabajar en una celda de dos compartimentos puesto que este agente despolarizante favorece la reacción de oxidación del agua, minimizándose así las pérdidas de ácido acético por oxidación. Trabajando con una celda de dos compartimentos dotada de un ánodo DSA- O_2 (IrO_2/Ti), un cátodo de acero inoxidable 316 y una membrana de intercambio de cationes Nafion 324, con una densidad de corriente de $2000 A.m^{-2}$, y una disolución acuosa de hidróxido de sodio

(concentración inicial 10 g.l^{-1}) como cartolito, es posible obtener en el ánodo una disolución acuosa concentrada de ácido acético (300 g.l^{-1}) con una recuperación del mismo de 85% y una eficacia de la corriente de 79%.

Para una distancia interelectródica de 6 mm, el consumo específico de energía es de $5,5 \text{ kWh.kg}^{-1}$ de ácido acético, y la productividad específica de $3,54 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Además, la disolución acuosa de ácido acético resultó completamente incolora, indicando que una ventaja adicional de la tecnología consiste, en algunos casos como éste, en oxidar anódicamente los compuestos orgánicos no deseados que contaminan la disolución a tratar. La concentración de acetato de sodio final en el efluente tratado fue menor que 10 g.l^{-1} . Es decir, sobre una base exenta de disolvente, la pureza del ácido acético fue mayor que 96,5%.

La disolución acuosa de hidróxido de sodio se puede valorizar en la propia planta química como agente de neutralización. Con objeto de conseguir la eficacia de la corriente anteriormente mencionada, es preciso que la concentración media de hidróxido de sodio en el catolito a lo largo del proceso se mantenga en un valor bajo para evitar que la retrodifusión de los iones hidroxilo desde el anolito al catolito, debida al incremento de la fuerza impulsora basada en la difusión, vuelva a neutralizar el ácido acético obtenido en el anolito. De ahí que la concentración inicial de hidróxido sódico seleccionada fuera 10 g/l .

El final del proceso es fácilmente controlable puesto que el pH del catolito disminuye constantemente conforme transcurre el proceso. Cuando el pH es igual a 3 se produce un rápido aumento del voltaje, consecuencia de la drástica disminución de conductividad debido a la sustitución en el anolito del acetato de sodio por el ácido acético. En ese momento, la electroneutralización se da por finalizada con los resultados anteriormente mencionados.

El proceso es aplicable para obtener cualquier ácido orgánico débil a partir de sus sales siempre que dicho ácido no sea oxidable anódicamente. Si así fuera, es preciso utilizar celdas de tres compartimentos. En el caso de ácidos fuertes, el proceso en celdas de dos compartimentos es aplicable sólo si se desea una neutralización parcial (hasta $\text{pH} \geq 2,5$) o bien si el ácido obtenido es de un alto valor añadido. La causa reside en que cuando el pH disminuye por debajo de 2,5, la concentración de protones comienza a ser significativa con respecto a la residual de cationes de la sal. Puesto que la movilidad de los protones es muy superior a la de cualquier otro catión, la eficacia de la corriente cae drásticamente hasta valores por debajo de 50%, valor que será tanto más bajo cuanto

menor sea el pH final de neutralización. La penalización es obvia: el área de electrodo para tratar una determinada cantidad de efluente se dispara y, por lo tanto, el coste de la inversión se incrementa drásticamente.

3. Separación de ácido glioxílico y ácido oxálico

El ácido glioxílico es un compuesto de gran interés en química fina pues se utiliza como intermedio en la fabricación de vainillina, compuestos agroquímicos y fármacos. Uno de sus métodos de obtención consiste en la electrorreducción de ácido oxálico en una celda filtro prensa dividida (Ochoa, 1993b). En este proceso, el ácido glioxílico se obtiene en el catolito en forma de disolución acuosa (100 g/l), disolución que se haya impurificada con el compuesto de partida, el ácido oxálico, cuya concentración es del orden de 43 g/l (anhidro). El ácido glioxílico se comercializa en forma de disolución acuosa al 50% en peso con un contenido de ácido oxálico de 0,5%. La forma de purificar el ácido glioxílico obtenido en la etapa de electrólisis consiste en una evaporación para eliminar agua hasta que la concentración de dicho ácido sea 50% en peso, seguida de cristalización y filtración para separar el ácido oxálico. Sin embargo, la solubilidad del ácido oxálico en una disolución acuosa de ácido glioxílico al 50% en peso es de 1,25% en peso a 0°C, razón por la cual, mediante este procedimiento, no se puede obtener un producto que cumpla las especificaciones del mercado en lo referente al contenido de ácido oxálico.

Una alternativa para conseguir el objetivo buscado la ofrece la EED mediante una celda de cuatro compartimentos como la esquematizada en la figura 3. Entre dos electrodos (ánodo de Pt/Ti y cátodo de acero inoxidable 316) se colocan dos membranas de intercambio de cationes (MC1 y MC2) y una de intercambio de aniones (MA). Por el compartimento anódico 1 y por el catódico 4 se recirculan mediante una bomba sendas disoluciones acuosas de ácido sulfúrico al 10% en peso. Por el compartimento 2, al comienzo de la EED, se recircula una disolución acuosa diluida de ácido oxálico (8 g/l); y por el compartimento 3 se recircula la disolución a tratar.

El pH de la disolución a tratar es 0,4, pH al cual todo el ácido glioxílico se encuentra en su forma no disociada. Por el contrario, una fracción del ácido oxálico se encuentra en su forma disociada monovalente y otra en su forma disociada divalente. En consecuencia, el único compuesto que puede migrar bajo la acción de un campo eléctrico es el ácido oxálico. Al aplicar una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo ambas formas disociadas del ácido oxálico (en la figura 3 sólo se muestra la divalente) migran a través de la membrana de intercambio de aniones hacia el compartimento 2, en el que entran en contacto con los protones que migran desde el anolito hacia dicho

compartimento a través de la membrana de intercambio de cationes MC1. Por tanto, en el compartimento 2 se forma ácido oxálico, y su concentración se incrementa conforme transcurre el proceso hasta que, una vez alcanzada la concentración adecuada, se recicla al proceso de fabricación de ácido glioxílico por reducción electroquímica de ácido oxálico. Los protones que desde el compartimento 3 migran hacia el catolito 4 se electroreducen para dar hidrógeno (reacción no mostrada en la figura 3). Los protones que migran desde el compartimento 1 al 2 son continuamente producidos por la electrooxidación del agua (reacción no mostrada en la figura 3).

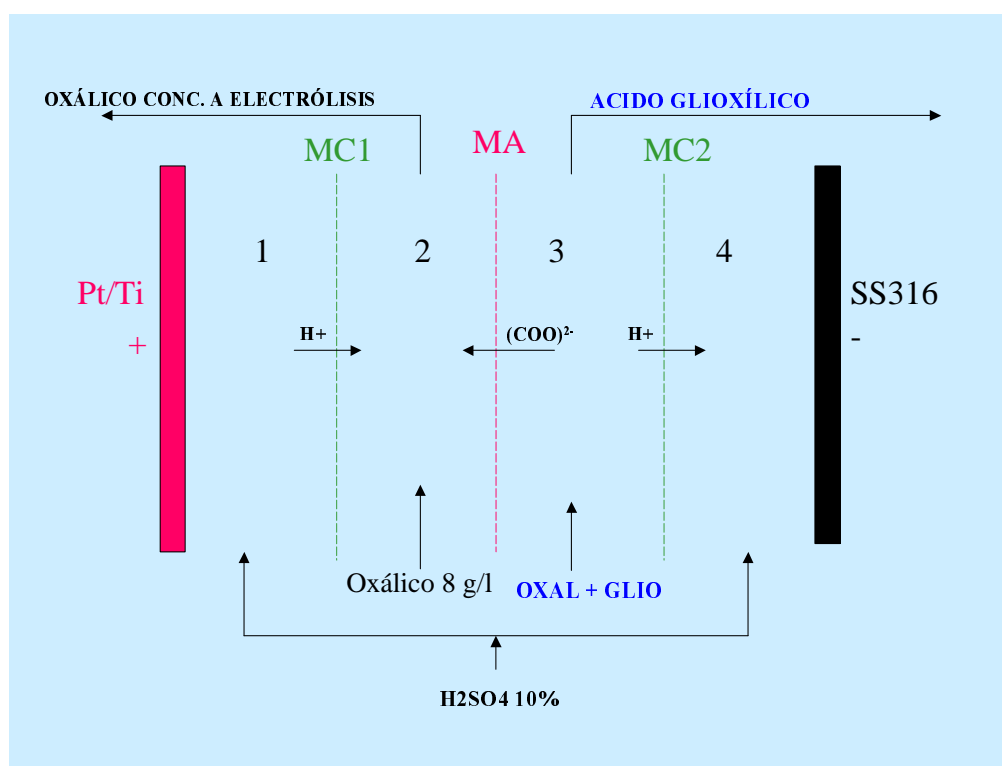


Figura 3. Separación de ácido oxálico y ácido glioxílico mediante una celda de electro-electrodialisis de cuatro compartimentos. MC: membrana de intercambio de cationes. MA: membrana de intercambio de aniones.

Los experimentos para demostrar la viabilidad del proceso se realizaron con una membrana de intercambio de aniones perfluorada Tosflex IE-SF-34 (Tosoh Corp.) que actualmente no se comercializa, pero que puede ser sustituida por cualquier otra membrana comercialmente existente, tal como la Neosepta AMX (Tokuyama Soda

Corp.), y con dos membranas de intercambio de cationes Nafion 417 (DuPont de Nemours). De las variables estudiadas (temperatura, densidad de corriente y carga eléctrica circulada) la que mayor influencia tiene es la carga eléctrica. En la figura 4 se representa la variación de la concentración de ácido oxálico, % en peso, en función de la carga eléctrica circulada, en % con respecto a la teórica para separar el 100% del ácido oxálico suponiendo un proceso de $2 e^- \cdot \text{mol}^{-1}$, a $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ y 30°C . Como puede verse, la variación de la concentración de ácido oxálico en la disolución es lineal con la carga eléctrica. La concentración disminuye desde 4,3% en peso (como ácido oxálico anhidro) hasta 0,3%, circulando una cantidad de electricidad correspondiente al 125% de la teórica, con una eficacia de la corriente de 75,5%. El consumo específico de energía es bajo, $3 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ácido oxálico separado, y poco significativo desde un punto de vista económico para un producto como el ácido glioxílico cuyo precio de mercado supera 6 euros. kg^{-1} . La productividad específica es de $1,27 \text{ kg ácido oxálico} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

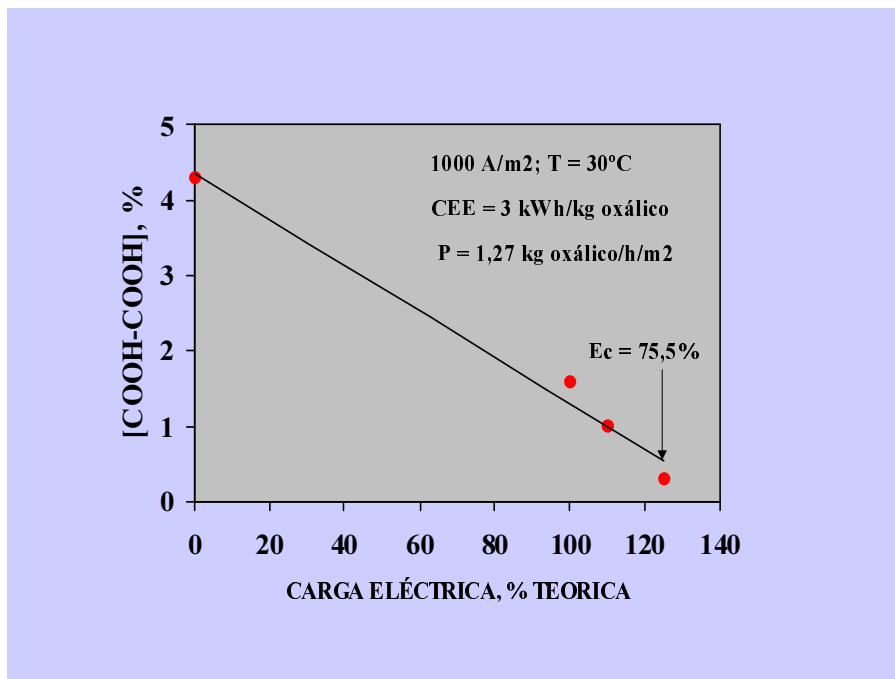


Figura 4. Variación de la concentración de ácido oxálico en la disolución de ácido glioxílico en función de la carga eléctrica circulada.

Lo más significativo es que, teniendo en cuenta la tendencia de la función representada

en la figura 4, se podría llegar a una concentración de ácido oxálico en la disolución de ácido glioxílico próxima a cero, con una cantidad de electricidad correspondiente al 140% de la teórica, lo cual permite obtener ácido glioxílico con una concentración de ácido oxálico inferior a la existente en el producto comercial y con un consumo energético muy reducido, en torno a 3,4 kWh.kg⁻¹ de ácido oxálico.

Parte del ácido glioxílico que se alimenta por el compartimento 3 migra por difusión a los compartimentos 2 y 4. La fracción que migra al compartimento 2 se recircula al proceso de síntesis, por lo que no se pierde; mientras que la que migra al compartimento 4, al catolito, se pierde. Estas pérdidas por difusión se pueden minimizar drásticamente utilizando membranas de intercambio catiónico de bajo coeficiente de difusión, como por ejemplo Neosepta CM3, en lugar de la membrana Nafion 417 utilizada en el estudio que se describe en este artículo.

4. Recuperación de cloruro de benciltrietilamonio

El cloruro de benciltrietilamonio (CBTA) es una sal de amonio cuaternaria empleada en el proceso de obtención de fármacos anti-inflamatorios del tipo ácidos 2-arilpropiónicos, tales como el ibuprofeno y el naproxeno (Tarancón, 1992). En la figura 5 se esquematizan las reacciones que conducen a su síntesis. El compuesto de partida, 2-acetil-6-metoxinaftaleno (MNC), disuelto en cloroformo se hace reaccionar a 0-5°C con hidróxido de potasio disuelto en agua, mediante una reacción de transferencia de materia que emplea cloruro de benciltrietilamonio como catalizador de transferencia de fase. Los productos de reacción, hidroxinaproxeno (HNP) y ácido 2-(6-metoxinaftil)propenoico (INCA), se someten conjuntamente a una hidrogenación catalítica en presencia de Pd/C como catalizador para dar naproxeno.

Las etapas que constituyen el proceso descrito se representan en la figura 6. Tras la etapa de reacción, se filtra el precipitado de cloruro de potasio y el filtrado se envía a una etapa de separación de fases. La fase orgánica, constituida por la materia prima sin reaccionar disuelta en cloroformo, se recicla a la etapa de reacción; y la fase acuosa, constituida por una disolución acuosa de las sales potásicas del HNP y del INCA, se neutraliza con una disolución acuosa de HCl para liberar los ácidos, que precipitan en el medio acuoso. Tras filtrar se obtiene una torta que se envía a la etapa de hidrogenación, y un filtrado constituido por una disolución acuosa de CBTA (16% en peso) y KCl (6,36% en peso) .

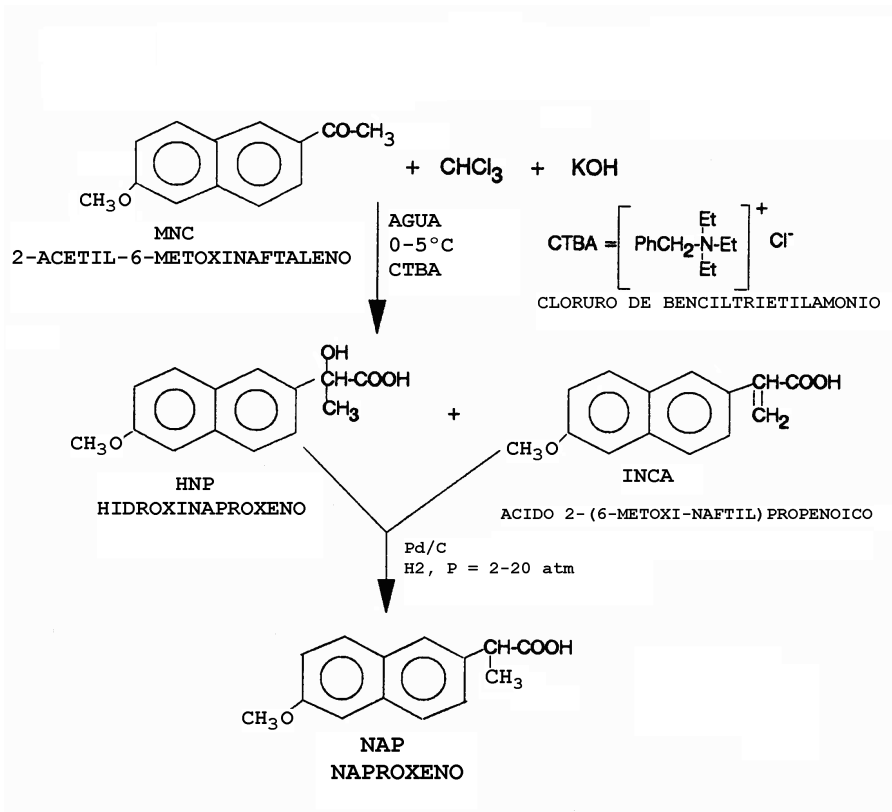


Figura 5. Esquema de la síntesis de naproxeno

Los problemas del proceso de síntesis descrito se centran en esta última disolución acuosa puesto que, por una parte, en ella está disuelto todo el CBTA, cuyo coste representa el 64% del coste de las materias primas del proceso; y por otra parte, constituye un efluente medioambientalmente problemático debido a su alta DQO relacionada con la presencia de CTBA.

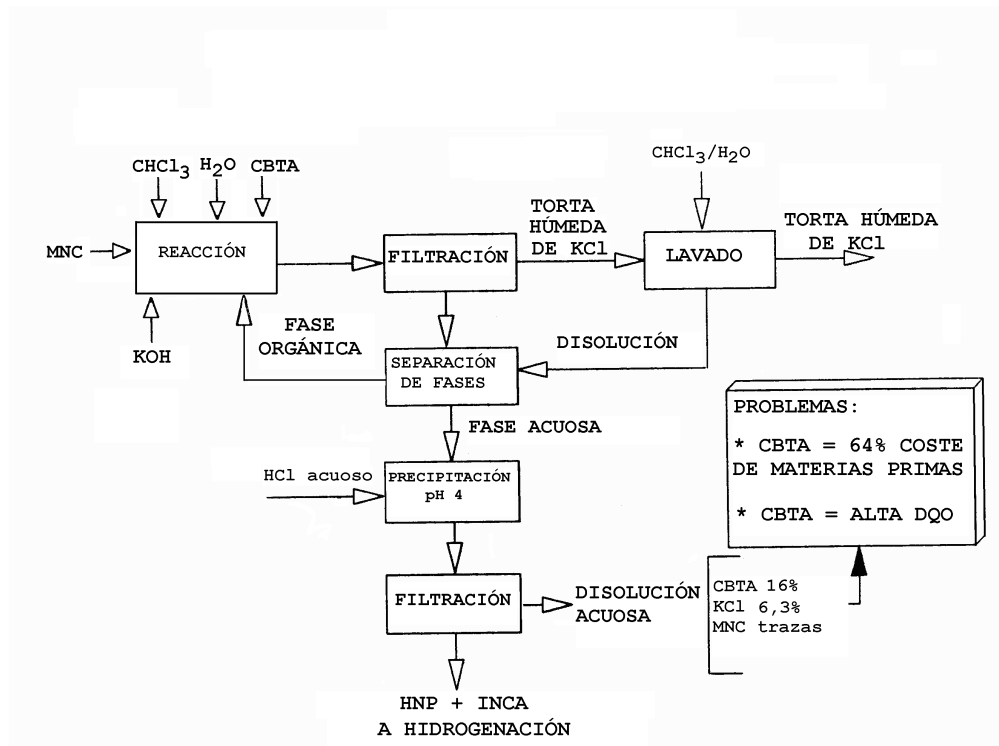


Figura 6. Diagrama de proceso de la síntesis de naproxeno. El significado de las abreviaciones de los compuestos se da en la figura 5.

Sin embargo, si el ion cloruro del cloruro de potasio se pudiera sustituir por el ion hidroxilo, la disolución pasaría a estar formada por CTBA e hidróxido de potasio en unas concentraciones que serían óptimas para reciclarla a la etapa de reacción, minimizando drásticamente el coste de materias primas y el impacto ambiental del proceso. Tal sustitución se puede lograr mediante una EED con una celda de dos compartimentos como la esquematizada en la figura 7 (Ochoa, 1992). Ánodo (DSA-Cl₂) y cátodo (acero inoxidable 316) se encuentran separados por una membrana de intercambio de aniones. Por el compartimento catódico se recircula la disolución constituida por CBTA y KCl; y por el anódico una disolución de cloruro de potasio al 10% en peso. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones cloruro del catolito migran a través de la membrana de intercambio de aniones hacia el anolito, oxidándose en el ánodo para dar cloro (reacción favorecida frente a la oxidación del agua para dar oxígeno), que se puede absorber en una disolución acuosa de

hidróxido de sodio para dar hipoclorito de sodio (lejía) (etapa no mostrada en la figura). En el cátodo se produce la electroreducción del agua que genera hidrógeno e iones hidroxilo, los cuales sustituyen a los iones cloruro que han migrado al anolito.

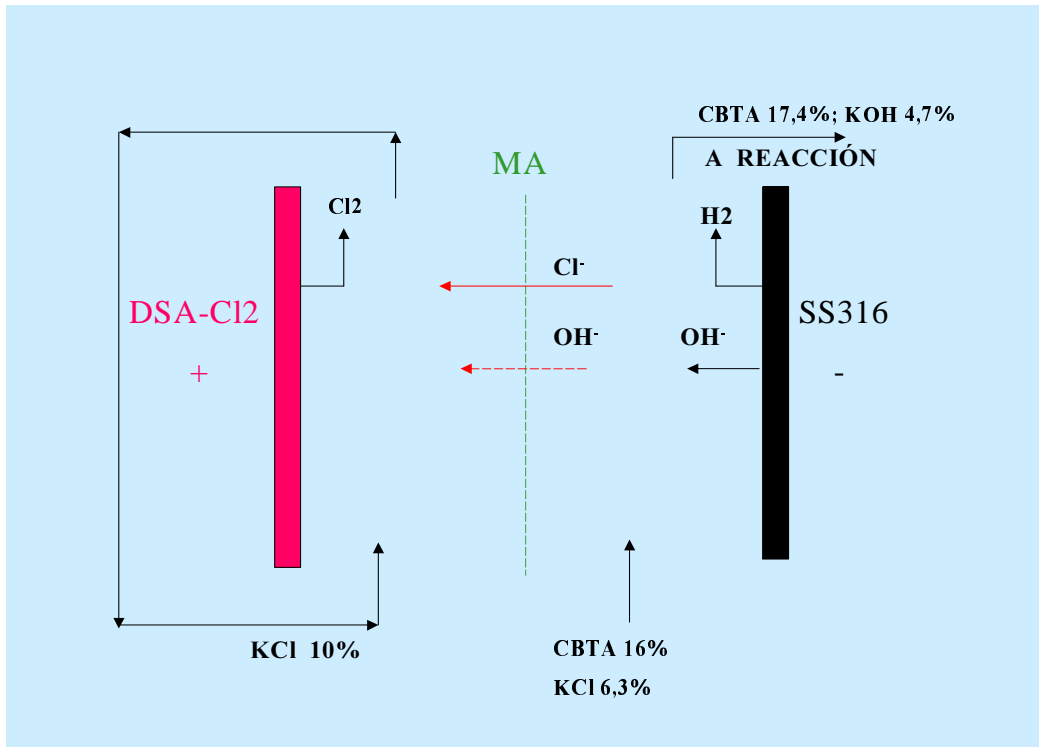


Figura 7. Recuperación de cloruro de benciltrietilamonio e hidróxido de potasio mediante una celda de EED de dos compartimentos. MA: membrana de intercambio de aniones.

La migración de los iones hidroxilo al ánodo compite con la de los iones cloruro y es causa de disminución de la eficacia de la corriente. El proceso finaliza cuando han migrado los iones cloruro correspondientes al KCl.

Si se trabaja a $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ con una membrana de intercambio de aniones Tosflex IE-SF-34 (perfluorada, Tosoh Corp.) se obtiene una disolución acuosa de CBTA e KOH apta para reciclar con una eficacia de la corriente de 70%, un consumo específico de energía de $1,85 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ y una productividad específica de $9,8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, parámetros todos referidos al CBTA.

La membrana perfluorada Tosflex IE-SF-34 es altamente resistente al cloro pero ya no se comercializa, y, que los autores sepan, no se comercializa ninguna otra membrana de intercambio de aniones perfluorada. Las membranas de intercambio de aniones actualmente existentes no tiene una elevada resistencia química al cloro. No obstante, el alto precio del CBTA justifica el uso de membranas de intercambio de aniones convencionales de corta semivida.

No obstante, la producción de cloro en el ánodo puede ser en muchos casos indeseable. En estos casos, el problema se puede solventar usando una celda de EED de tres compartimentos como la esquematizada en la figura 2 pero en la que la membrana de intercambio de cationes que se encara con el cátodo se sustituye por una membrana de intercambio de aniones. En esta configuración la disolución de CBTA y KCl se alimenta por el catolito; por el anolito se alimenta una disolución acuosa de ácido sulfúrico y por el compartimento central una disolución acuosa diluida de HCl. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, en el cátodo y catolito se producen los mismos procesos ya descritos para la configuración de dos compartimentos, mientras que en el ánodo se oxida el agua generando oxígeno (no se produce ya cloro) y protones. Éstos migran al compartimiento central, en el que reaccionan con los iones cloruro procedentes del catolito para dar HCl, que se concentra en dicho compartimento. Por lo tanto, en el catolito se obtiene la disolución acuosa de CBTA e KOH de interés, y en el compartimento central una disolución acuosa de HCl (concentración máxima en torno a 10%), disolución que puede ser fácilmente valorizable.

5. Conclusiones

La electro-electrodiálisis es una tecnología de electromembrana que, como han mostrado los ejemplos que ilustran este artículo, es de gran interés para aislar y purificar compuestos orgánicos iónicos, principalmente los relacionados con el campo de la química fina, así como para recuperar dichos componentes de los efluentes que los contienen, reduciendo drásticamente su carga contaminante. Constituye por lo tanto una tecnología que bien puede clasificarse dentro de las llamadas tecnologías “sostenibles”, tecnologías que permiten hermanar el desarrollo industrial con la preservación del Medio Ambiente, fuente primaria de todo bienestar.

6. Bibliografía

Bodamer, G.W. (1960).Patente de EE.UU. 2921005

18. José Ramón Ochoa Gómez, Camino García Balboa, Yolanda Belaustegui, Beatriz Valle Chausson y Rosa Marquínez

Daufin, F. René and P. Aimar, Coordonateurs, Les Séparations Par Membrane Dans Les Procédés De L'Industrie Alimentaire, Lavoisier TECHNIQUE & DOCUMENTATION, Paris, 1998, Chapter 2.

Davis, T. A., Genders, J. D. and Pletcher, D., "A First Course In Ion Permeable Membranes", The Electrochemistry Consultancy Ltd., Underhill, Fairview Drive, Romsey, Hants SO51 7LQ, England, 1997, chapters 4 and 5.

Genders J.D. and Hartsough, D.M. (1999). Patente de EE.UU. 6004445. The Electrosynthesis Company.

Giuffrida, A.J. (1976). Patente de EE.UU. 3964985. Ionic Inc.

Marquínez, R. , Ochoa Gómez, J.R., Pourcelly, G., Bauer, B., López, R., Viala, S., Mahiout, A., Istvan, G.. "Acid Chromic Recycling from Rinse Water in Galvanic Plants by Electro-Electrodialysis (RECY-CHROM). Proyecto GIRD-CT2000-00196, 5º Programa Marco UE. Resultados presentados en el Workshop de Lulea (Suecia), 16-6-2002.

Ochoa G., J.R. y Garrido, J.M. Resultados no publicados. (1990). Centro de I+D de Ercros. Tres Cantos.

Ochoa Gómez, J.R. and Tarancón Estrada, M., J. of Appl. Electrochem. (1991), **21**, 331.

Ochoa Gómez, J.R. y Tarancón Estrada, M.(1992). Resultados no publicados. Centro de I+D de Ercros.

Ochoa Gómez, J.R., Martín Ramón, J.L., and de Diego Zori, A. (1993a). Patente de EE.UU. 5.268.079. Monsanto Inc.

Ochoa G., J.R., De Diego Z., A. and Santa-Olalla G., J. (1993b), J. of Appl. Electrochem., **23**, 905.

Ochoa Gómez, José Ramón, (1996), "Electrosíntesis y Electrodiálisis. Fundamentos, Aplicaciones Tecnológicas y Tendencias", McGraw-Hill, Madrid.

Ochoa Gómez, J.R., García Balboa, C., Belaustegui, Y., Marquínez, R. and Valle, B. Libro Homenaje al Prof. Costa. Universidad de Barcelona. 2003. En prensa.

Sridahar, P. and Palaniappan, R. (1988), J. of Appl. Electrochem., **19**, 293.

Tarancón Estrada, M. (1992). Patente española 2023606 .