

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA  
DE FLUJO CRUZADO CON CÁTODO DE CARBÓN VÍTREO  
RETICULADO EN LA ELIMINACIÓN Y RECUPERACIÓN  
DE METALES PESADOS**

TESIS QUE PRESENTA EL  
**I.Q.P. GILBERTO CARREÑO AGUILERA**  
PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN QUÍMICA AGOSTO DE 1996**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

Esta tesis se realizó bajo la dirección del ***Dr. Carlos Ponce de León Albarrán*** y de la ***Dra. Mercedes T. Oropeza Guzman***, en el área de electroquímica de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

## ***AGRADECIMIENTOS***

Son las once de la noche, los ojos me arden, tengo el estomago revuelto y la cabeza me da vueltas, pues aún no logro disipar la borrasca gris que nubla mis sentidos. Me recuesto sobre el escritorio del doctor jefe y me doy cuenta que estoy perdiendo la capacidad de expresar lo que pienso escribiendo sobre una hoja blanca, triste y sola, y no por que esté sola y triste, sino por que es seguro que lo único que logro es dejar al descubierto mi incapacidad verbal y mi flaca memoria, que como mi cuerpo, a estas alturas de mi vida no ha logrado embarnecer, aún así aquí estoy, entre libros, cuadernos, lápices, distribuidos por todos lados y un teléfono que casi no funciona, enciendo el ventilador y al mismo tiempo trato de entender cual es el verdadero objetivo de la ciencia.

En la investigación científica debe atraernos la tradición por que sin ella sería necesario recomenzar todos los días como en el libro del génesis. Pero las ideas están vivas, nacen, crecen, evolucionan, se marchitan, engendran. La investigación científica debiera estar encaminada no solo a copiar lo que hicieron los grandes antepasados, sino a tratar de adivinar lo que harían en nuestro siglo, en nuestro tiempo, en este minuto preciso.

En este laboratorio, en el cual aprendí a entender el significado de la ciencia, la ciencia deberá cumplir su cometido y, ojalá no suceda como si de pronto el candente Sahara amaneciera de un día para otro cubierto de nieve o como si el Aconcagua dejara de ser lo que es, y ahora fuera solo el nombre de algunas de las más remotas regiones abisales.

Estimados amigos ***Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzman, Dr. Ignacio González Martínez y Dr. Carlos Ponce de León Albarrán***, les agradezco que me hayan transmitido parte de sus conocimientos, experiencias y la orientación necesaria para poder terminar mis estudios de maestría.

Sabemos que estamos viviendo tiempos atolondrados, veloces y confusos en los que resulta tan fatigoso y a veces inútil esforzarse por tratar de entender la absurda lógica del mundo, este mundo loco donde, efectivamente no se puede confiar en nadie y aunque de toda situación tan negra que parezca puede encontrarse algo bueno. El mundo sigue y seguirá girando, solo les digo amigos que debemos seguir luchando y poner en alto el nombre de esta Universidad.

Les agradezco al jurado, por su interés en aportar sus sugerencias para la realización de este trabajo;

**Dr. Mario Vizcarra Mendoza.**

**Dr. Miguel Saloma Terrazas.**

**Dr. Ignacio González Martínez.**

**Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzman.**

A mis amigos y profesores del área de Electroquímica por la amistad que siempre me brindaron. **Adrián, Alberto, Arturo, Carmen, Gabriel, Guillermo, Hilario, Irma, Isabel** (*te estimo mucho*), **Israel** (*Tigre menor*), **José Luis** (*me late chocolate!*), **Julián, Julio, Laurita, Leo, Leti, Lulú.1 y Lulú.2, Luz María, Manuel, Margarita, Martín, Miguel** (*Tigre mayor*), **Paty, Quique, René Antaño, Rubén, Soledad, Tere Ramírez, Thomas, Ulises, Aurora y Victor.**

A **Omar e Israel**, con los que conviví el mayor tiempo de mi estancia en esta Universidad.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

A mis padres **Gilberto y Beatriz**, por el amor que siempre me han brindado y apoyo para seguir adelante. Padres, los quiero mucho y estoy muy orgulloso de ustedes.

A mis hermanos, que me enseñaron a tener mas corazón para escuchar y sentir lo que las palabras callan. Hermanos, gracias por darme la mano siempre que he necesitado de ustedes.

**Beatriz**  
**Esperanza del Carmen**  
**Luis Enrique**  
**Ricardo**

A mis Tías, que siempre me han querido como a un hijo. Gracias por permitirme estar en su corazón.

**Consuelo**  
**Esperanza**  
**Socorro**

A mi novia **Vero**, por darme la oportunidad de ser parte de su vida.

Al pueblo que me vio nacer y amigos de ese lindo lugar.

**Arturo**  
**Miguel**  
**Octavio**

A mis amigas y amigos de la Universidad. **Bety, Irene, Judith, Lupita y José Luis, Marcela, Ofelia y Jorge, Sandra.**

A **Dios**, por darme la oportunidad de vivir.

*Gilberto*

# ÍNDICE

<i>Resumen</i>	I
<i>Nomenclatura</i>	II
<b>Capítulo 1</b> <i>Antecedentes</i>	
1.1 El medio ambiente y la industria química.	1
1.2 Reactores electroquímicos para el tratamiento de aguas.	5
1.2.1 Transporte de masa.	7
1.2.2 Importancia del área específica $A_e$ en los electrodos tridimensionales.	12
1.2.3 Recuperación de iones metálicos.	14
1.2.4 Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.	19
1.2.5 Parámetros que describen el funcionamiento y la inversión de costos de un reactor electroquímico.	21
1.3 Reactores electroquímicos comerciales.	24
1.4 Objetivo del trabajo.	34
<b>Capítulo 2</b> <i>Planteamiento experimental</i>	
2.1 Parámetros que intervienen en la caracterización de la celda de flujo cruzado.	35
2.1.1 Celda para disco rotatorio.	36
2.1.2 Metodología empleada en la celda de disco rotatorio.	37
2.2 Descripción de los experimentos realizados para la caracterización del reactor.	38
2.2.1 Celda de flujo cruzado.	38
2.2.2 Desarrollo experimental en la celda de flujo cruzado.	43

### **Capítulo 3**      *Estudio del sistema Cu(II) en $SO_4^{2-}$*

<b>3.1</b>	Introducción.	<b>46</b>
<b>3.2</b>	Disco rotatorio.	<b>47</b>
<b>3.3</b>	Celda de flujo cruzado.	<b>49</b>
<b>3.3.1</b>	$K_m A_e$ por mediciones de corriente límite $i_L$ .	<b>49</b>
<b>3.3.2</b>	$K_m A_e$ por electrólisis.	<b>62</b>
<b>3.3.3</b>	Energía de consumo durante la electrólisis.	<b>65</b>
<b>3.4</b>	Conclusión.	<b>67</b>

### **Capítulo 4**      *Estudio del sistema Pb(II) en $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ y $Cl^-$*

<b>4.1</b>	Introducción.	<b>69</b>
<b>4.2</b>	Estudios preliminares.	<b>69</b>
<b>4.2.1</b>	Disco rotatorio.	<b>69</b>
<b>4.2.2</b>	Efecto del oxígeno.	<b>74</b>
<b>4.3</b>	Celda de flujo cruzado.	<b>75</b>
<b>4.3.1</b>	$K_m A_e$ por mediciones de corriente límite $i_L$ .	<b>75</b>
<b>4.3.1.1</b>	En medio de nitratos.	<b>76</b>
<b>4.3.1.2</b>	En medio de sulfatos.	<b>78</b>
<b>4.3.1.3</b>	En medio de cloruros.	<b>79</b>
<b>4.3.2</b>	$K_m A_e$ por electrólisis.	<b>84</b>
<b>4.3.2.1</b>	En medio de nitratos.	<b>84</b>
<b>4.3.2.2</b>	En medio de sulfatos.	<b>87</b>
<b>4.3.2.3</b>	En medio de cloruros.	<b>89</b>
<b>4.4</b>	Energía de consumo durante la electrólisis en los tres medios estudiados.	<b>91</b>
<b>4.5</b>	Fotografías de los depósitos de Pb(II) sobre un electrodo de CVR.	<b>94</b>
<b>4.6</b>	Disolución de las placas de Plomo de baterías de automóvil.	<b>96</b>
<b>4.7</b>	Conclusión.	<b>98</b>

<i>Conclusiones generales.</i>	99
<i>Anexo A.- Figuras de mérito.</i>	100
<i>Anexo B.- Modelos de celdas electroquímicas.</i>	111
<i>Anexo C.- Equipo y reactivos empleados.</i>	118
<i>Anexo D.- Absorción atómica.</i>	120
<i>Bibliografía</i>	121

## RESUMEN

La contaminación del agua es un problema que cada día reviste mayor importancia a nivel mundial. Entre los contaminantes que ponen en grave peligro el equilibrio ecológico están los metales pesados.

Una de las alternativas para extraer los metales, de aguas contaminadas, es el uso de la tecnología electroquímica. La cual nos permite eliminar metales pesados de las aguas de desecho, recuperándolos en su forma más valiosa.

Existen diferentes diseños de reactores empleados en la recuperación de metales pesados. Una alternativa es el uso de reactores electroquímicos con electrodos de Carbón Vítreo Reticulado, los cuales nos permiten una capacidad de recuperación por debajo de 1 ppm. Este tipo de reactor es el que se propone en el presente trabajo, con la finalidad de demostrar que puede ayudar a solucionar el problema de la eliminación de Cu(II) y Pb(II) en aguas de desecho. El proceso demuestra ser digno de confianza, para una recuperación eficiente, así como el de tener un bajo consumo de energía.

El reactor electroquímico de flujo cruzado con cátodo de carbón vítreo reticulado fue diseñado en el laboratorio de Electroquímica de la UAM-I. Su caracterización se hizo con el estudio del sistema Cu(II) en  $\text{SO}_4^{2-}$ , para ser comparado con otro tipo de diseño de reactores y conocer su comportamiento. Después de esto, se estudiaron los sistemas de Pb(II) en tres diferentes medios  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  para conocer la influencia del electrolito soporte en la eliminación de Pb(II) y de esta manera proponer un reactor para la recuperación de plomo a partir de aguas de desecho industrial.

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades Típicas
$a_M$	Actividad del metal	Adimensionales.
$a_{M^{n+}}$	Actividad del catión	Adimensionales.
$A$	Área del electrodo.	$m^2$ .
$A_e$	Área específica del electrodo por unidad de volumen.	$m^{-1}$ .
$A_R$	Área del electrodo por unidad de reactor o volumen de celda.	$m^{-1}$ .
$B$	Espesor del electrodo.	m.
$C$	Concentración.	mol/l
$C_M$	Concentración del metal.	mol/l.
$C_{M^{n+}}$	Concentración del catión.	mol/l.
$C(t)$	Cambio de concentración con respecto al tiempo.	mol/l.
$C(0)$	Concentración al tiempo cero.	mol/l.
$C_e$	Concentración en la entrada de la celda.	$mol/m^3$ .
$C_s$	Concentración a la salida de la celda.	$mol/m^3$ .
$d_e$	Diámetro equivalente de una canal de sección rectangular.	m.
$d_f$	Diámetro de la fibra del fieltro.	m.
$D$	Coefficiente de difusión.	$m^2/s$ .
$E$	Potencial medido o aplicado.	V.
$E^o_c$	Potencial de equilibrio en el cátodo.	V.
$E^o_A$	Potencial de equilibrio en el ánodo.	V.
$E_{cel}$	Potencial de la celda.	V.
$E_A$	Potencial en el ánodo.	V.
$E_C$	Potencial en el cátodo.	V.
$E_s$	Energía consumida durante la electrólisis.	kWh/mol.
$F$	Constante de faraday.	$A \cdot s \cdot mol^{-1}$ .

$i_L$	Corriente límite.	A.
$i$	Corriente.	A.
$j_o$	Densidad de corriente.	A/m <sup>2</sup> .
$j_o$	Densidad de corriente de intercambio.	A/m <sup>2</sup> .
$k$	Constante de velocidad.	s <sup>-1</sup> .
$K_m$	Coefficiente de transferencia de masa	m/s.
$l$	Longitud.	m.
$m$	Masa de la especie electroactiva	mol.
$m_a$	Masa por unidad de área.	g/cm <sup>2</sup> .
$m_{esp}$	Masa específica.	g/cm <sup>3</sup> .
$m(0)$	Masa inicial del reactivo.	mol.
$m(t)$	Masa del reactivo a un tiempo t.	mol.
$m_e$	Masa en la entrada de la celda.	mol.
$m_s$	Masa del reactivo a la salida de la celda.	mol.
$m_p$	Masa del producto.	mol.
$M$	Peso molecular.	Kg/mol.
$n$	Número de electrones.	Adimensionales.
$n_p$	Número de moles del producto.	Adimensionales.
$n_r$	Número de moles del reactivo.	Adimensionales.
$n_c$	Número de celdas.	Adimensionales.
$q$	Carga eléctrica.	Coulombs.
$Q$	Gasto volumétrico.	m <sup>3</sup> /s.
$R$	Constante de gases ideales.	J/(mol °K)
$R_o$	Resistencia eléctrica.	ohm.
$Re$	Número de Reynolds.	Adimensionales.
$R_{cel}$	Resistencia de la celda.	ohm.
$R_{circ}$	Resistencia del circuito eléctrico.	ohm.
$Sh$	Número de Sherwood.	Adimensionales.
$Sc$	Número de Schmidt	Adimensionales.
$S_p$	Selectividad global.	Adimensionales.
$s$	Espacio-velocidad.	s <sup>-1</sup> .
$s_n$	Espacio-velocidad normalizado.	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> .
$t$	Tiempo.	s.
$T$	Temperatura.	°C.
$v$	Velocidad lineal del flujo de electrolito.	m/s.
$V$	Volumen.	dm <sup>3</sup> .

$V_e$	Volumen del electrodo.	l.
$V_m$	Volumen molar.	l/mol.
$V_R$	Volumen de reactor.	l.
$V_T$	Volumen total del electrolito.	l.
$W$	Peso del material.	Kg.
$X_A$	Tasa de conversión de la especie A.	Adimensionales.

***Letras griegas.***

$\alpha$	Coefficiente de transferencia catódico.	Adimensionales.
$\beta$	Coefficiente de transferencia de carga	Adimensionales.
$\varepsilon$	Porosidad del electrodo.	Adimensionales.
$\eta$	Sobrepotencial.	V.
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico.	V.
$\eta_A$	Sobrepotencial anódico.	V.
$\theta_p$	Rendimiento global del proceso	Adimensionales.
$\mu$	Viscosidad dinámica.	Kg/(m s).
$\nu$	Viscosidad cinemática ( $\mu/\rho$ ).	m <sup>2</sup> /s.
$u$	Velocidad lineal del electrolito.	m/s.
$\rho$	Densidad.	gr/ml.
$\rho_{ST}$	Rendimiento espacio-tiempo.	kg/(m <sup>3</sup> s).
$\rho_n$	Rendimiento espacio-tiempo normalizado.	Kg/(m <sup>3</sup> s).
$\rho_{ST}^n$	Espacio-velocidad normalizado (Kreysa).	lt/h.
$\tau$	Tiempo de residencia.	s.
$\tau_{ST}$	Espacio-tiempo.	s.
$\phi^e$	Eficiencia de la corriente.	Adimensionales.
$\delta_N$	Espesor de la capa de difusión.	cm.
$\omega$	Velocidad angular.	s <sup>-1</sup> .

***Abreviaturas.***

<b>SSE</b>	Electrodo saturado de sulfatos.
<b>SCE</b>	Electrodo de calomel saturado.
<b>CVR</b>	Electrodo de carbón vítreo reticulado.
<b>ppp</b>	poros por pulgada.
<b>ppm</b>	partes por millón.

# Capítulo 1.- Antecedentes

## 1.1 *El medio ambiente y la industria química.*

México, como muchos otros países, tiene una industria química que en muy diversos aspectos está al servicio de la sociedad; sin embargo la producción de desechos tóxicos de esta industria aumenta día con día. Actualmente, la población está resintiendo el efecto que los desechos tóxicos están ocasionando al medio ambiente. Es por eso, que debemos tomar acciones más concretas con una mayor conciencia desde el punto de vista científico, político, económico y social.

Particularmente en México, los problemas se han agravado ante la falta de una concientización acerca de los impactos ecológicos. Afortunadamente, en los últimos años se han impuesto restricciones legales a la cantidad y tipo de compuestos químicos que pueden ser desechados al medio ambiente. Esto ha incrementado substancialmente el desarrollo de tecnologías con el fin de recuperar o eliminar dichos compuestos químicos. Es de esperarse que, en el futuro, este tipo de tecnologías se incremente ante la creciente preocupación por la conservación de nuestro medio ambiente.

Los residuos peligrosos en cualquier estado físico por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas, o biológico infecciosas representan un atentado para el equilibrio ecológico. Los límites que hacen que un residuo sea peligroso, por su toxicidad al ambiente, son de gran importancia para este trabajo.

En nuestro país, el organismo encargado de establecer los límites máximos permisibles de los residuos tóxicos en las descargas de aguas residuales es la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL) a través del Instituto Nacional de Ecología (INE). Estos límites son establecidos con la ayuda de universidades, institutos de investigación y empresas; además son comparados con los de otros países. Algunas de las normas dictadas por el gobierno de México son:

1.- La Norma Oficial Mexicana NOM-066-ECOL/1994, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la galvanoplastia, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10 de junio de 1994.[1] Tabla 1.1

**Tabla 1.1** Norma Oficial Mexicana para aguas de desecho provenientes de la industria de la galvanoplastia.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
pH	6-9	6-9
Demanda química de oxígeno (mg/l)	260	360
Sólidos suspendidos (mg/l)	200	240
Cromo hexavalente (mg/l)	0.1	0.2
Cromo total (mg/l)	1.0	1.2
Cobre (mg/l)	0.5	1.0
Níquel (mg/l)	2.0	2.5
Hierro (mg/l)	1.0	1.2
Zinc (mg/l)	1.0	1.2
Cianuros (mg/l)	0.3	0.5
Cadmio (mg/l)	0.1	0.2
Plomo (mg/l)	0.6	0.7
Aluminio (mg/l)	2.0	2.5
Bario (mg/l)	2.0	2.5
Manganeso (mg/l)	2.0	2.5

2.- La Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-017-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores de la industria de acabados metálicos, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de junio de 1993.[1] Tabla 1.2

**Tabla 1.2** Norma Oficial Mexicana para aguas de desecho provenientes de la industria de los acabados metálicos.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
pH	6-9	6-9
Sólidos sedimentables (mg/l)	1	1.2
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	50	60
Cromo hexavalente (mg/l)	0.1	0.2
Cromo total (mg/l)	1.0	1.2
Cobre (mg/l)	0.5	1.0
Níquel (mg/l)	2.0	2.5
Hierro (mg/l)	1.0	1.2
Zinc (mg/l)	1.0	1.2
Cianuros (mg/l)	0.3	0.5
Cadmio (mg/l)	0.1	0.2
Plomo (mg/l)	0.6	0.7
Aluminio (mg/l)	2.0	2.5
Bario (mg/l)	2.0	2.5
Manganeso (mg/l)	2.0	2.5

3.- La Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-013-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del hierro y del acero, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de junio de 1993.[1] Tabla 1.3

**Tabla 1.3** Norma Oficial Mexicana para aguas de desecho provenientes de la industria del hierro y el acero.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
pH	6-9	6-9
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	50	60
Nitrógeno amoniacal (mg/l)	20	30
Fenoles (mg/l)	0.5	0.75
Cianuros (mg/l)	0.3	0.5
Zinc (mg/l)	1.0	1.2
plomo (mg/l)	0.6	0.7
Cromo total (mg/l)	1.0	1.2
Níquel (mg/l)	2.0	2.4

Los métodos de tratamiento de aguas, provenientes de cualquiera de las industrias mencionadas anteriormente, varían dentro de una amplia gama y deben ser capaces de procesar grandes cantidades de agua.

En el caso de la recuperación de especies metálicas, los métodos tradicionales son:

- a)Precipitación del ion metálico.
- b)Extracción por solvente.
- c)Cementación.
- d)Adsorción en carbón y electrodiálisis.

Estos métodos son incapaces de reducir los niveles de metales pesados en un solo paso y el metal se obtiene generalmente con una pureza muy pobre[2]. Las industrias de electrorecubrimientos, mineras, fotográficas, de baterías, de circuitos impresos y en general todas aquellas que en alguna parte de su proceso usan soluciones de algún ion metálico, pueden emplear métodos electroquímicos, antes de que la solución sea desechada hacia el drenaje.

Debido a que muchos de los compuestos que conforman las aguas de desecho son electroactivos, éstos presentan la posibilidad de ser tratados a través de un proceso electroquímico.

Una de las principales ventajas de los procesos electroquímicos, además de ser una tecnología limpia, es que es posible recuperar sustancias químicas para ser reutilizadas y recuperar metales en su forma más valiosa. En diversas ocasiones es necesario un tratamiento previo a la electrólisis para acondicionar las soluciones, lo que implica:

- a) Filtración.
- b) Incremento de la conductividad.
- c) Remoción de sólidos.
- d) Ajuste del pH.

Los métodos electroquímicos son eficientes y capaces de recuperar metales pesados de soluciones que los contengan desde 1 hasta 10000 ppm. De esta manera, se puede aseverar que la tecnología electroquímica tiene la posibilidad de contribuir a solucionar una diversidad de problemas relacionados con la industria química para tener un medio ambiente más limpio.

## ***1.2 Reactores electroquímicos para el tratamiento de aguas.***

La Ingeniería Electroquímica, o ciencia y tecnología de los procesos electroquímicos, surge como una rama de la Ingeniería Química a principios de los años setenta y desde entonces constituye una disciplina plenamente establecida. Su principal objetivo está centrado en el reactor electroquímico, tratando de dar al ingeniero de diseño los elementos necesarios para el dimensionamiento de los reactores electroquímicos o para la adaptación de reactores existentes a una operación industrial específica.

De entre las características más importantes a remarcar, en el funcionamiento de un reactor electroquímico, está el tipo de reacción principal: anódica o catódica; el tipo de funcionamiento según la variación de la concentración de reactivos en función del tiempo: estacionario o no estacionario; así como otros parámetros que se describen en el anexo A y entre los cuales se enumeran:<sup>[3]</sup>

- La tasa de conversión
- El rendimiento faradaico
- La selectividad
- La productividad específica o espacio tiempo-volumen, que es igual a la cantidad de materia transformada o producida por unidad de tiempo y volumen del sistema . Esta cifra también representa la relación productividad/costo de inversión.
- El transporte de los iones en la solución y los fenómenos de transferencia de carga y masa debidas a la reacción sobre la superficie del electrodo.
- Los intercambios térmicos.
- El potencial entre los electrodos.
- La caída óhmica debida a las resistencias existentes en el interior de un reactor.
- Las distribuciones de potencial y densidad de corriente sobre los electrodos.
- El tipo de configuración eléctrica de los electrodos monopolar o bipolar.
- La hidrodinámica del electrolito, sólo en el caso de soluciones electrolíticas.

En el momento de plantearse la posibilidad de tratar electroquímicamente soluciones, es necesario enfrentarse al problema de elegir el reactor adecuado. Un ejemplo lo constituye el problema de la eliminación de metales pesados de soluciones diluidas, dada la severidad de las nuevas normas de contaminación de efluentes que están en vigor, ya que a menor concentración del ion metálico su extracción de la solución es más difícil. El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para la recuperación de metales pesados, puede competir con los métodos tradicionales, sólo si éste puede ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. Esto depende principalmente del diseño de la celda electrolítica, la tabla 1.4 nos muestra hasta que cantidad podemos recuperar el ion metálico según el tipo de electrodo a utilizar.

**Tabla 1.4** Relación entre la concentración del ion metal con diferente diseño de celdas [4]

<b>Diseño de celda</b>	<b>Recuperación del metal (ppm)</b>
<b>Con electrodo plano</b>	<b>100000 - 100</b>
<b>Con cilindro rotatorio</b>	<b>10000 - 10</b>
<b>Con electrodos tridimensionales</b>	<b>1000 - 0.1</b>

### 1.2.1 Transporte de masa.

El movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituye la base de los procesos electroquímicos. En la figura 1.1 se muestran los tres posibles pasos limitantes de un proceso electroquímico. Particularmente de este hecho, en la ingeniería electroquímica, el transporte de masa por convección toma un papel muy importante dado que esta contribución ayuda a disminuir el espesor de la capa límite difusional. Así pues, los reactores electroquímicos están diseñados para tener un transporte de masa efectivo, el cual es alcanzado cuando el electrolito está en movimiento continuo hacia el electrodo o cuando el electrodo está en movimiento.

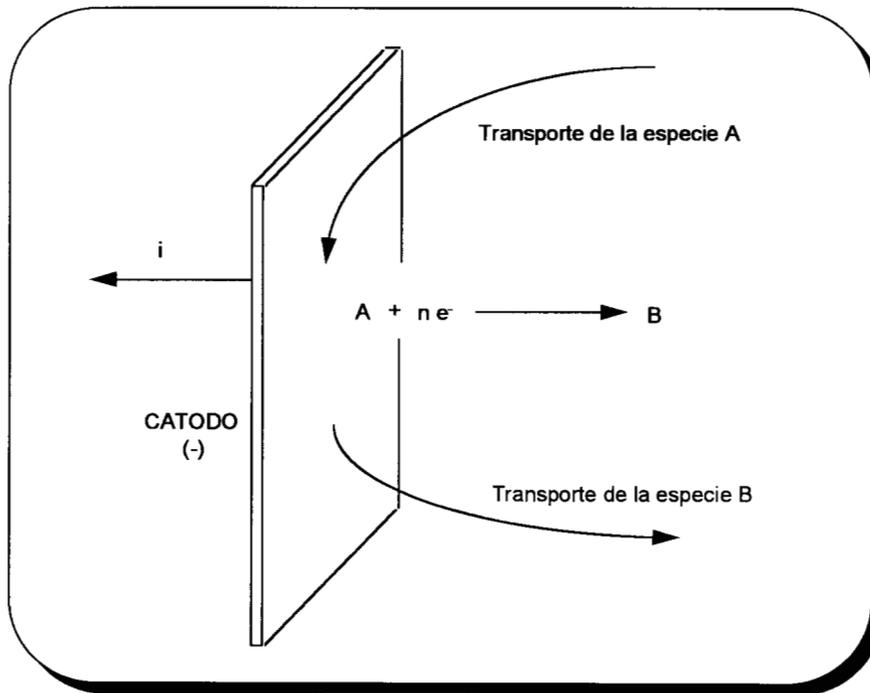


Figura 1.1 Esquema de un proceso electroquímico.

Las diferentes formas de transporte de masa para un proceso electroquímico son:[5-7]

- a).- Migración, movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo.
- b).- Convección, es el movimiento de la especie originado por un gradiente de velocidad, hay dos tipos de convección: la natural, que es causada por diferencias en la densidad, y la convección forzada en la cual se induce el movimiento del electrodo o del electrolito.
- c).- Difusión, es el movimiento de las especies debido a diferencias de concentración.

En los experimentos electroquímicos convencionales se usa un exceso de electrolito soporte, electroquímicamente inerte, para asegurar que la migración de la especie electroactiva no limite al transporte de masa, de manera que el transporte de masa se lleva a cabo por difusión, convección o por la combinación de estos dos.

La convección es la contribución predominante en la transferencia de masa en las celdas electroquímicas usadas para el tratamiento de efluentes, pero la difusión es importante en la superficie del electrodo.

La velocidad de flujo es un factor importante debido a que:[8]

- a).- Gobierna el grado de conversión incrementando el coeficiente de transferencia de masa.
- b).- El incremento de pH cercano al cátodo debido a la evolución de hidrógeno, puede resultar en una precipitación del hidróxido del metal durante el proceso de remoción del ion metálico, así el incremento del flujo puede remover el hidróxido formado sobre la superficie del electrodo.
- c).- Remueve aire u otros gases presentes en la matriz del poro lo que afecta directamente a la conductividad de la solución y por lo tanto a la distribución del potencial del electrodo.
- d).- Puede proporcionar agitación al electrolito en el caso de los sistemas dinámicos.
- e).- En celdas de recuperación de metales de lecho fluidizado, la fluidización de las partículas provee agitación y mejora la transferencia de masa del sistema.
- f).- Gobierna el consumo de energía involucrado en el bombeo del electrolito a través del reactor para vencer la resistencia a la fricción impuesta por la matriz porosa.

A una velocidad dada de flujo y bajo condiciones de corriente límite  $i_L$ , la reacción de transferencia electrónica es muy rápida y la velocidad de la reacción electroquímica dependerá de la velocidad de transferencia de masa. Por lo tanto, en los procesos donde el transporte de masa se lleva a cabo por difusión y convección, la corriente límite está dada por:

$$i_L = nFK_m A c \quad (1.1)$$

Donde  $A$  es el área activa del electrodo. Para un electrodo tridimensional, el área activa está dada por  $A = A_e V_e$ , (ec. AA.16, anexo A) donde  $A_e$  es el área específica del electrodo y  $V_e$  es el volumen ocupado por el electrodo. Así, el funcionamiento de un reactor que emplea un electrodo tridimensional puede ser descrito en términos del coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  y del área específica del electrodo  $A_e$  [8,9]. Durante la reducción de un ion metálico  $M^{n+}$  la corriente límite está dada por:

$$i_L = nFK_m A_e c V_e \quad (1.2)$$

Cuyo proceso está controlado por una transferencia de masa, donde se asume que:

- a).- No hay reacciones secundarias.
- b).- Hay una distribución uniforme de la corriente  $i$  y del potencial  $E$ .
- c).- La disminución de la concentración del ion  $M^{n+}$  en un solo paso a través del electrodo no es significativa, por lo que la concentración del seno de la solución se considera constante. [10]

El producto del coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo,  $K_m A_e$  tiene un papel muy importante en las ecuaciones de diseño de los reactores electroquímicos que emplean electrodos tridimensionales (ver anexo B), donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa. El coeficiente de transporte de masa  $K_m$  puede correlacionarse a través de los números adimensionales. En la Ingeniería Química, es común el uso de los números adimensionales, ya que con estos se pueden caracterizar cualquier tipo de reactor y de esta forma poder compararlos, independientemente de su diseño: [8,9]

1.- Número de Sherwood  $Sh$ , que cuantifica la importancia del transporte de masa por convección frente al transporte por difusión molecular.

$$Sh = \frac{K_m d_e}{D} \quad (1.3)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y  $d_e$  es la longitud característica para un electrodo poroso tridimensional en un canal de sección rectangular.

2.- Número de Reynolds  $Re$ , el cual describe la relación entre fuerzas convectivas y viscosas del fluido. Definiendo el flujo como laminar o turbulento e incorporando la velocidad del flujo lineal  $v$  y la viscosidad cinemática  $\nu$ .

$$Re = \frac{v d_e}{\nu} \quad (1.4)$$

3.- Número de Schmidt  $Sc$ , que cuantifica la facilidad del transporte de la cantidad de movimiento frente a la del transporte de masa por difusión molecular y depende de las propiedades físicas de las solución y normalmente tiene un valor constante, ya que el valor de la viscosidad cinemática es generalmente  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  por lo que para muchos sistemas  $Sc=1000$ .

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1.5)$$

De esta manera, al buscar una caracterización de un reactor electroquímico donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa (difusión-convección), es conveniente correlacionar los números adimensionales antes descritos de la siguiente forma:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (1.6)$$

Donde  $a$  es una constante de proporcionalidad,  $b$  caracteriza el regimen de flujo y  $c$  se asume que tiene un valor de  $1/3$ ; la longitud característica  $d_e$ , en el  $Re$  y  $Sh$  depende únicamente de la geometría del electrodo.

Para un reactor que emplea un electrodo tridimensional, el producto  $K_m A_e$  permite comparar los diferentes materiales y formas geométricas de electrodos tridimensionales para conocer su funcionamiento. Sustituyendo  $Sh$ ,  $Re$  y  $Sc$  en la ecuación 1.6 y multiplicando por  $A_e$ , tenemos que: [9,11]

$$K_m A_e = \frac{Da A_e}{d_e} \left( \frac{v d_e}{v} \right)^b \left( \frac{v}{D} \right)^{0.33} \quad (1.7)$$

Esta ecuación muestra que el producto  $K_m A_e$  depende de la geometría del electrodo ( $a$ ,  $b$ ,  $A_e$ ,  $d_e$ ), número de poros por pulgada del electrodo, propiedades de transporte del electrolito ( $D$ ,  $v$ ) y condiciones de proceso,  $v$ . Observamos que para una geometría de electrodo y un electrolito en particular a una temperatura constante, la ecuación (1.7) es:

$$K_m A_e = a' v^b \quad (1.8)$$

Donde  $a'$  depende de la geometría del electrodo y  $b$  del tipo de flujo. Para flujo laminar  $0.3 < b < 0.5$  y para flujo turbulento  $0.45 < b < 0.8$ . [12]

La longitud característica  $d_e$  para un electrodo poroso tridimensional puede ser definida como:

i).- De acuerdo a la geometría del conducto por donde circula el flujo.

$$d_e = (4 \text{ veces el área de sección transversal}) / \text{perímetro mojado}. \quad (1.9)$$

y para un canal rectangular.

$$d_e = \frac{4BS}{2B + 2S} = \frac{2BS}{B + S} \quad (1.10)$$

donde  $S$  es el ancho del electrodo y  $B$  es el grueso del electrodo.

ii).- Para un electrodo empacado.

$$d_e = 1/A_e \quad (1.11)$$

iii).- Impedimento de flujo  $d_p$ . El diámetro está basado sobre el tamaño medio de partículas o diámetro del poro. El diámetro de poro puede ser descrito como  $d_p$  y definido por:

$$d_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{A_e} \quad (1.12)$$

Donde  $\varepsilon$  es la porosidad del electrodo, o bien, la relación entre el volumen vacío y el espacio ocupado por el electrodo.

Las tres formas para calcular la longitud característica son útiles cuando se comparan diferentes materiales de electrodo dentro de la misma celda.  $d_p$  sirve para comparar electrodos porosos de diferentes celdas.

En los trabajos realizados anteriormente sobre reactores electroquímicos, los electrodos tridimensionales se han propuesto como una alternativa para mejorar el producto entre el coeficiente de transporte de masa  $K_m$  y el área específica del electrodo  $A_e$ .

### **1.2.2 Importancia del área específica $A_e$ en los electrodos tridimensionales.**

Además de proveer un área de contacto mayor que los electrodos tradicionales [13], tienen una gran variedad de aplicaciones debido a que promueven el contacto entre la superficie del electrodo y la especie electroactiva.

El uso de electrodos porosos en reactores electroquímicos es relativamente nuevo. El electrodo de Carbón Vítreo Reticulado (CVR) es de estructura porosa formado a partir de una pirólisis a alta temperatura a partir de una resina polimérica [14]. Comercialmente hay de diferente número de poros por pulgada: 10, 20, 30, 45, 60, 80 y 100 ppp.

El electrodo de CVR tiene un rango operacional de voltaje elevado, es químicamente inerte, su área superficial alcanza hasta  $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  para 100 ppp, posee una conductividad eléctrica isotrópica debido a su estructura continua rígida, la alta porosidad le permite el uso de altas velocidades de flujo sin una caída significativa de presión, es accesible ante la posibilidad de modificar la superficie con el fin de proporcionar la propiedades deseadas [15]. Una comparación de las propiedades físicas de los electrodos hechos de carbón vítreo la podemos ver en la tabla 1.5.[15]

**Tabla 1.5** Comparación de las propiedades físicas entre electrodos de Carbón Vítreo Reticulado y de carbón sólido.

Propiedad	Electrodo CVR				Electrodo sólido de carbón vítreo
Poros por pulgada	100	60	30	10	0
Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	61.9	52.3	58.8	44.9	1650
Resistividad específica $\Omega\text{cm}$ a $25^\circ\text{C}$	0.47 a 0.69				0.001
Tensión ( $\text{Kg}/\text{m}^2$ )	3 a 12				0.0022
Área de la superficie ( $\text{m}^2$ )	6600	3800	1800	850	geométrica

Los electrodos de carbón vítreo reticulado poseen una área específica (Tabla 1.6), la cual depende del número de poros por pulgada y permite conocer el coeficiente de transporte de masa  $K_m$ .

**Tabla 1.6** Áreas específicas de superficie estimada para mediciones de caída de presión de electrodos porosos.[10]

Poros por pulgada (ppp)	$A_e$ ( $\text{m}^{-1}$ )
10	1300 +/- 900
30	2400 +/- 900
60	3200 +/- 1000
100	6700 +/- 250

### 1.2.3 Recuperación de iones metálicos. [16]

La recuperación de iones metálicos  $M^{n+}$  de aguas residuales están basadas en el depósito electroquímico del metal.



El potencial de equilibrio termodinámico  $E_{M/M}^{n+}$  de la reacción 1.13 contra el electrodo normal de hidrógeno se describe por la ecuación de Nernst:

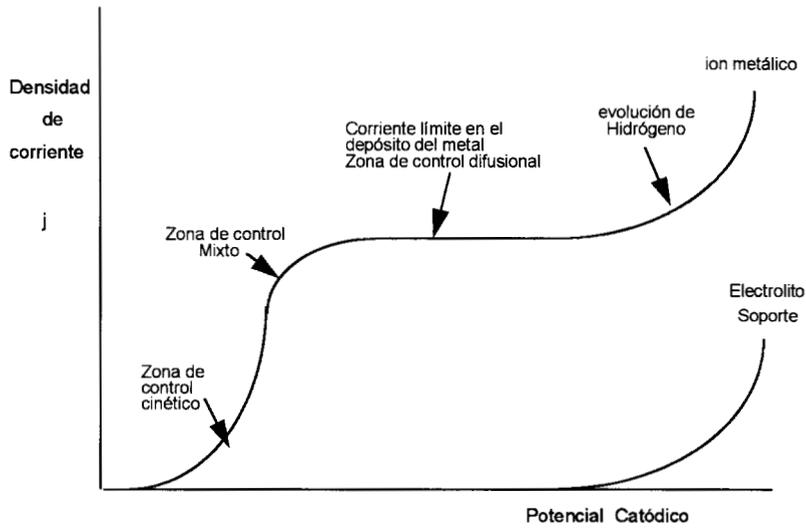
$$E_{M/M}^{n+} = E_{M/M}^{\circ} + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln C_{M^{n+}} \quad (1.14)$$

Donde  $E_{M/M}^{\circ}$  es el potencial estándar a  $C_{M^{n+}} = 1$ . Si el potencial del electrodo es más bajo que el potencial de equilibrio,  $E < E_{M/M}^{n+}$ , el depósito del ion  $M^{n+}$  toma lugar a sobrepotenciales catódicos  $\eta = (E - E_{M/M}^{n+}) < 0$ , mientras que a potenciales  $E > E_{M/M}^{n+}$ , la fase del metal es termodinámicamente inestable y se disuelve a sobrepotenciales anódicos  $\eta = (E - E_{M/M}^{n+}) > 0$ . Consecuentemente, según la ecuación de Nernst, esto puede disminuir la concentración del metal en la solución a valores tan bajos como se mantenga el potencial del electrodo lo suficientemente negativo.

$$C_{M^{n+}} = C^+ \exp\left( \frac{nF}{RT} (E - E_{M/M}^{\circ}) \right) \quad (1.15)$$

Sin embargo si la concentración llega a ser extremadamente baja, a menos de 0.05 ppm en una electrólisis, el transporte de masa por difusión disminuye fuertemente. En la práctica esto no resulta económico, debido a un incremento en el tiempo de electrólisis y un bajo rendimiento espacio-tiempo.

Una curva de polarización típica que ilustra el comportamiento del depósito electroquímico de iones metálicos a concentraciones bajas de aguas de desecho industrial, se muestra en la figura 1.2.



**Figura 1.2** Curva de polarización típica en el depósito catódico de un metal.

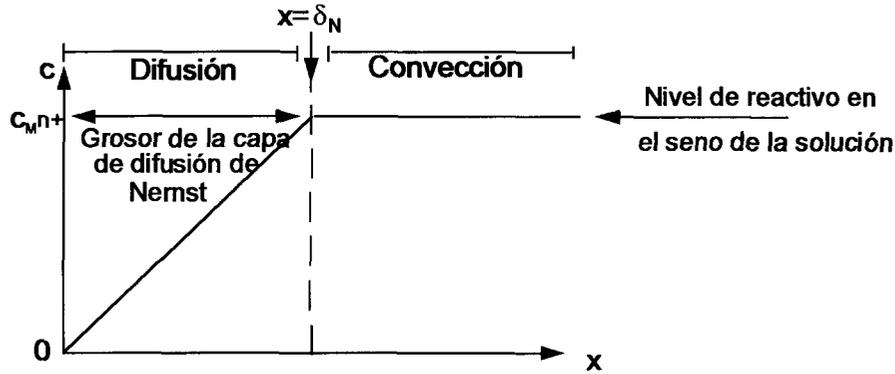
La cinética del depósito metálico puede generalmente ser descrita en términos de una mezcla de transferencia de carga y transporte. La velocidad de reacción del proceso controlado por transferencia de carga es proporcional a la concentración en la interface electrodo/solución  $C^*_{M^{n+}}$  y depende exponencialmente del potencial aplicado en el electrodo.

$$j = -nFC^*_{M^{n+}} k^0 \exp\left(\frac{-n\beta F}{RT} \bullet (E - E^0_{M/M^{n+}})\right) \quad (1.16)$$

Donde  $k^0$  es la constante de velocidad de reacción estándar de la reacción 1.13 y  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de carga ( $\beta$  tiene un valor aproximado de 0.5). Si la concentración  $C^*_{M^{n+}}$  en la superficie se desvía de la concentración del seno de la solución  $C_{M^{n+}}$ , un flujo de  $M^{n+}$  a la superficie puede ser descrito por la primera ley de Fick

$$J_{M^{n+}} = -D_{M^{n+}} \bullet \left(\frac{\partial C_{M^{n+}}}{\partial X}\right) \quad (1.17)$$

Puesto que el flujo de electrones,  $i/nF$ , el cual es proporcional a la velocidad de reacción, debe ser igual al flujo  $J_{M^{n+}}$  en la superficie del electrodo (en  $X=0$ ), figura 1.3.



**Figura 1.3** Perfil de la capa de difusión de Nernst en la interfase electrodo/electrolito en un sistema estacionario.

la densidad de corriente también puede ser expresada por:

$$j = -nFD \frac{C_{M^{n+}} - C^*_{M^{n+}}}{\delta_N} \quad (1.18)$$

Donde el gradiente de la concentración en la ecuación 1.17 ha sido aproximado por la diferencia de concentración y el grosor de la capa de difusión de Nernst  $\delta$ . Un incremento en el sobrepotencial catódico, incrementa la velocidad de reacción y la concentración  $C^*_{M^{n+}}$  se aproxima a cero. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente alcanza un valor constante; la densidad de corriente límite por difusión  $j_L$ , la cual es independiente del potencial aplicado:

$$j_L = -nFD_{M^{n+}} \left( \frac{C_{M^{n+}}}{\delta_N} \right) = -nFK_m C_{M^{n+}} \quad (1.19)$$

Como ya se ha dicho, en párrafos anteriores, a valores altos de corriente límite, se tiene un alto rendimiento espacio-tiempo. La ecuación 1.19 indica que, para una reacción dada en la superficie electrodo/electrolito, la corriente límite puede aumentar, variando los siguientes parámetros:

- a) Aumento del área activa del electrodo, A.
- b) Aumento del coeficiente de difusión, D.
- c) Disminución del grosor de la capa de difusión de Nerst,  $\delta_N$  por el aumento relativo del movimiento electrodo/electrolito.

De la ecuación 1.19,  $K_m$  es una velocidad constante de transporte de masa y es conocido como el coeficiente de transporte de masa (unidades m/s).  $K_m$  es considerado como un flux de transporte de masa, el cual es normalizado con respecto al seno de la concentración de reactivos.

$$K_m = \frac{j_L}{nFC_M^{n+}} \quad (1.20)$$

Una comparación de las ecuaciones 1.19 y 1.20, muestran que el coeficiente de transporte de masa es directamente relacionado al grosor de la capa de difusión de Nerst como sigue:

$$K_m = \frac{D}{\delta_N} \quad (1.21)$$

Esta ecuación es de particular importancia para la discusión del funcionamiento de los reactores electroquímicos porque representa la velocidad máxima de una reacción heterogénea, bajo el control del transporte de masa.

La concentración desconocida  $C^*$  en la ecuación 1.16 puede ser remplazada experimentalmente por la densidad de corriente límite  $j_L$ , reorganizando la ec. 1.17 y 1.19.

$$C_{M^{n+}}^* = C_{M^{n+}} \left( 1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (1.22)$$

La densidad de corriente  $j$ , para un proceso controlado por transferencia de carga y transporte de masa puede ser expresado como:

$$j = \frac{j_c \cdot j_L}{j_c + j_L} \quad (1.23)$$

Donde  $j_c$  es la densidad de corriente controlada únicamente por la transferencia de carga correspondiente a la ec. 1.16, donde  $C_{M^{n+}}^*$  es remplazada por la concentración de  $M^{n+}$  en el seno de la solución.

A polarizaciones catódicas bajas, la densidad de corriente aumenta exponencialmente y pasa después a un rango de transición, en la zona donde el depósito es controlado por el transporte de masa, se obtiene densidad de corriente límite. La evolución de hidrógeno como un proceso catódico adicional, comienza a altos valores de potenciales catódicos. Esto indica que sólo los metales que se depositan a potenciales más bajos que el de la evolución de hidrógeno pueden ser removidos de manera eficiente. La evolución de hidrógeno disminuye la eficiencia de la corriente en el depósito del metal y es una limitante para el electrodo en la polarización catódica.

Así, los materiales del electrodo que resisten altos valores de sobrepotenciales en la evolución de hidrogeno son: Grafito, Plomo o Zinc. los cuales podrían ser empleados para proveer un alto rango de sobrepotencial  $\Delta\eta$  en el depósito catódico del metal.

#### 1.2.4 Factores que afectan la recuperación de iones metálicos.

La recuperación electrolítica se lleva a cabo con el objeto de recuperar metales contenidos en soluciones de desecho, actualmente los metales más importantes que se recuperan son: Cu, Ni, Pb, Co, Ag, y Au, provenientes de diferentes procesos químicos. El depósito de metales también se lleva a cabo con el objeto de modificar las propiedades superficiales de algún sólido conductor o de mejorar la apariencia. Es muy común tratar superficies para impartir resistencia a la corrosión o para mejorar la resistencia física y/o química de ciertos materiales. Este tratamiento permite el uso de sustratos económicos a los que se les puede impartir propiedades superficiales semejantes a las de un metal. Entre los principales factores que afectan la recuperación de iones metálicos son:[17,18]

1.- El potencial de reducción. El potencial de reducción de equilibrio de un ion metálico en solución se encuentra determinado por la ecuación de Nernst (ec 1.14) y es determinado por la estequiometría de la reacción de las especies metálicas presentes en la solución.

Para procesos irreversibles la velocidad de electrólisis será pequeña a potenciales cercanos a los predichos por la ecuación de Nernst y los procesos de reducción ocurrirán a potenciales más negativos. A sobrepotenciales negativos altos ( $\eta = E - E_0$ ) la corriente  $i$  estará dada por la ecuación 1.16.

Cuando se deposita la primera porción del metal en el electrodo inerte, el potencial necesario para depositarlo en la superficie es un potencial más negativo que el necesario para reducir el ion  $M^{n+}$  en el electrodo. Esta diferencia de potencial se conoce como sobrepotencial de nucleación y representa la energía termodinámicamente necesaria para formar un núcleo estable. El proceso de depósito puede estar controlado en ocasiones por la velocidad de las reacciones homogéneas consecutivas:



En este caso la reacción consecutiva previa es independiente del potencial pero el potencial de depósito puede ser cambiado a una dirección negativa para obtener ciertas especies o bien catalizar la reacción deseada. [17]

2.- El pH. El potencial de reducción será afectado por el pH de la solución; las variaciones en la concentración de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones. Se producirá una evolución de hidrógeno a pH bajos y la corriente en el depósito del metal se puede considerar como la gastada en la reducción de hidrógeno y la de la recuperación del metal.

Cuando se incrementa una evolución de hidrógeno, el pH de la solución se va incrementando en la región cercana a la superficie del electrodo. Esto puede ocasionar una precipitación de hidróxidos insolubles en la superficie, si la solución es inicialmente neutra.[17] Estos óxidos afectarán el comportamiento posterior del electrodo.

3.- Reducción de oxígeno. El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de depósito, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio el oxígeno disuelto es eliminado si se burbujea nitrógeno, aunque se debe considerar que a escala industrial este proceso no es factible. Conforme la concentración del metal en la solución disminuye, la interferencia debida a la reducción del oxígeno aumenta y es difícil obtener regiones bien definidas de corriente límite.[18]

4.- Agentes complejantes. El uso de agentes complejantes con el fin de obtener mayor adherencia en el depósito como en baños de plateado produce que los potenciales de reducción varíen a valores más negativos. En la presencia de un agente complejante L, el ion metálico podría mostrar un proceso homogéneo reversible antes del electrodeposición:



$$\gamma_n = \frac{[ML_n^{n+}]}{[M^{n+}][L]^n} \quad (1.26)$$

Donde  $\gamma$  representa la constante de estabilidad del metal complejo. Así la reacción del electrodeposición es:



Así la ecuación de Nerst es modificada a:

$$E_{\text{ML}_n^{n+}/\text{M}} / \text{V} = \left[ E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \gamma_n \right] + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{ML}_n^{n+}]}{[\text{L}]^n} \quad (1.28)$$

Cuando se tiene una baja concentración del metal en la solución, la presencia de agentes complejantes produce especies más estables, variando el potencial de reducción a valores más negativos que los comparados con el ion metálico libre. Además, algunos ligantes como  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CN}^-$  pueden estabilizar especies que pueden no serlo en otro medio. La reducción de  $\text{Cu(II)}$  en un medio con cloruros ocurre en dos etapas, pues el ion  $\text{Cu(I)}$  es estable en este medio.[19]

### ***1.2.5 Parámetros que describen el funcionamiento y la inversión de costos de un reactor electroquímico.***

Los parámetros más importantes que nos permiten comparar diferentes diseños de reactores para conocer cual es el más óptimo en un proceso dado en la recuperación de metales pesados de aguas de desecho industrial y cual presenta un menor costo de inversión son: El rendimiento espacio-tiempo, el espacio-velocidad, la eficiencia de la corriente, el consumo de energía volumétrico y la potencia requerida de la celda.

Como ya se ha mencionado, el depósito de los iones metálicos existentes en aguas de desecho industrial, los cuales se encuentra en bajas concentraciones (<100 ppm) es principalmente controlado por difusión y la cantidad de energía requerida es relativamente pequeña. Así que la demanda de energía específica en el proceso de purificación electroquímica de aguas de desecho industrial es generalmente bastante baja, típicamente en el orden de  $\text{N}\$0.25$  por  $\text{m}^3$ . El costo de inversión específico es mas relevante como lo describe el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{\text{ST}}$ , de un reactor electroquímico definido por la cantidad de metal depositado por unidad de tiempo y volumen de reactor.

$$\rho_{ST} = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (1.29)$$

De acuerdo con la ley de Faraday, la cantidad de metal depositado es proporcional a la carga.

$$dm = A \phi^e i * dt \left(\frac{M}{nF}\right) \quad (1.30)$$

Donde  $\phi^e$  es la eficiencia de la corriente, A es el área del electrodo que actúa como cátodo y M es el peso molecular del metal depositado. Para condiciones donde el control de la corriente es por difusión,  $i = i_L$ , la ecuación 1.29 y 1.30 dan la clave para el diseño de un reactor electroquímico para la purificación de aguas de desecho industrial.

$$\rho_{ST} = \phi^e M A_e k_m C_{Me^{n+}} \quad (1.31)$$

El rendimiento espacio-tiempo es la cantidad de metal el cual puede ser depositado en un volumen de 1 dm<sup>3</sup> durante 1 s. Esta formula muestra que para una concentración dada del ion metal  $C_{M^{n+}}$ , se requiere un alto coeficiente de transferencia de masa y una gran área específica del electrodo, para un electrodo poroso  $A_e = A/V_e$ . La ecuación 1.31 muestra la importancia del área específica  $A_e$  y del coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  en el rendimiento espacio-tiempo. Comúnmente, este parámetro es reportado en Kg/h lt, obtenido multiplicando el valor por 3600.

Sin embargo, el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ , depende de la concentración inicial o de entrada y del grado de conversión y así nos permite una comparación del funcionamiento del reactor independientemente de las propiedades del agua de desecho industrial. Un espacio-velocidad normalizado  $\rho_{ST}^n$  ha sido sugerido por Kreysa [58,59], para caracterizar y comparar el funcionamiento de celdas electroquímicas empleadas para electropurificar aguas de desecho industrial.

$$\rho_{ST}^n = \frac{i \phi^e}{(c(0) - c(t)) V_R nF} \log \frac{c(0)}{c(t)} \quad (1.32)$$

Esta ecuación da el volumen de reactante de agua residual en  $\text{dm}^3$  para el cual la concentración del ion metálico puede ser reducida por un factor de 10 ( $C_s=0.1C_e$ ) durante un segundo en un volumen de reactor de  $1 \text{ dm}^3$ . Las unidades más comunes son  $1/\text{hr}$  y es obtenida multiplicando por el factor de  $3.6 \cdot 10^3$ . Frank C. Walsh define el espacio-velocidad normalizado como  $s_n$  (referencia 8). El rendimiento espacio-tiempo y el espacio-velocidad se describen con más detalle en el anexo A.

Aunque el espacio-velocidad normalizado es una expresión importante en la capacidad volumétrica de producción de un reactor, este no está relacionado con el consumo de energía volumétrico. El consumo de energía volumétrico normalizado puede ser definido como:

$$E_n^v = \frac{-E_{\text{cel}}Q}{V_n} = \frac{-nFE_{\text{cel}}}{\phi V_m} \quad (1.33)$$

Donde  $E_{\text{cel}}$  es el voltaje de la celda,  $Q$  es la carga eléctrica total y  $V_n$  es el volumen normalizado de electrolito. Entonces  $E_n^v$  o  $E_s^e$  (como lo define Kreysa) es el consumo de energía por volumen de electrolito durante la eliminación de metales de agua de desecho industrial, cuando se ha electrolizado el 90% de la especie electroactiva. Si el  $E_{\text{cel}}$  está en volt,  $Q$  está en Coulomb y  $V_n$  en  $\text{m}^3$ ; entonces  $E_n^v$  toma unidades de  $\text{Jm}^{-3}$ . En la práctica es más común emplear unidades  $\text{kWh/m}^3$ , y estas unidades las podemos obtener si dividimos entre  $3.6 \cdot 10^6$ .

La potencia electrolítica consumida puede ser reportada como la energía requerida en una unidad de tiempo. El consumo de potencia volumétrica normalizada para la electrólisis está dada por:

$$W_n^{v*} = \frac{E_{\text{cel}}Q}{V_n} \rho^{n_{\text{ST}}} = E_n^v * \rho^{n_{\text{ST}}} \quad (1.34)$$

Este consumo de energía volumétrica,  $W_n^{V*}$  ha sido normalizado para expresar la potencia requerida para tratar una unidad de volumen de electrolito en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo para que el 90% de la especie electroactiva sea electrolizada. Las unidades son  $W m^{-3}$ . La energía volumétrica normalizada y potencia consumida se describen con más detalle en el anexo A.

### 1.3 Reactores electroquímicos comerciales.

El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para recuperar metales pesados de soluciones diluidas únicamente puede competir con los métodos tradicionales, sí este ofrece una alta eficiencia y un bajo costo de operación. Lo que depende directamente del diseño de la celda electrolítica. Las principales características de las celdas electroquímicas son:

- a) Una alta superficie activa del electrodo para recuperar un alto % del ion metálico en un solo paso y tener la capacidad de retener una cantidad grande de metal con una alta eficiencia de la corriente.
- b) La fácil entrada y salida del electrolito.
- c) Una alta relación de electrodo área/volumen; con lo cual la celda permite una alta conversión del ion metálico a metal y es capaz de tratar grandes cantidades de solución.
- d) Una resistencia eléctrica mínima entre el ánodo y el cátodo.

Diferentes tipos de construcción de celdas han sido diseñadas en los últimos años, de las cuales algunos ejemplos se muestran esquemáticamente en las figuras 1.3 a 1.12 . Un diseño eficiente de celdas es optimizado por el rendimiento espacio-tiempo  $\rho_{ST}$ , ya que se considera una alta área específica del electrodo  $A_e$  y/o un gran coeficiente de transferencia de masa  $K_m$ . Con respecto a este criterio las celdas electroquímicas pueden clasificarse en tres grupos:

- a) Los que mejoran el transporte de masa incrementando la densidad de corriente por algún promotor de turbulencia o por la colocación de varios electrodos, pero con áreas de electrodos pequeñas acomodadas en un volumen de celda determinado. Ejemplos: Celda Pump<sup>[20,21]</sup> Figura 1.3, celda Chemelec<sup>[22,23]</sup> Figura 1.4, celda ECO<sup>[24-26]</sup> Figura 1.5, celda Beat rod<sup>[27,28]</sup> Figura 1.6 y las celdas con electrodos o electrolitos en movimiento<sup>[29]</sup>.

b) Celdas en donde se ajusta una alta área de electrodo en un volumen de celda pequeño, resultando diseños como: Celda Multi-cátodo<sup>[30]</sup> Figura 1.7, celda Swiss-role<sup>[31]</sup> Figura 1.8, celdas ESE (electrólisis de superficie extendida)<sup>[32]</sup>.

c) Los que mejoran el coeficiente de transferencia de masa y agrandan el área específica del electrodo, lo que puede hacerse usando electrodos tridimensionales. Ejemplos: Celda de flujo en paralelo con electrodos porosos<sup>[33]</sup>, celda RETEC<sup>[34]</sup> Figura 1.9, celda packed-bed<sup>[35-37]</sup> Figura 1.10, celdas de lecho fluidizado<sup>[38-41]</sup> Figura 1.12 y la celda Rolling tube<sup>[42,43]</sup>.

### Descripción de las celdas.

La celda **Pump** se muestra en la figura 1.3<sup>[44]</sup>. Consiste de dos electrodos estáticos en forma de disco a la conexión de la corriente y un disco rotatorio bipolar montado entre ellos. El flujo del electrolito es radial desde el tubo central hacia afuera de la circunferencia.

Una ventaja especial de esta construcción de celda es que se puede obtener un alto coeficiente de transferencia de masa por la rotación, y el tiempo de residencia puede ser controlado independientemente por la velocidad de flujo del electrolito. Este tipo de celda no ha llegado a ser usada a escala industrial.

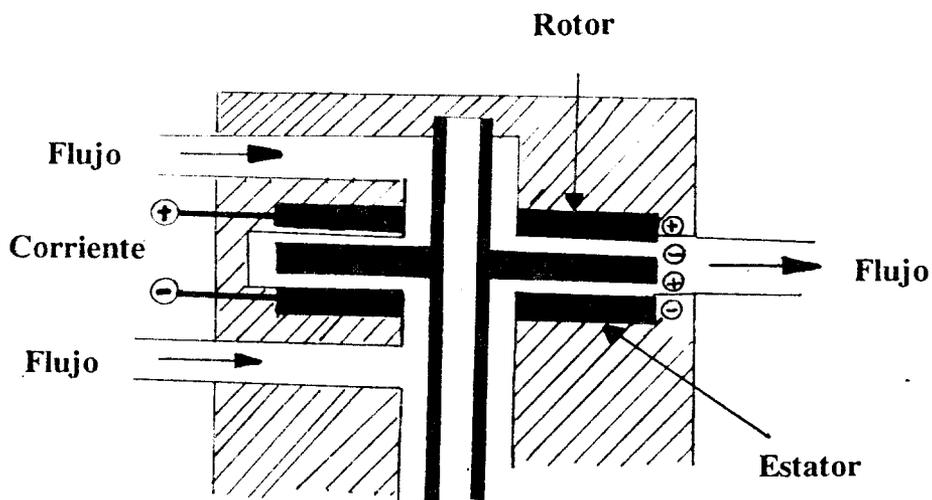


Figura 1.3 Diagrama esquemático de la celda Pump.

La celda **Chemelec**, Figura 1.4 emplea una cama fluidizada de esferas (de aproximadamente 1 cm de diámetro). El promotor de turbulencia hacia el electrodo plano aumenta la transferencia de masa, estas celdas han sido empleadas para la recuperación de plata de la industria fotográfica y de metales preciosos.

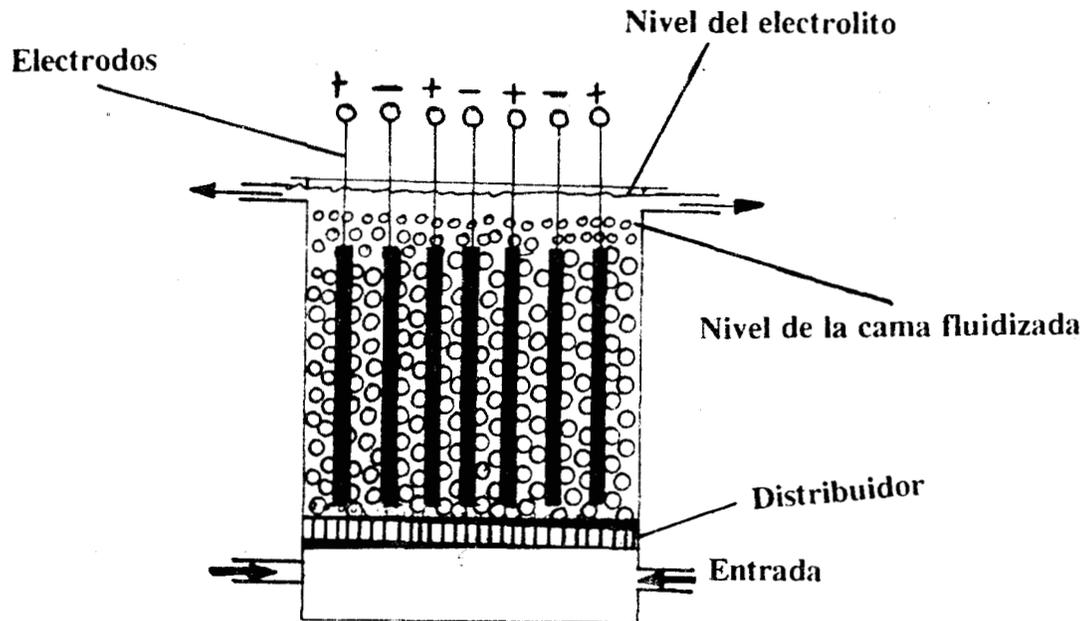


Figura 1.4 Diagrama esquemático de la celda Chemelec.

La celda **ECO** (Figura 1.5) se utiliza industrialmente. Tiene una configuración en cascada, un cilindro rotatorio de aproximadamente 50 cm de diámetro el cual se comporta como cátodo. Debido a que el agua residual pasa a través de varios segmentos se puede obtener un alta tasa de conversión.

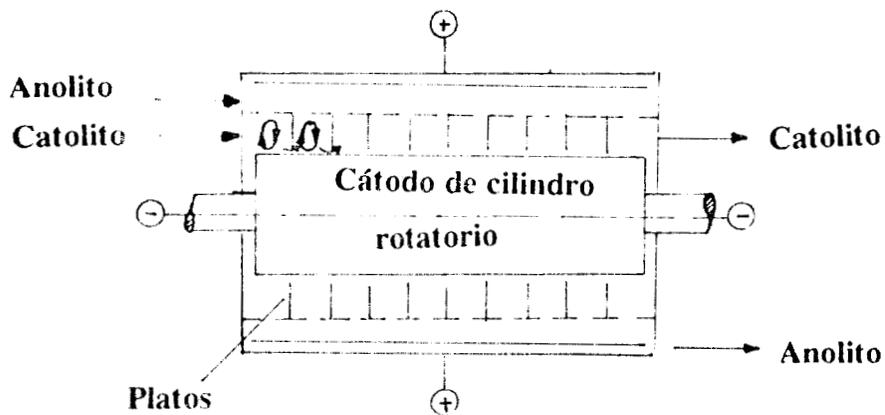


Figura 1.5 Diagrama esquemático de la celda ECO.

La celda **Beat rod** (Figura 1.6) se usa en la industria del electroplateado o de electrorecubrimiento, el cátodo es girado dentro de una cámara de tipo anular la cual se encuentra dentro de un tanque. El metal depositado es hecho polvo y recuperado por el fondo del tanque.

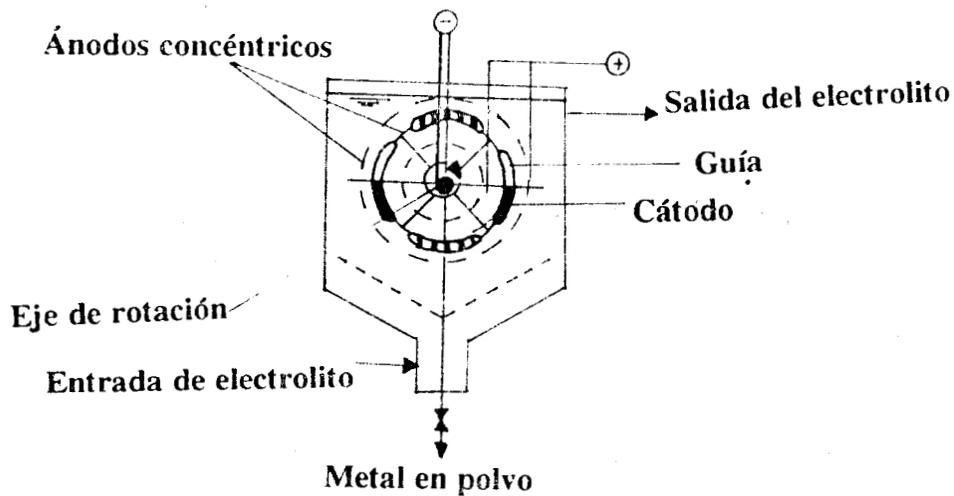
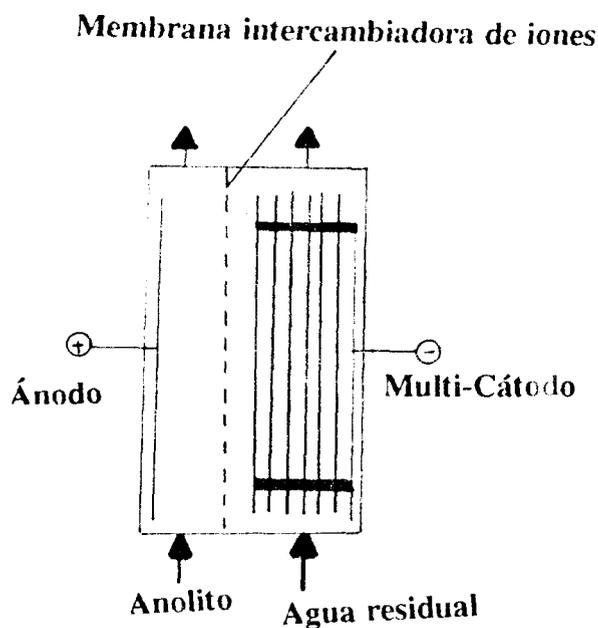


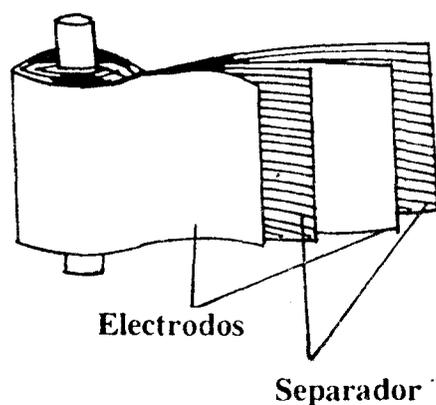
Figura 1.6 Diagrama esquemático de la celda Beat rod.

La celda **Multi-cátodo** (Figura 1.7) ha sido usada para la recuperación de oro, tiene una configuración de varios electrodos planos colocados en forma paralela. Hay caída óhmica, sin embargo ésta ocurre dentro del arreglo de los electrodos, disminuyendo la corriente hacia el interior del arreglo de los electrodos. Esto restringe el grosor de la capa del arreglo de electrodos y limita un diseño a mayor escala.



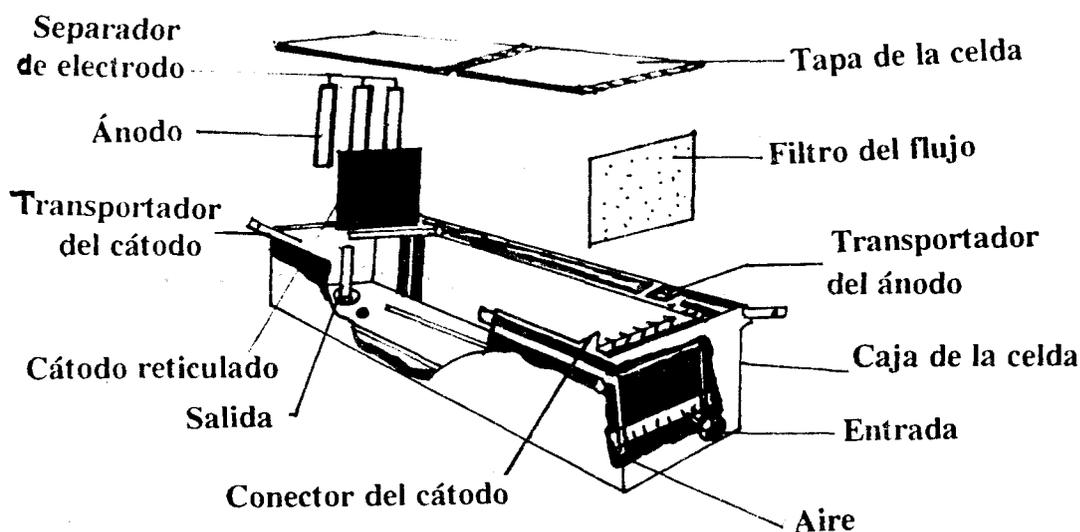
**Figura 1.7** Diagrama esquemático de la celda Multi-cátodo.

La celda **Swiss role** (Figura 1.8) es un mejor diseño para colocar un volumen grande de electrodos planos en un volumen pequeño de reactor. El flujo del electrolito axialmente atraviesa la placa del electrodo y el metal es depositado en el cátodo, donde el volumen de la celda es llenado por el depósito del metal, este se disuelve en ácido y el metal es recuperado en un paso de regeneración. Otro diseño, en el cual se usan mallas de electrodos, es la llamada celda **ESE**, la cual se utiliza a escala industrial en la recuperación de cobre.



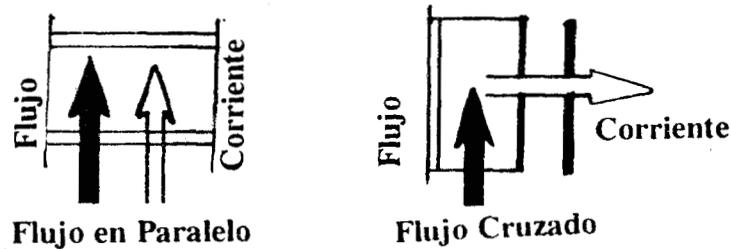
**Figura 1.8** Diagrama esquemático de la celda Swiss role.

La celda **RETEC**, (Figura 1.9) la cual tiene cátodos de electrodos reticulados de Cu, Ni, o C y es operada como reactor de flujo en paralelo, es un sistema electroquímico eficiente en la purificación de aguas residuales. El cátodo tiene una superficie activa de aproximadamente 15 veces su área geométrica. Estas celdas han sido usadas para la remoción de iones Cu de soluciones ácidas de sulfato, la celda se utiliza en la industria del electroplateado o electrorrecubrimientos y funciona mejor cuando el objetivo es reducir los niveles hasta aproximadamente 50 ppm.



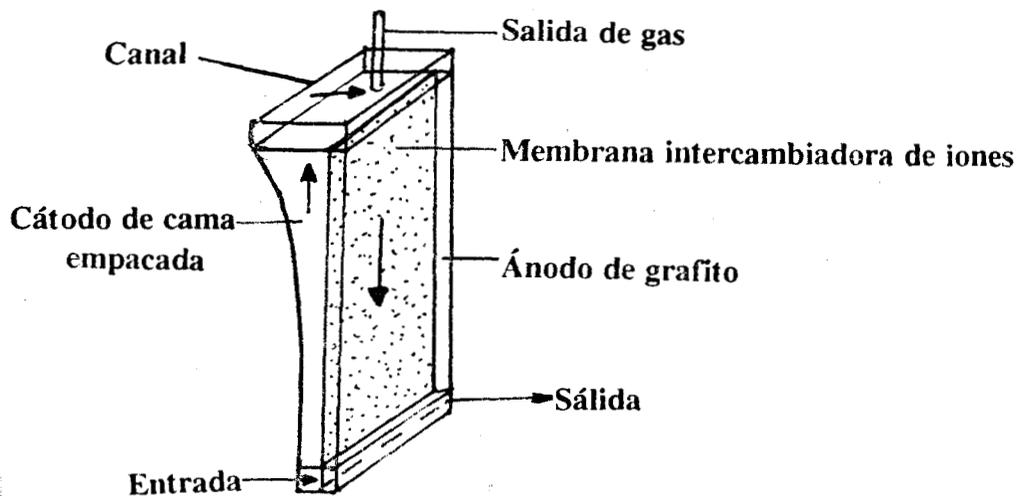
**Figura 1.9** Diagrama esquemático de la celda RETEC.

La celda de **cama empacada**, para este tipo de celdas hay dos tipos de arreglos: De flujo en paralelo y de flujo cruzado. Para aplicaciones técnicas el arreglo de flujo cruzado es el más preferido, ya que hay menor caída óhmica en el electrolito y menos limitaciones del grosor de la capa del electrodo tridimensional. La distinción entre estas celdas es en la dirección del flujo del electrolito con respecto al flujo de la corriente, si el flujo del fluido es paralelo a la dirección de la corriente, la celda es llamada de flujo en paralelo y si el flujo del fluido es perpendicular al de la corriente, la celda es llamada de flujo cruzado, figura 1.10.



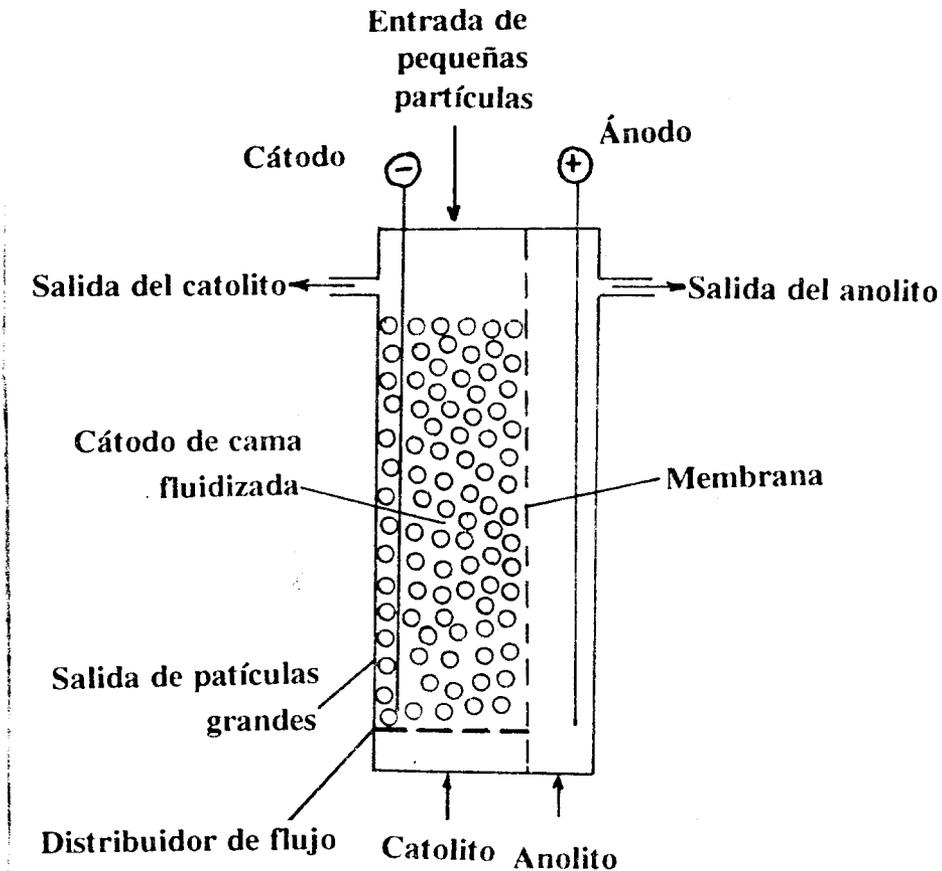
**Figura 1.10** Diagrama esquemático de la celda de flujo en paralelo y flujo cruzado.

La celda llamada **EnViro**, tiene un alto rendimiento espacio-tiempo de tal manera que con un tiempo de residencia de solo unos cuantos minutos, la concentración del ion metálico puede ser reducida hasta un factor de 1/1000 del valor inicial de la concentración. Esta celda es aplicada a escala industrial en la recuperación de Hg, Ag, Pb, Cd y Cu. En la figura 1.11, se muestra el concepto de diseño de la celda EnViro. Esta celda es también usada para la recuperación de metales incorporando una cama de partículas de carbón, este diseño puede tratar soluciones con menos de 1 ppm



**Figura 1.11** Diagrama esquemático de la celda EnViro.

Las celdas con **cama de lecho fluidizado**, (Figura 1.12) están basadas en el principio de la electrólisis de lecho fluidizado originado por Fleischmann y Goodrich[37]. Donde el flujo del electrolito atraviesa el lecho de partículas conductoras que actúan como cátodo. La celda **Rolling tube** tiene los electrodos en una cama fluidizada de partículas de grafito combinados con el diseño de una celda rotatoria. Estas celdas son usadas para recuperar plata y oro.



**Figura 1.12** Diagrama esquemático de la celda de cama de lecho fluidizado.

Para una mejor comparación de diferentes diseños de celdas y aplicaciones en la purificación electroquímica de efluentes, la tabla 1.7 muestra un resumen de datos operacionales obtenidos de celdas de diferente diseño y con diferentes condiciones de operación, lo que nos permite evaluar los diversos tipos de celdas.

Por otro lado, otra comparación importante entre los mismos diseños de celdas y las mismas condiciones de operación relacionados en la tabla 1.7 se muestran en la tabla 1.8. donde los datos son correlacionados económicamente. La demanda de energía eléctrica específica  $E_s^e$  por  $m^3$  de efluente para ser tratado y es relevante en el calculo del costo de energía. La energía de consumo total  $E_s^t$  es específicamente para celdas con electrodos rotatorios.

**Tabla 1.7** Datos obtenidos de operación para diferentes diseños de celdas en la electrólisis de aguas de desecho industrial.[16]

Proceso/celda	Escala	Metal removido	C(0) (ppm)	$C_f$ (ppm)	$V_R$ (l)	$Q_v$ (l/h)	$i$ (A)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{cel}$ (V)	$\phi^c$
ECO	Ind.	Cu	100	2	275	8000	1000	0.059	12	0.65
Beat rod	Ind.	Ag	6000	4	200	12.5	125	-	5	0.15
Swiss-roll	Lab.	Cu	380	25	0.3	0.7	0.55	0.0005	1.56	0.38
electrodo poroso y flujo paralelo	Lab	Cu	800	0.2	2.6	0.64	0.45	0.0035	1.46	0.95
cama empacada	Ind.	Cu	50	0.1	4.8	50	3.2	0.0008	1.9	0.66
lecho fluidizado	Ind.	Cu	77	5	192	7000	600	-	3.1	0.71
Rolling tube	Ind.	Au	81	0.4	40	6.9	15	-	6.05	0.005

Donde  $C(0)$  es la concentración inicial,  $C_f$  es la concentración final del ion metálico en el agua tratada después de la electrólisis,  $V_R$  es el volumen del reactor,  $i$  es la corriente requerida en la electrólisis,  $j$  es la densidad de corriente,  $E_{cel}$  es el potencial de la celda y  $\phi^c$  es la eficiencia de la corriente. Estos parámetros se describen en el anexo A.

De esta tabla podemos deducir que a escala laboratorio el diseño de celda más óptimo es el de electrodo poroso con flujo en paralelo en la recuperación de Cobre con una eficiencia de la corriente del 95%; lo que indica un rentable consumo de energía eléctrica por volumen de electrolito tratado. A nivel industrial en la recuperación de Cobre el diseño de cama empacada y de lecho fluidizado son los más rentables por su aceptable eficiencia de corriente y bajo potencial de celda, teniendo así, un bajo consumo de energía eléctrica y un alto rendimiento de recuperación del metal.

**Tabla 1.8** Consumo de energía específico  $E_s^e$  y el espacio-velocidad normalizado  $\rho_{ST}^n$  para diferentes tipos de celdas con aplicación industrial.[16]

Tipo de celda	$E_s^e$ (kwh/m <sup>3</sup> )	$E_s^t$ (kwh/m <sup>3</sup> )	$\rho_{ST}^n$ (l/hr)
<b>ECO</b>	<b>1.5</b>	<b>3</b>	<b>20</b>
<b>Beat rod</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>0.2</b>
<b>Swiss-roll</b>	<b>1.23</b>	-	<b>20</b>
<b>con electrodo poroso y flujo en paralelo</b>	<b>1.03</b>	-	<b>0.9</b>
<b>cama empacada</b>	<b>0.12</b>	-	<b>28</b>
<b>lecho fluidizado</b>	<b>0.27</b>	-	<b>30</b>
<b>Rolling tube</b>	<b>14.2</b>	-	<b>0.4</b>

De la tabla 1.8 observamos que las celdas de cama empacada y de lecho fluidizado son las que presentan un mejor funcionamiento operacional, con un bajo consumo de energía específica y una alto espacio-velocidad normalizado, lo que nos indica que estos diseños tratan mayores volúmenes de agua con metales pesados en una unidad de tiempo, consumiendo poca energía eléctrica. Sin embargo es importante mencionar que el diseño de cama empacada y el de electrodo poroso con flujo en paralelo, son los únicos que reducen la concentración del ion metálico a menos de 1 ppm con una buena eficiencia de corriente.

Sí un reactor electroquímico presenta un bajo costo de operación y una alta capacidad de recuperación del metal por unidad de tiempo, éste se considera un buen diseño de un reactor electroquímico. Los reactores electroquímicos que emplean electrodos tridimensionales se utilizan principalmente para disminuir la concentración del metal a menos de 1 ppm de soluciones diluidas. En este trabajo, se estudia un diseño de reactor electroquímico empleado para la recuperación de metales pesados de soluciones diluidas, el cual es una celda de flujo cruzado, que emplea como cátodo un electrodo de Carbón Vítreo Reticulado. Esperando tener un diseño óptimo con una buena eficiencia de la corriente, un bajo consumo de energía por volumen de electrolito tratado, un alto rendimiento espacio-tiempo y que reduzca la concentración del metal a menos de 1 ppm, para que éste pueda competir con otros diseños de reactores. El comportamiento del reactor propuesto en este trabajo, se describe a través del modelo matemático para un reactor Batch con recirculación, descrito en el anexo B.

#### **1.4 *Objetivo del trabajo.***

En base a lo discutido en este capítulo, el objetivo de este trabajo, es iniciar una metodología de estudio concerniente a los procesos electroquímicos llevados a la escala de un reactor. Es importante remarcar que este trabajo es además una contribución en el ámbito ecológico, el primero de la ingeniería electroquímica en nuestro país. Así pues se propone el diseño de un reactor electroquímico en la recuperación de metales pesados de soluciones diluidas, el cual presente una alta capacidad de recuperación del metal, reduciendo su concentración a menos de 1 ppm y un bajo costo de inversión; para poder competir con otros métodos existentes.

De esta manera se plantean dos objetivos particulares:

- 1.- Utilizando un reactor de flujo cruzado que emplea como cátodo un electrodo de Carbón Vítreo Reticulado, el estudio se encamina a la caracterización del transporte de masa en un electrodo poroso con respecto a la hidrodinámica del electrolito. Todo esto aplicado al proceso de eliminación de metales pesados Cu(II) y Pb(II).
- 2.- Encontrar en que medio se pueden disolver las placas de plomo de baterías gastadas de automóvil, para que un trabajo posterior sea el reciclaje de baterías empleando el reactor de flujo cruzado.

## Capítulo 2.- Planteamiento experimental

### 2.1 *Parámetros que intervienen en la caracterización de la celda de flujo cruzado.*

La caracterización de un reactor electroquímico a través de los números adimensionales, requiere el conocimiento de varios tipos de parámetros:

a) Los fundamentales: Son aquéllos que se deben de conocer o determinar antes de cualquier estudio, por ejemplo:

**$n, F, v, A_e, \rho,$  y  $C$**

b) Los obtenidos experimentalmente: Son aquéllos que se conocen experimentalmente, teniendo como más importantes:

**$E_{cel}, i_L, q$  y  $C(t)$**

c) Los medibles.- Son aquéllos que dependen del diseño de la celda electroquímica y de las condiciones que requiere el experimento, ejemplo:

**$d_e, V_e, V_R, A, v, \omega$  y  $t$**

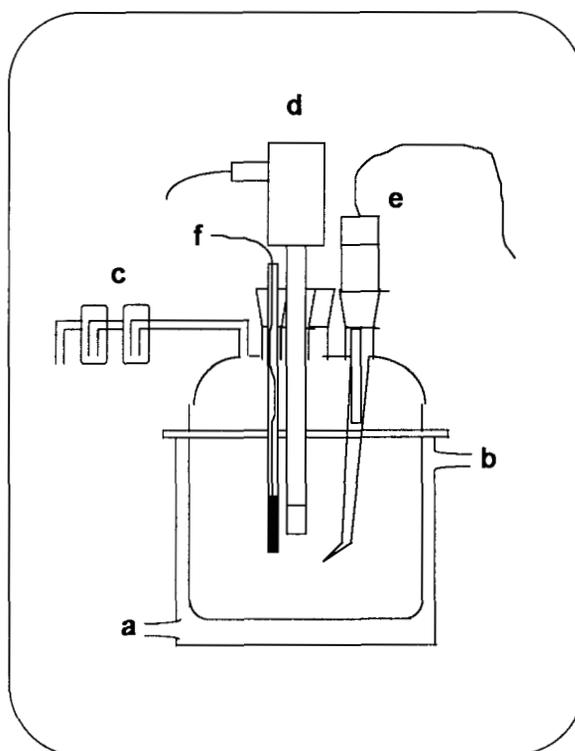
d) Los calculables.- Son aquéllos que se determinan a partir de los obtenidos experimentalmente, los cuales son:

**$D, K_m, Sh, Re, Sc, E_s, \rho^{n_{ST}},$  y  $\phi^e$**

Con la finalidad de determinar el coeficiente de difusión "**D**" de la especie electroactiva y al mismo tiempo conocer el rango de potencial catódico en el cual la reducción del ion metálico está controlada por el transporte de masa, se empleó la técnica de disco rotatorio, donde a partir de mediciones de  $i_L$  de curvas  $i$ - $E$  obtenidas a diferentes velocidades de rotación se calcula el coeficiente de difusión "**D**". La linearidad de la pendiente al graficar la  $i_L$  contra  $\omega^{1/2}$  nos demuestra si la reducción del ion metálico está controlada por el transporte de masa.

### 2.1.1 Celda para disco rotatorio.

Es una celda de vidrio con geometría cilíndrica de 6 cm. de diámetro y 4 cm. de altura, con una camisa externa de 1 cm. de espesor para mantener la celda a una temperatura constante. La tapa de la celda tiene una trampa de nitrógeno y cuatro entradas hembra donde una de ellas está ubicada al centro de la tapa, por donde se introduce el electrodo de carbón vítreo sólido, en las otras entradas hembra se introducen el electrodo de referencia, el electrodo auxiliar y la entrada de nitrógeno para desoxigenar la solución a estudiar. El diagrama esquemático de la celda se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1** Diagrama esquemático de la celda para disco rotatorio. a)Entrada de agua, b)Salida de agua, c)Trampa de nitrógeno, d)Electrodo de disco rotatorio, e)Electrodo de referencia y f)Electrodo auxiliar de grafito.

### 2.1.2 Metodología empleada en la celda de disco rotatorio.

La técnica de disco rotatorio para determinar el coeficiente de difusión "D" y conocer el rango de potencial catódico, donde la reducción de la especie electroactiva es controlada por el transporte de masa, se aplicó a los siguientes sistemas:

- 1.- Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2, ajustando el pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 2.- Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2, ajustando el pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- 3.- Pb(II) 6 ppm en  $\text{NaCl}$  0.5 M a pH 2, ajustando el pH con  $\text{HCl}$ .
- 4.- Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2, ajustando el pH con  $\text{HNO}_3$ .

Donde todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada. La metodología empleada para cada sistema fue la siguiente:

- 1).- Se pulió el electrodo de trabajo de carbón vítreo sólido, con alúmina de 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$  y después se puso en ultrasonido para limpiar el electrodo.
- 2).- Se instaló la celda para disco rotatorio (figura 2.1) empleando los siguientes electrodos:
  - a).- Electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado SSE, empleado en los sistemas en medio de  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Para el sistema en medio de  $\text{Cl}^-$ , se empleó el electrodo de calomel SCE.
  - b).- Electrodo auxiliar de grafito.
  - c).- Electrodo de trabajo de carbón vítreo sólido, con un área geométrica "A" de 0.07  $\text{cm}^2$ .
- 3).- Se obtuvieron curvas de polarización catódica a diferentes velocidades de rotación. De las curvas de polarización catódica se midió la  $i_L$  en cada velocidad de rotación y con ayuda de la ecuación de Levich se determinó el coeficiente de difusión "D".

## ***2.2 Descripción de los experimentos realizados para la caracterización del reactor.***

El reactor electroquímico de flujo cruzado con cátodo de CVR se diseñó y construyó en el laboratorio de electroquímica de la UAM-Iztapalapa. Con la finalidad de caracterizar este tipo de reactor, se hizo el estudio electroquímico del depósito de metales pesados de soluciones diluidas sobre el electrodo poroso de CVR.

### **2.2.1 Celda de flujo cruzado.**

Para la construcción de esta celda, primeramente se diseñaron sus dimensiones y se eligió el tipo de material para su construcción, (Figura 2.2).

1.- Se manufacturaron cuatro placas de acrílico de 12x32x1.2 cm., a dos de éstas se les hizo un canal de 5 x 22 cm (B<sup>1</sup>). para la recirculación del electrolito, a las otras dos placas se les hizo una cavidad para colocar los electrodos de trabajo y auxiliar (B).

2 Se cortaron cuatro placas de silicón de 12x32x0.3 cm (E). para ser usadas como empaque entre las placas de acrílico.

3.- Se cortó una placa de Plomo de 5x5 cm. para ser usada como electrodo auxiliar.

4.- Se cortó una placa de acero inoxidable de 5x5 cm. la cual sirve como conductora de corriente, sobre esta placa se pegó el electrodo de trabajo, en el centro de la cara opuesta a la seleccionada para el electrodo de trabajo se soldó un tornillo de acero inoxidable para el paso de corriente.

Teniendo las piezas que forman la celda electroquímica de flujo cruzado, se procedió al armado de ella:

1.- Se pegó una placa de carbón vítreo reticulado CVR de 5x5x1.2 cm. sobre la placa de acero inoxidable con el pegamento Leit-C, la cual debe dejarse de uno a tres días para que el CVR se adhiera bien a la placa de acero. Para los experimentos con electrodo plano en lugar del CVR se pegó la placa de carbón vítreo sólido y para los experimentos con fieltro se pegó 1 gr. de éste en la placa de acero.

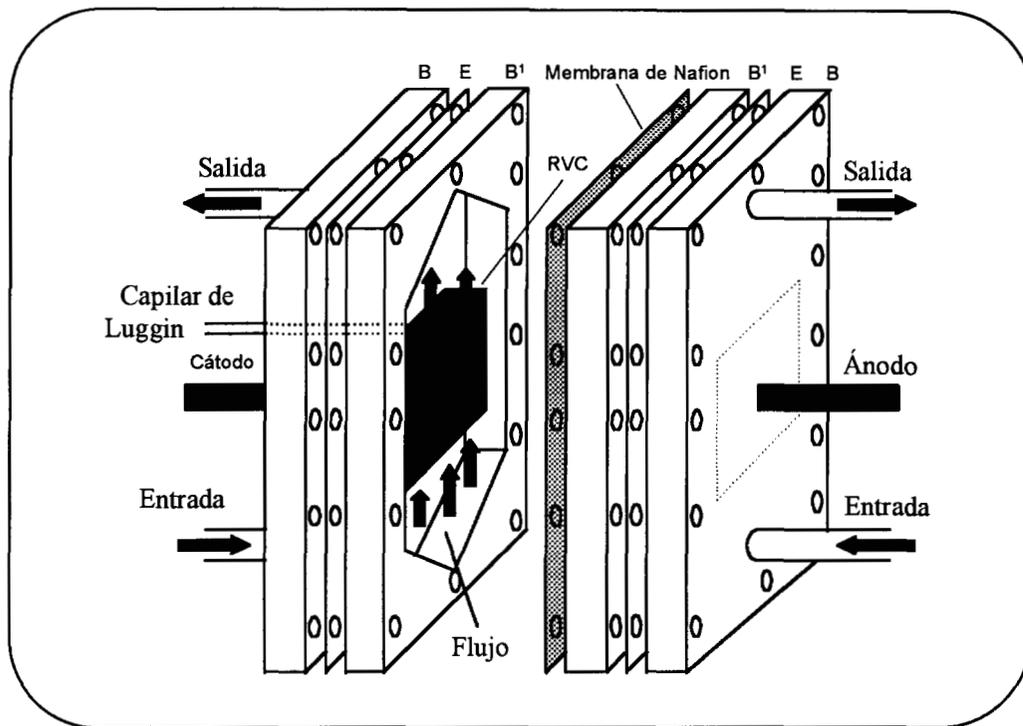
2.- Mientras se deja pegar el CVR en la placa de acero, es recomendable tener la membrana catiónica en agua desionizada con poco ácido nítrico para que se vaya limpiando y al momento de usarla esté libre de impurezas.

3.- Se elaboró un capilar de Luggin con un tubo de plástico de 2 mm. de diámetro y en uno de sus extremos se adherió el cuerpo de una jeringa donde se colocó el electrodo de referencia.

4.- Después de que el electrodo de CVR está bien pegado en la placa de acero, se introdujo el tubo del capilar de Luggin a través de la placa de acero inoxidable y del CVR.

5.- El electrodo de CVR pegado a la placa de acero se colocó en la cavidad hecha al centro de una de las placas de acrílico de 12x32x1.2 cm. y en la otra placa de acrílico de las mismas dimensiones se colocó la placa de plomo.

6.- Finalmente se atornillaron las cuatro placas en el orden siguiente: placa de acrílico con el CVR, empaque de silicón, placa de acrílico de 1.2 cm. de ancho con un canal de 5x22 cm., empaque de silicón, membrana catiónica de nafión, empaque de silicón, placa de acrílico de 1.2 cm. de ancho con canal de 5x22 cm., empaque de silicón y placa de acrílico con la placa de plomo. La figura esquemática de la celda de flujo cruzado se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.2** Diagrama esquemático de la celda de flujo cruzado. Vista detallada de la celda con las entradas y salidas del catolito y anolito, así como el ánodo, cátodo y el capilar de Luggin. B= Bloque de acrílico, E= empaque de silicón, RVC= electrodo de carbón vítreo reticulado.

Para el funcionamiento de esta celda de flujo cruzado, se requiere de un sistema hidráulico para mantener en recirculación constante y a diferentes velocidades de flujo las soluciones a estudiar. El electrolito con el ion metálico se recirculó por la sección catódica de la celda electroquímica a través de electrodo de CVR y el electrolito soporte por la sección anódica.

El **sistema hidráulico** (Figura 2.3) se diseñó en el laboratorio, donde se eligió el material y equipo a usar para su construcción.

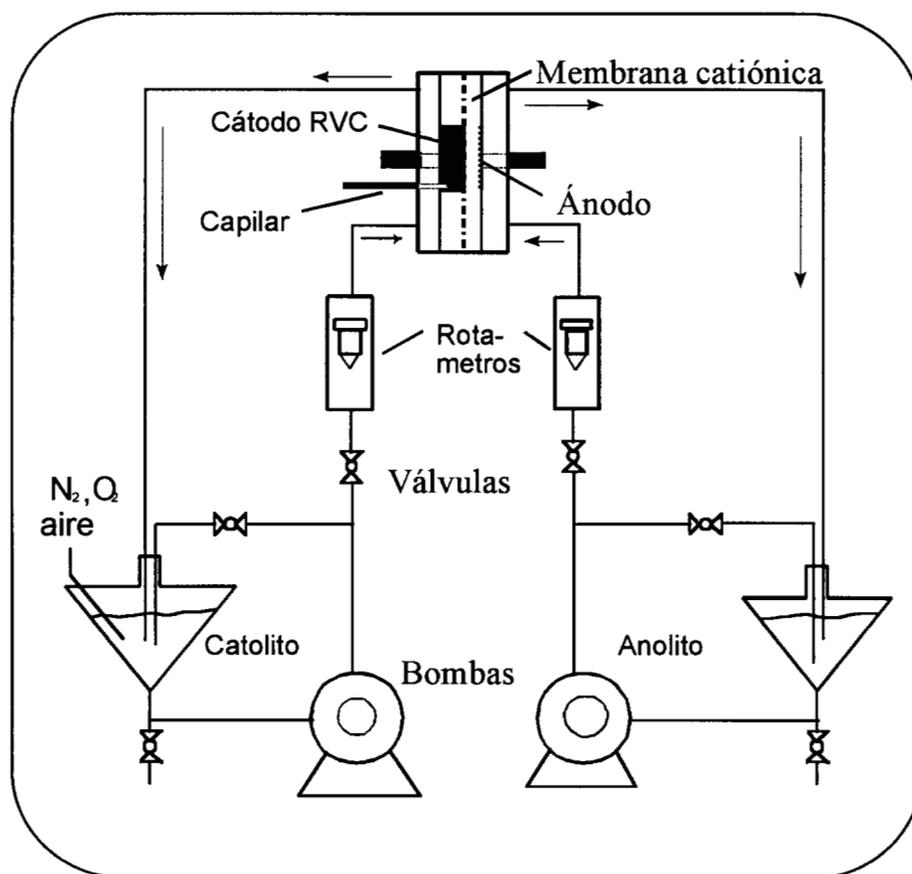
- 1.- Se usaron dos bombas magnéticas, una de 1/15 hp, 0.9/0.4 Amp, modelo MDX-MT-3 rango de flujo 8.5 gpm a 1 ft marca March MFG y otra de 1/25 hp, 0.6 Amp. modelo TE-MDX-MT-3 rango de flujo 7.5 gpm a 1 ft marca Baldor.

2.- Se fabricaron dos contenedores de vidrio para el almacenamiento y recirculación del electrolito soporte, usando dos matraces erlenmeyer de 2 lts cada uno, y los accesorios necesarios.

3.- Se usaron dos medidores de flujo de alta resolución, uno de 0.5 a 5 gpm de 1/2" y otro de 0.1 a 1 gpm de 1/2".

4.- Se usó manguera marca MasterFlex modelo C-Flex 6424-16 de 1/2" y tubería de PVC junto con cuatro válvulas de bola de PVC de 1/2"

Con el material mencionado se procedió al armado y montaje del sistema hidráulico con la celda electroquímica de flujo cruzado. El diagrama esquemático se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3** Diagrama esquemático del circuito hidráulico.

Experimentalmente hay dos formas para determinar el coeficiente de transporte de masa  $K_m$  asociado con el área específica del electrodo y posteriormente caracterizar el reactor electroquímico de flujo cruzado con cátodo de carbón vítreo reticulado.

1.- Determinación del producto de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ , mediante mediciones de  $i_L$  a diferentes velocidades de flujo de acuerdo con la ecuación 1.2

$$i_L = nFK_m A_e cV_e$$

2.- Monitoreando la disminución de la concentración de la especie electroactiva con el tiempo, durante una electrólisis de acuerdo al modelo de un reactor Batch. para este caso, la relación de cambio del reactante con respecto al tiempo, está descrita por la ecuación AB.19

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \exp\left(\frac{-K_m A_e V_e t}{V_R}\right)$$

Donde  $V_R$  es el volumen del electrolito o del reactor. Las muestras del electrolito tomadas a diferentes espacios de tiempo durante la electrólisis para conocer el decaimiento de la concentración  $C(t)$  fueron tomadas del contenedor.

Después de tener el coeficiente de transporte de masa por cualquiera de las dos formas, estos se correlacionan a través de los números adimensionales Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) de acuerdo a la ecuación 1.6

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33}$$

El decaimiento de la concentración del ion metálico en la solución con respecto al tiempo se determinó por absorción atómica. El procedimiento empleado en la absorción atómica se describe en el anexo D. Además durante la electrólisis se midió el potencial de la celda  $E_{cel}$  para determinar la energía consumida  $E_s$  en kWh/mol o kWh/m<sup>3</sup> y con la carga  $q$  se determinó la eficiencia de la corriente  $\phi^e$  durante la electrólisis.

## 2.2 2 Desarrollo experimental en la celda de flujo cruzado.

El primer objetivo a alcanzar en este trabajo es el de caracterizar la celda de flujo cruzado, primeramente se hizo la caracterización con Cu(II):

1.- Finalizada la técnica de disco rotatorio se procedió al estudio de la solución en la celda de flujo cruzado con la finalidad de conocer el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  a diferentes velocidades de flujo y así poder caracterizar la celda. Estos experimentos se realizaron con electrodo plano, fieltro y CVR a diferentes número de poros por pulgada 10, 30, 45 60 y 100 ppp.

2.- Para la celda de flujo cruzado se prepararon 2 lt de solución ( $V_R$ ) de Cu(II) 1 mM en  $Na_2SO_4$  0.5M a pH=2 y 2 lt del electrolito soporte  $Na_2SO_4$  0.5M a pH=2 con agua desionizada, el ajuste del pH se hizo con  $H_2SO_4$ .

3.- La solución con Cu(II) se colocó en el contenedor correspondiente al catolito y la solución sin Cu(II) electrolito soporte se colocó en el contenedor correspondiente al anolito. El catolito fue primeramente burbujeado con  $N_2$  durante 10 minutos antes de iniciar el experimento.

4.- Después de que el catolito fue burbujeado con  $N_2$ , se puso en operación el sistema hidráulico manteniendo en 9 lt/min la velocidad de flujo del anolito durante todas las pruebas.

5.- La técnica empleada en el estudio del transporte de masa hacia un electrodo poroso fue la obtención de curvas de polarización catódica, debido a que esta técnica nos ayuda para:

- a) Conocer el rango de potencial catódico en el cual la reacción es controlada por el transporte de masa.
- b) Conocer la corriente límite.
- c) Ver si el depósito del metal Cu(II) o Pb(II) ocurre en una o dos etapas.
- d) Saber si a un mismo potencial podemos recuperar un ion metálico que se encuentre en diferentes medios.
- e) Determinar si la porosidad de los electrodos influye en la forma de las curvas de polarización

6.- Con la técnica mencionada en el punto anterior, se obtuvieron curvas de polarización catódica a diferentes velocidades de flujo del catolito, la cual se fue variando de 2 a 9 lt/min obteniéndose curvas de polarización catódica a 2, 3, 4.5, 6, y 9 lt/min.

7.- Teniendo las curvas de polarización catódica, se realizó una electrólisis al potencial de corriente límite más conveniente durante 1 hr o 1 1/2 hr, tomando muestras del contenedor del catolito a diferentes espacios de tiempo.

8.- Durante la electrólisis también se midió el potencial de la celda  $E_{\text{cel}}$  con un milivoltímetro de alta impedancia, y la carga  $q$  requerida para electrolizar las moles de ion metálico a los mismos intervalos de tiempo a los cuales se tomaron las muestras del contenedor del catolito

9.- A las muestras tomadas durante la electrólisis se les determinó la concentración del metal, mediante absorción atómica. Esta se describe en el anexo D.

10.- El equipo y los reactivos usados en los experimentos se describen en el anexo C.

Una vez caracterizada la celda electroquímica de flujo cruzado con Cu(II) en  $\text{SO}_4^{=}$ , se procedió a realizar los experimentos con Pb(II) en tres diferentes medios  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ , y  $\text{Cl}^-$  siguiendo la misma metodología empleada con Cu(II).

Para Pb(II) en  $\text{NO}_3^-$  el catolito fue Pb(II) 1 mM en  $\text{NaNO}_3$  0.5M a pH=2 y el anolito o electrolito soporte  $\text{NaNO}_3$  0.5M a pH=2, el ajuste del pH se hizo con  $\text{HNO}_3$ . En este estudio se trabajó con electrodo plano, fieltro y CVR de 10, 45 y 100 ppp y como electrodo de referencia se usó el electrodo de sulfato mercurioso saturado (SSE).

Para Pb(II) en  $\text{SO}_4^{=}$  el catolito fue Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M a pH=2 y el electrolito soporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M a pH=2, el ajuste del pH se hizo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En este estudio se trabajó únicamente con CVR de 10, 45 y 100 ppp y como electrodo de referencia se usó el electrodo de sulfato mercurioso saturado.

Para Pb(II) en Cl<sup>-</sup> el catolito fue Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5M a pH=2 y el electrolito soporte NaCl 0.5M a pH=2, el ajuste del pH se hizo con HCl. En este estudio se trabajó únicamente con CVR de 10, 45 y 100 ppp y como electrodo de referencia se usó el electrodo de calomel saturado (SCE).

Las soluciones estándar para las determinaciones en absorción atómica se hicieron con el electrolito soporte correspondiente para cada medio y con la solución estándar para absorción atómica de Pb(II).



## Capítulo 3.- Estudio del sistema Cu(II) en SO<sub>4</sub><sup>=</sup>

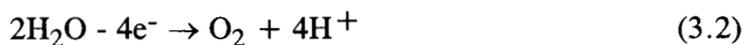
### 3.1 Introducción.

Al diseñar un reactor electroquímico para la recuperación de metales pesados, es conveniente caracterizarlo con una reacción de la que se conozca bien su comportamiento electroquímico. Esto facilita el estudio del transporte de masa dentro del reactor y permite que su caracterización pueda compararse con otros reactores electroquímicos.

La reducción de Cu(II) en un medio de sulfatos a pH ácido, es el sistema más común para el estudio del transporte de masa y caracterización de celdas electroquímicas con electrodos porosos. El Cu(II) tiene la ventaja de ser un catión no complejo en soluciones ácidas. La reacción de reducción de Cu(II) en la región de corriente límite  $i_L$  está controlada por el transporte de masa y es seguida por la evolución de H<sub>2</sub> a potenciales más catódicos.



La solución de Cu(II) en sulfatos fue desoxigenada para asegurar que la reducción de O<sub>2</sub> no interfiriera durante la reducción de Cu(II) en el electrodo de CVR. El anolito o electrolito soporte sin la especie electroactiva no fue desoxigenado debido a que la reacción anódica es la evolución de O<sub>2</sub> sobre el electrodo de Pb-Sb en 0.5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

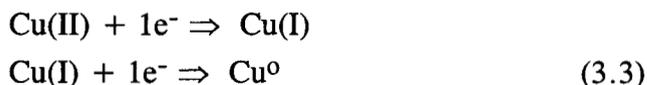


Durante la electrólisis de un ion metálico, el depósito cambia las características de la superficie del electrodo. En electrodos de CVR el depósito podría aumentar la aspereza de la superficie de carbón, cambiando así el valor del coeficiente de transferencia de masa. En nuestro caso, la reducción de Cu(II) es primeramente sobre carbón y después sobre el depósito reciente de Cu<sup>0</sup>.

Las mediciones de corriente límite para Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M a pH=2, fueron utilizadas para calcular el coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  y así caracterizar la celda. Como se indicó en la metodología experimental, las curvas de polarización catódica se obtuvieron a diferentes velocidades de flujo con electrodos de CVR de 10, 30, 45, 60 y 100 ppp, electrodo plano y fieltro de grafito. Durante las electrólisis a potencial constante en la región controlada por el transporte de masa, se tomaron muestras cada 3 o 5 min. para conocer el decaimiento de la concentración con respecto al tiempo.

### 3.2 Disco rotatorio.

La técnica de disco rotatorio se utilizó por un lado, para conocer el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y por otro, el rango de potencial catódico donde la reducción de  $\text{Cu(II)} \Rightarrow \text{Cu}^0$  está controlada por el transporte de masa. Diversos investigadores han demostrado que la reducción de Cu(II) en medio ácido de sulfatos, se lleva a cabo en dos etapas: [45,46]



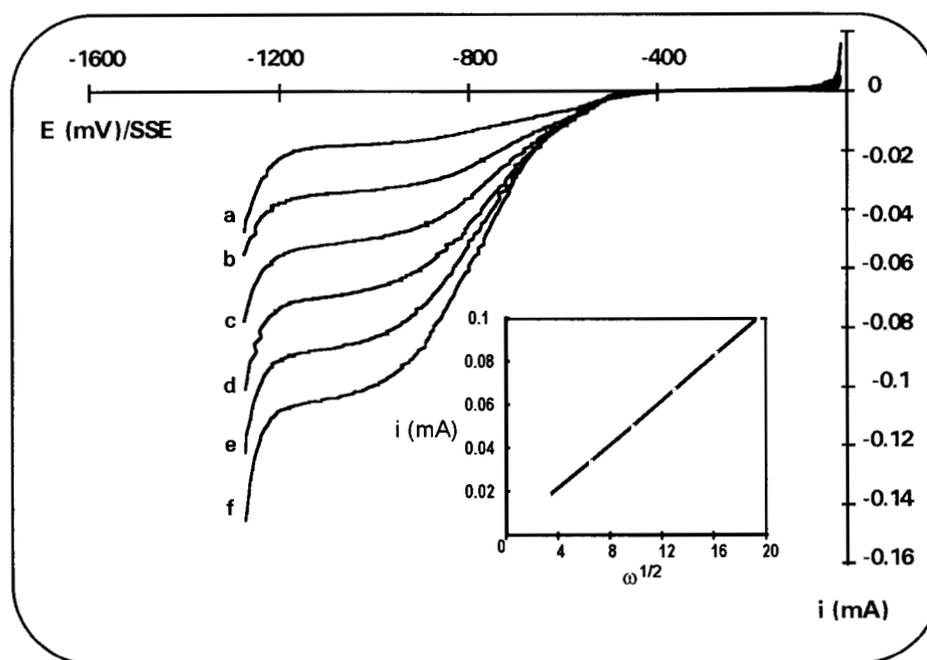
Donde la primera reducción es un proceso lento. Sin embargo la figura 3.1 nos muestra que el depósito de Cu(II) ocurre en un solo paso (entre -0.9 y -1.2 V/SSE); esto es debido a que el Cu(I) dismuta y para poder observar la reducción a Cu(I) necesitamos tiempos ventana muy pequeños. En la figura 3.1 también observamos que a potenciales mayores de -1.2 V/SSE se presenta la evolución de  $\text{H}_2$ . La corriente aumenta proporcionalmente con la velocidad de rotación del electrodo entre 400-3600 r.p.m., observándose regiones bien definidas de corriente límite. La linealidad de la pendiente en la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$  mostrada en de la figura 3.1 nos confirma que la reducción de Cu(II) es controlada por el transporte de masa. La corriente límite  $i_L$  fue medida a -1.0 V/(SSE) para cada velocidad de rotación. Empleando la ecuación de Levich:

$$i_L = -0.62 n A F v^{-1/6} D^{2/3} c \omega^{1/2} \quad (3.4)$$

donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $1.172 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y  $A$  el área geométrica del electrodo ( $0.07 \text{ cm}^2$ ), podemos conocer el coeficiente de difusión  $D$  del Cu(II) con la ayuda de la pendiente de la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$ , encontrándose el valor de la pendiente con un coeficiente de correlación de 0.99. El coeficiente de difusión del Cu(II) fue de  $4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , el cual está dentro del intervalo de los valores reportados en la literatura (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Coeficientes de difusión del Cu(II) en soluciones acuosas de sulfato.

[Cu(II)]*10 <sup>3</sup> M	Medio	D (10 <sup>10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Referencia
10	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2	4.9	[10]
1	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2	4.8	[10]
11	0.7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.8	[47]
40	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.0	[48]
1	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 2	4.7	Este trabajo



**Figura 3.1** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de Cu(II)  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  en sulfato de sodio  $0.5 \text{ M}$  a pH 2, sin oxígeno, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de  $A = 0.07 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades de rotación a)100 r.p.m., b)400 r.p.m., c)900 r.p.m., d)1600 r.p.m., e)2500 r.p.m. y f)3600 r.p.m. Velocidad de barrido de potencial  $5 \text{ mV/s}$ .  $T = 25^\circ \text{ C}$ . Se muestra también la gráfica de  $i_L - \omega^{1/2}$ .

### 3.3 Celda de flujo cruzado.

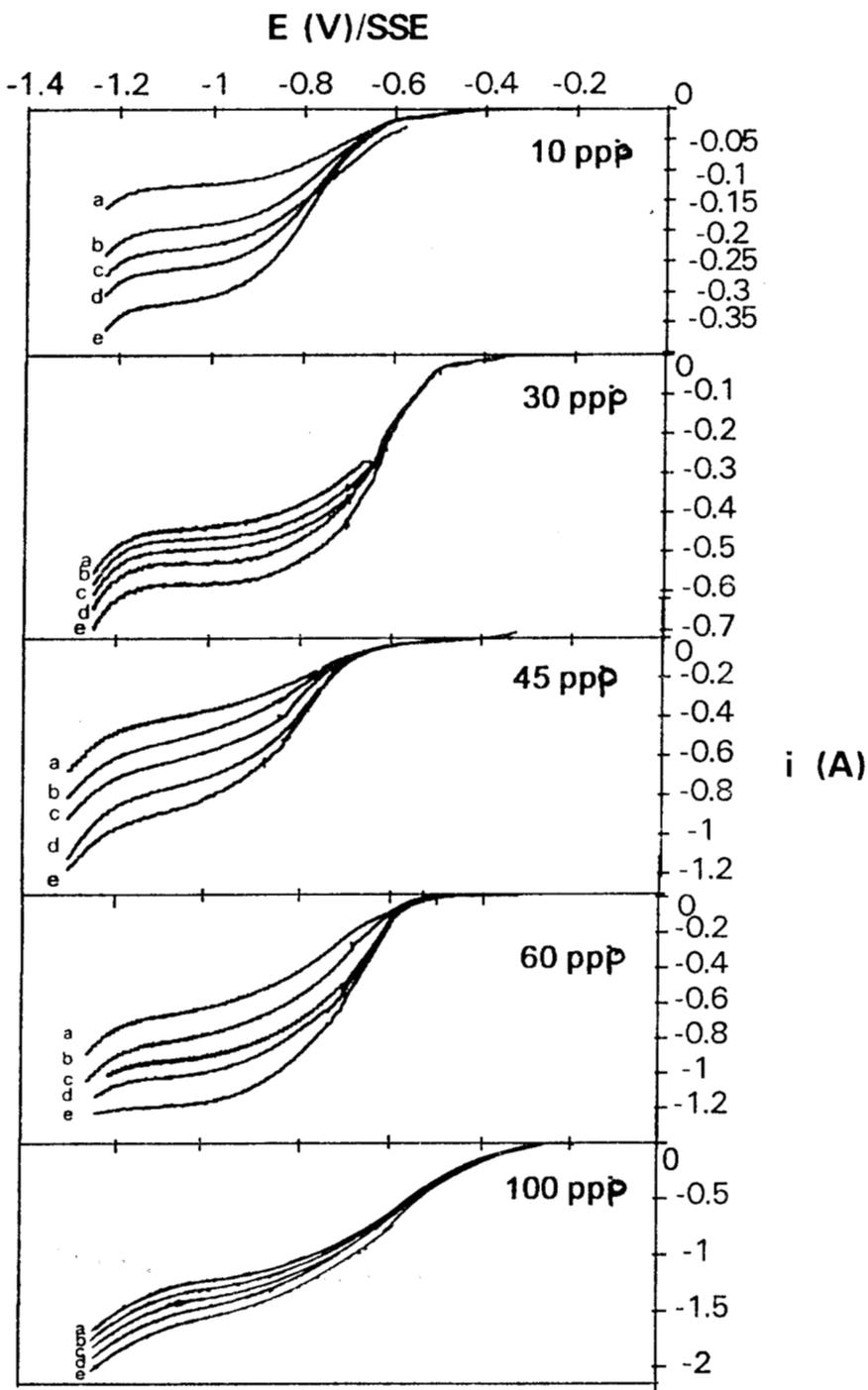
Como se mencionó en el capítulo 2, los experimentos realizados en la celda de flujo cruzado, nos permitirán conocer el producto  $K_m A_e$  por dos diferentes caminos:

- a) Por mediciones de corriente límite, en función de la velocidad de flujo del electrolito.
- b) Por medio de una electrólisis para conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva.

#### 3.3.1 $K_m A_e$ por mediciones de corriente límite $i_L$ .

Los experimentos de la reducción de Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M pH 2 se llevaron a cabo en la celda de flujo cruzado a  $25^\circ\text{C}$ , usando electrodos de CVR de 10, 30, 45, 60 y 100 ppp, electrodo plano y fieltro.

La figura 3.2 muestra las curvas  $i$ - $E$  para la reducción de Cu(II) utilizando electrodos de diferente número de poros por pulgada. A su vez, para cada electrodo se muestran las curvas  $i$ - $E$  a diferentes velocidades de flujo, empleando un volumen de electrodo  $V_e = 30 \text{ cm}^3$  y un volumen del catolito  $V_R = 2 \text{ lt}$ . Se puede observar que en las curvas  $i$ - $E$ , la corriente aumenta con la velocidad de flujo y que las regiones de corriente límite están bien definidas. La región de corriente límite se encontró entre  $-0.9$  y  $-1.2$  V/SSE mostrándose una pendiente mayor al aumentar el número de ppp del electrodo. Esto es particularmente notorio para el electrodo de 100 ppp, donde la pendiente aumenta de 0 a 0.25 y podría ser debido que al aumentar el número de poros por pulgada e irse depositando el metal, el diámetro de poro disminuye tanto que la capa de difusión de Nernst sobre el perímetro del poro llega a colapsarse y la reducción de Cu(II) llega a estar en regimen difusional no estacionario. Únicamente se logra observar en la figura 3.2b una pequeña onda, la cual confirma que la reducción de Cu(II) se lleva a cabo en dos etapas en medio ácido de sulfatos.



**Figura 3.2** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a pH 2 a diferentes velocidades lineales de flujo  $v$ : a) 0.05 m/s, b) 0.083 m/s, c) 0.125 m/s, d) 0.166 m/s y e) 0.25 m/s en electrodos de CVR de 10, 30, 45, 60 y 100 ppp. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

De la ecuación  $i_L = nFK_m A_e c V_e$  (ec. 1.2) se determinó el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ :

$$K_m A_e = \frac{i_L}{nFcV_e} \quad (3.5)$$

Donde el valor de la corriente límite  $i_L$  fue medido a un potencial de -1.14 V/(SSE) para cada velocidad de flujo y electrodo con diferente número de poros por pulgada. Este valor de potencial, para calcular la corriente límite, se escogió debido a que:

- a) Es la región en donde la reducción de Cu(II) es controlada por el transporte de masa de acuerdo a los experimentos con disco rotatorio.
- b) Está separada de la región de control mixto y de la evolución de hidrógeno.

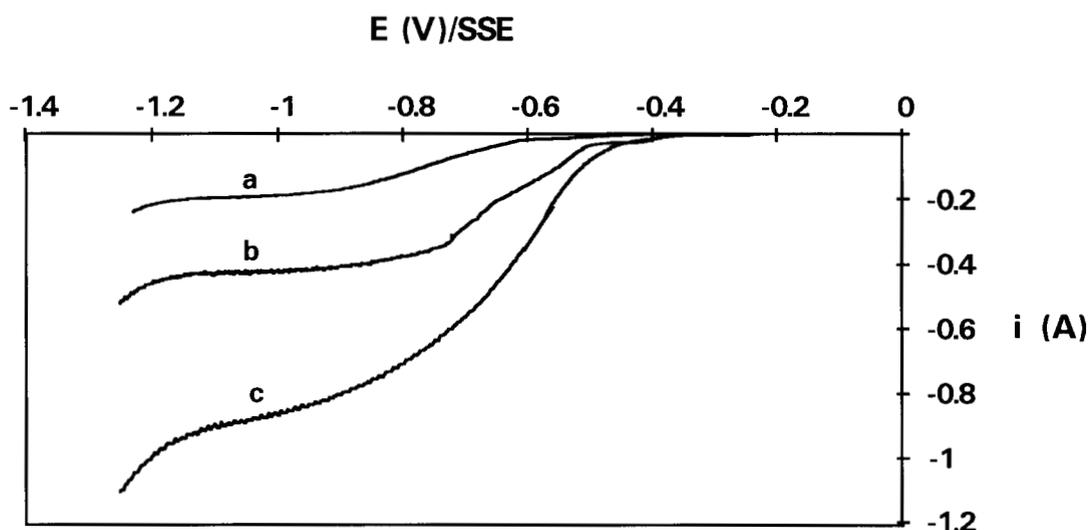
El área específica del electrodo  $A_e$  de un electrodo de CVR utilizada para conocer el coeficiente de transporte de masa  $K_m$  a partir del producto  $K_m A_e$  es tomada de la tabla 1.6

La tabla 3.2 muestra el coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  y el producto  $K_m A_e$  en los electrodos de CVR de diferente número de poros por pulgada, donde observamos que el producto  $K_m A_e$  incrementa con el número de ppp. De igual forma se incrementa el coeficiente de transporte de masa  $K_m$ , excepto para el electrodo de 100 ppp que tiene un  $K_m$  menor que el electrodo de 45 ppp. Lo anterior confirma que en un electrodo de 100 ppp, la reducción de Cu(II) llega a estar en régimen difusional no estacionario, debido a que el incremento del número de poros por pulgada y con el depósito del metal conlleva una disminución del tamaño de poro, ocasionando una superposición de las capas de difusión. Además de que una disminución del tamaño del poro provoca un aumento a la resistencia del flujo del fluido.

**Tabla 3.2** Coeficiente de transferencia de masa  $K_m$  y el producto  $K_m A_e$  ( $\nu = 0.083$  m/s,  $Re = 1485$ ) con diferente número de poros por pulgada. La corriente límite fue leída a  $E = -1.14$  V/(SSE).

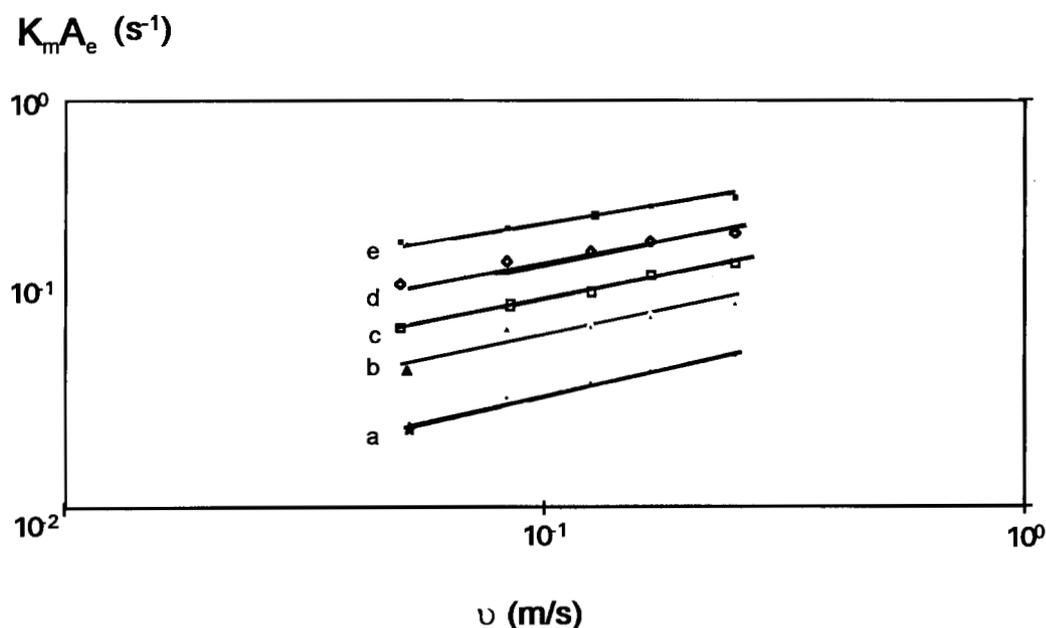
ppp del CVR	$i_L$ (A)	$K_m A_e$ ( $s^{-1}$ )	$K_m \times 10^5$ (m/s)
10	-0.20	0.0345	2.657
30	-0.43	0.0753	3.137
45	-0.64	0.1145	4.089
60	-0.927	0.1601	5.003
100	-1.36	0.2348	3.500

En la figura 3.3 podemos observar que en un electrodo de 10 ppp se necesita aplicar un mayor potencial para vencer la resistencia del electrodo (interface conductor electrónico-solución), indicando que un electrodo de 10 ppp presenta más resistencia que uno de 100 ppp. También podemos observar que la corriente límite aumenta con el número de poros por pulgada del CVR a la misma velocidad de flujo debido al incremento del área específica del electrodo.



**Figura 3.3** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $Cu(II)$   $1 \times 10^{-3}$  M en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2, a una velocidad de flujo  $\nu = 0.083$  m/s para tres diferentes número de poros por pulgada: a)10 ppp, b)30 ppp y c)60 ppp. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.

La gráfica log-log de  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo para los electrodos de CVR de diferente número de poros por pulgada nos confirma la relación entre el producto  $K_m A_e$ , la velocidad lineal de flujo y el número de poros por pulgada del electrodo (figura 3.4). La relación del término  $K_m A_e$  con la velocidad lineal de flujo se determinó con la ayuda de la pendiente de las líneas en la figura 3.4 y a partir de la ecuación  $K_m A_e = a' v^b$  (ec. 1.8).



**Figura 3.4** Gráfica log-log del producto  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para electrodos de CVR de diferente número de poros por pulgada: a)10 ppp, b)30 ppp, c)45 ppp, d)60 ppp, y e)100 ppp. Para el sistema Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2. La corriente límite  $i_L$  fue leída a un potencial  $E$  de -1.14 V/SSE.

La relación existente entre el producto  $K_m A_e$  y la velocidad lineal de flujo  $v$  (m/s) se muestra en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Relación entre el coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  y la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo de CVR.

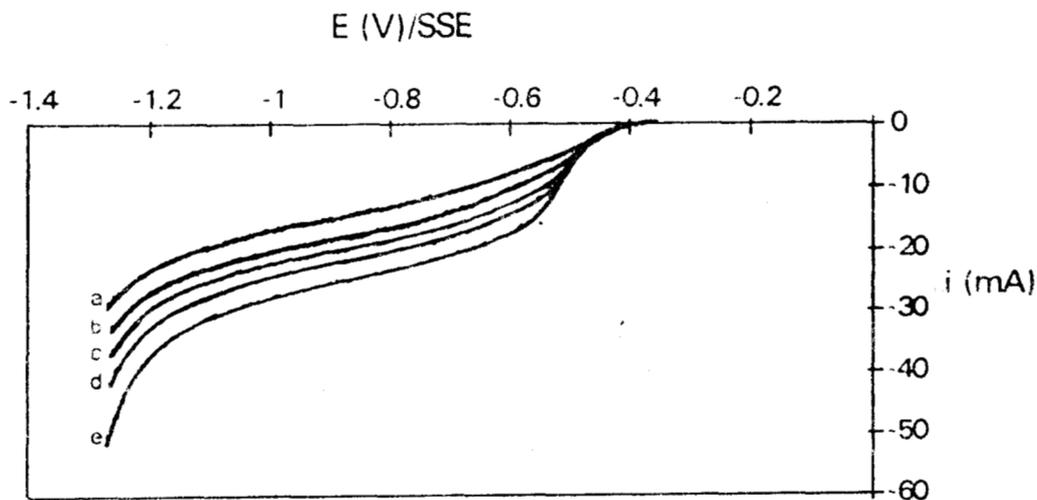
CVR (ppp)	$K_m A_e = a v^b$ (En este trabajo)	$K_m A_e = a v^b$ (Literatura 49)
10	$0.12v^{0.55}$	$0.12v^{0.49}$
30	$0.14v^{0.28}$	-
45	$0.30v^{0.46}$	$0.16v^{0.46}$
60	$0.31v^{0.30}$	$0.27v^{0.45}$
100	$0.35v^{0.2}$	$0.88v^{0.54}$

En la tabla 3.3 observamos que la constante **a** aumenta con el número de poros por pulgada del electrodo de CVR y comparados con los de la literatura [49], se encuentra una similitud, excepto para un electrodo de 100 ppp cuyo valor obtenido en este trabajo es mucho menor que el reportado en la literatura [49].

La constante **b** nos indica el tipo de flujo que se manejó y en este caso observamos un flujo turbulento para un electrodo de 10 ppp y de flujo laminar para las demás porosidades, ya que para flujo laminar  $0.3 < b < 0.5$  y para flujo turbulento  $0.45 < b < 0.8$ . Es importante mencionar que no existe una justificación clara para el valor del exponente **b**, puesto que no es posible establecer que la velocidad lineal dentro del canal es la misma a través de los poros.

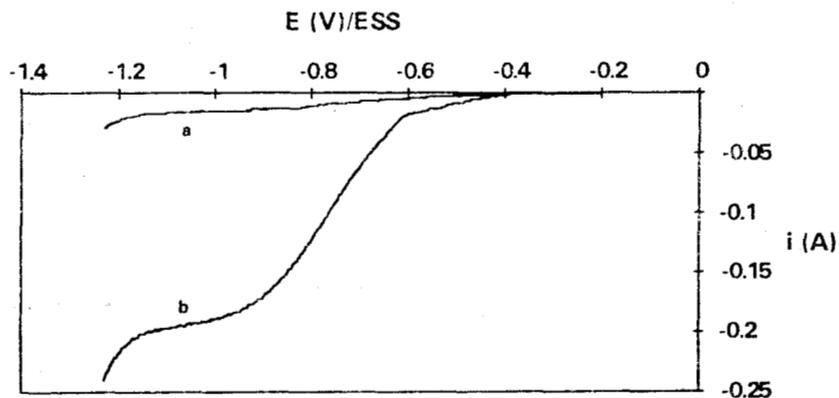
### ***Electrodo plano.***

La figura 3.5 nos muestra las curvas *i*-*E* obtenidas para la reducción del sistema Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a pH 2, empleando un electrodo plano de carbón vítreo sólido con una área geométrica  $A = 25 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades lineales de flujo. Donde observamos que la reducción controlada por transporte de masa inicia desde -0.8 V/SSE y en un electrodo de CVR desde -0.9 V/SSE, mostrando que en un electrodo plano hay menos resistencia.



**Figura 3.5** Curvas  $i$ - $E$  obtenidas para la reducción de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a  $\text{pH } 2$  con un electrodo plano de carbón vítreo sólido de área geométrica  $A = 25 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades lineales de flujo  $v$ : a)  $0.05 \text{ m/s}$ , b)  $0.083 \text{ m/s}$ , c)  $0.125 \text{ m/s}$ , d)  $0.166 \text{ m/s}$  y e)  $0.25 \text{ m/s}$ . Velocidad de barrido de potencial de  $5 \text{ mV/s}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

La figura 3.6 nos muestra la diferencia de corriente límite  $i_L$  que existe entre un electrodo plano y un electrodo de CVR de 10 ppp, donde observamos que para un electrodo plano la corriente límite es aproximadamente 10 veces menor que la obtenida en un electrodo de 10 ppp a una velocidad lineal de flujo  $v$  de  $0.083 \text{ m/s}$ . Esto muestra la ventaja de los electrodos tridimensionales con respecto a los electrodos planos usando el mismo espacio de la celda electroquímica, cuando se trata de eliminar iones metálicos.



**Figura 3.6** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a  $\text{pH } 2$  en dos tipos de electrodos: a) Electrodo plano de carbón vítreo sólido con una área geométrica  $A = 25 \text{ cm}^2$  y b) Electrodo de CVR de 10 ppp. A una velocidad lineal de flujo  $v$  de  $0.083 \text{ m/s}$ . Velocidad de barrido de potencial  $5 \text{ mV/s}$

El coeficiente de transporte de masa asociado con el área del electrodo  $K_m A$  se calculó empleando la ecuación 1.1, aclarando que para un electrodo plano se utiliza área geométrica  $A$  del electrodo. Los valores del producto  $K_m A$  obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4** Coeficientes de transferencia de masa para el sistema Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2 a diferentes velocidades lineales de flujo  $v$  para un electrodo plano de carbón vítreo sólido ( $A = 25 \text{ cm}^2$ ).

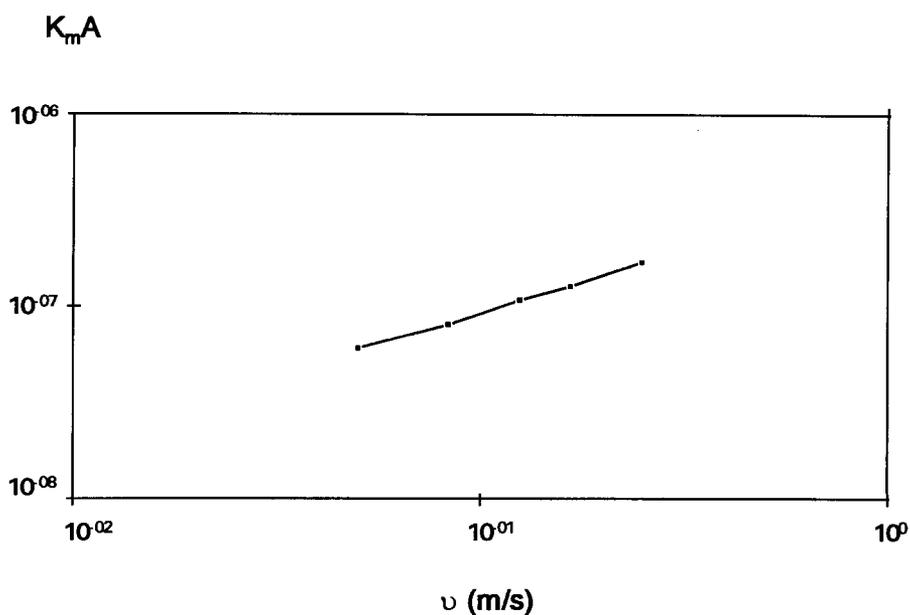
$v$ (m/s)	$K_m A$ ( $10^8 \text{ m}^3/\text{s}$ )
0.05	6.09
0.083	8.09
0.125	10.9
0.166	12.8
0.25	17.1

Donde podemos observar que el coeficiente de transferencia de masa aumenta con la velocidad lineal de flujo, por lo tanto, la eficiencia en el depósito de Cu(II) se ve favorecida con el aumento de la velocidad del electrolito.

La figura 3.7 nos muestra el comportamiento del coeficiente de transferencia de masa asociado con el área geométrica del electrodo  $K_m A$  en función de la velocidad lineal de flujo  $v$ . La relación encontrada para un electrodo plano es:

$$K_m A = 4.11 \cdot 10^{-07} v^{0.64} \quad (3.6)$$

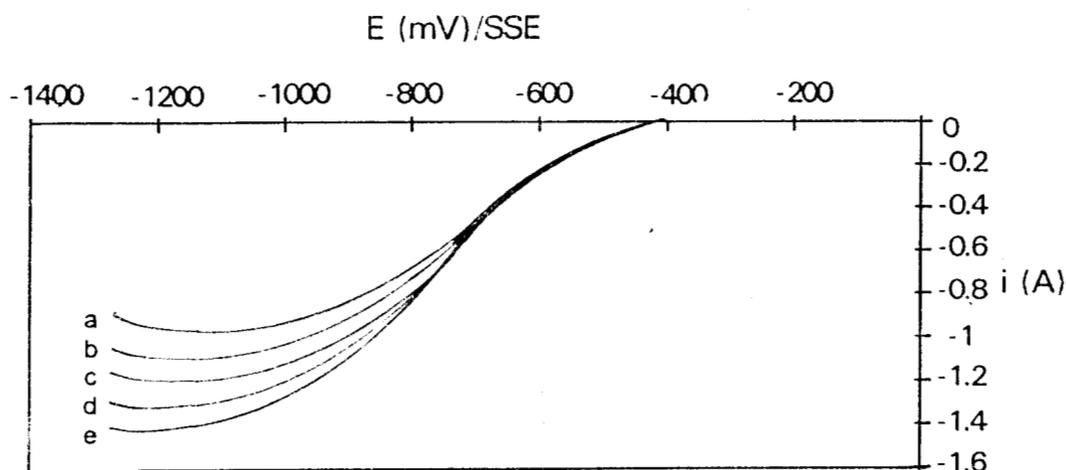
Donde el valor de  $b$  nos indica un régimen de flujo turbulento y el valor de  $a'$  es demasiado pequeño debido a que el área activa del electrodo por unidad de volumen de reactor es 80 veces más pequeña comparada con la de un electrodo de CVR de 100 ppp. Calculando los  $Re$  de un canal de flujo, se encuentra que están entre 1500 y 4500, lo que permite confirmar que el valor de  $b$  representa el régimen de flujo en el reactor de flujo cruzado, ya que un electrodo plano no presenta resistencia al paso de flujo.



**Figura 3.7** Gráfica log-log del producto  $K_m A$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo plano de carbón vítreo sólido de área  $A = 25 \text{ cm}^2$ , para el sistema  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a pH 2. La corriente límite  $i_L$  fue leída a un potencial  $E$  de  $-1.14 \text{ V/SSE}$  de la figura 3.5.

### *Electrodo de fieltro.*

La figura 3.8 nos muestra las curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a pH 2 en un electrodo de fieltro de grafito a diferentes velocidades lineales de flujo  $v$ . Empleando una masa de grafito  $W_f$  de 1.2085 gr. En esta figura podemos observar que el sistema de  $\text{Cu(II)}$  en sulfatos es controlado por el transporte de masa entre  $-1$  y  $-1.2 \text{ V/SSE}$ , presentando problemas de caída óhmica.



**Figura 3.8** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  a pH 2 a diferentes velocidades lineales de flujo  $v$ : a)  $0.05 \text{ m/s}$ , b)  $0.083 \text{ m/s}$ , c)  $0.125 \text{ m/s}$ , d)  $0.166 \text{ m/s}$  y e)  $0.25 \text{ m/s}$  en un electrodo de fieltro de grafito,  $W_f = 1.2085 \text{ gr}$ . Velocidad de barrido de potencial  $5 \text{ mV/s}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Uno de los principales problemas cuando se emplea un electrodo de fieltro es que hay una destrucción de las capas de difusión de Nernst, debido al arreglo de las fibras de grafito, el cual no es uniforme, lo que hace que la reducción del ion metálico esté en régimen difusional no estacionario.

Para conocer el producto  $K_m A_e$  hacia un electrodo de fieltro de grafito, necesitamos conocer sus características, las que son similares a las de un fieltro con denominación comercial RVG 4000. Las cuales se muestran en la tabla 3.5

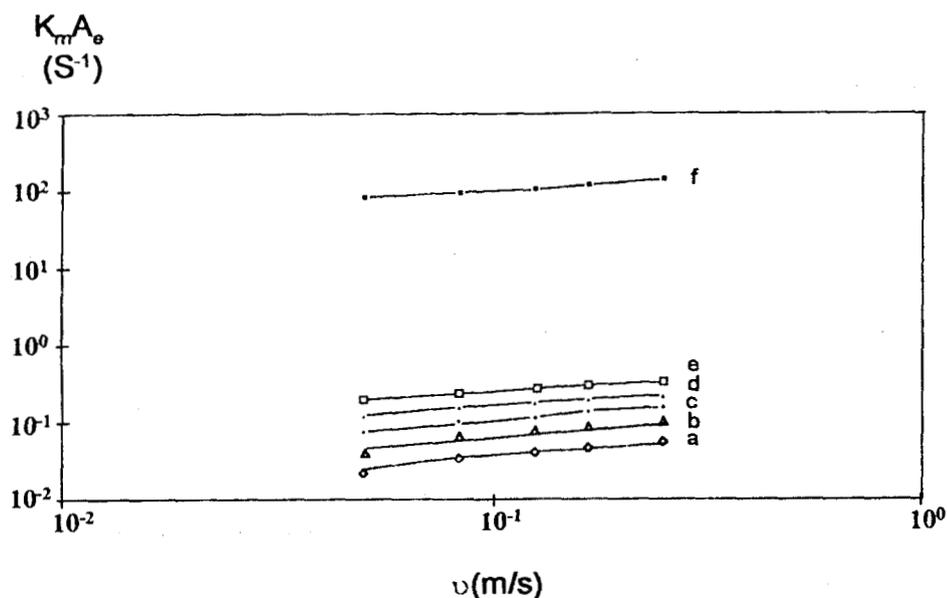
**Tabla 3.5** Principales características del fieltro [50].

Fieltro	Grafito			Carbón		
	RVG-1000	RVG-2000	RVG-4000	RVC 1000	RVC 2000	RVC 4000
Diámetro de fibra (m)	$9 \cdot 10^{-6}$			$10 \cdot 10^{-6}$		
Denominación comercial	RVG-1000	RVG-2000	RVG-4000	RVC 1000	RVC 2000	RVC 4000
Espesor (cm)	0.12	0.35	0.9	0.13	0.4	1
Masa específica ( $\text{g/cm}^3$ )	0.125	0.071	0.105	0.131	0.065	0.100
Área específica ( $\text{cm}^{-1}$ )	325	185	275	310	150	235

Tomando en cuenta las características físicas del fieltro en la tabla 3.5, se procede a calcular el producto  $K_m A_e$  con la ecuación 1.2 y posteriormente calcular la relación que existe con la velocidad lineal de flujo  $v$ . La relación encontrada para un electrodo de fieltro de grafito es:

$$K_m A_e = 213 v^{0.32} \quad (3.7)$$

La figura 3.9 nos muestra el comportamiento entre el producto  $K_m A_e$  y la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo de fieltro de grafito, comparándolo con la relación obtenida para un electrodo de CVR. En esta figura observamos que el producto  $K_m A_e$  es considerablemente mayor para un electrodo de fieltro de grafito, esto es debido a que el área específica  $A_e$  para en el fieltro es considerablemente mayor que en un electrodo de CVR, lo que se reflejó en el alto valor de  $a'$  con respecto al obtenido en un electrodo de CVR.



**Figura 3.9** Gráfica log-log del producto  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo de f) Fieltro de grafito comparado con electrodos de CVR de diferente número de poros por pulgada: a)10 ppp, b)30 ppp, c)45 ppp, d)60 ppp, y e)100 ppp. Para el sistema  $Cu(II)$   $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2. La corriente límite  $i_L$  para el fieltro fue leída a un potencial E de -1.14 V/SSE de la figura 3.8.

A fin de separar el efecto del transporte de masa  $K_m$  y el área específica del electrodo  $A_e$ , pueden utilizarse las curvas de los números adimensionales  $Sh$  vs  $Re$ . Esto representa únicamente los efectos del transporte de masa e incluye los efectos del coeficiente de difusión y de la viscosidad de la solución. Las gráficas dan una comparación directa del material, eliminando las diferencias en área, viscosidad y difusión. Los valores del  $K_m$  obtenidos a diferentes velocidades de flujo para cada geometría de electrodo, fueron utilizados para calcular los números adimensionales Sherwood, Reynolds, y Schmidt, cuyas ecuaciones se describieron en el capítulo 1. La tabla 3.6 muestra los valores de las propiedades físicas de la solución. El exponencial del número de Schmidt  $Sc$ , se asume que tiene un valor de 0.33 y el coeficiente de difusión fue el calculado por la técnica de disco rotatorio. La longitud característica de la celda  $d_e$  fue calculada con la ecuación  $d_e = 2BS/(B+S)$ , ecuación 1.10.

**Tabla 3.6** Propiedades físicas de la solución.

Propiedades físicas	Valor	Referencia
Densidad ( $\rho$ )	$1.096 \times 10^6 \text{ g/m}^3$	[9]
Viscosidad dinámica ( $\mu$ )	$1.19 \text{ g/m s}$	[9]
Coefficiente de difusión ( $D$ )	$4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	[Este trabajo]
Número de Schmidt ( $Sc = \mu/\rho D$ )	2315	-
Longitud característica ( $d_e$ )	$1.9354 \times 10^{-2} \text{ m}$	[Este trabajo]

La figura 3.10 muestra la gráfica  $Sh$ - $Re$  obtenida en la celda de flujo cruzado para diferentes geometrías de electrodo: Filtro, CVR y Electrodo plano. Con la ayuda de la pendiente de esta gráfica y la ecuación  $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$  (ec. 1.6), podemos conocer la correlación de los números adimensionales para cada tipo de electrodo. Las correlaciones obtenidas se agrupan en la siguiente tabla 3.7

**Tabla 3.7** Correlaciones obtenidas empleando diferentes tipos de electrodos en la celda de flujo cruzado.

<b>Electrodo</b>	<b>Correlación</b>
10 ppp	$Sh = 1.37 Re^{0.55} Sc^{0.33}$
30 ppp	$Sh = 12.7 Re^{0.27} Sc^{0.33}$
45 ppp	$Sh = 3.7 Re^{0.46} Sc^{0.33}$
60 ppp	$Sh = 16.4 Re^{0.3} Sc^{0.33}$
100 ppp	$Sh = 28 Re^{0.18} Sc^{0.33}$
Plano	$Sh = 0.41 Re^{0.61} Sc^{0.33}$
Fieltro	$Sh = 640 Re^{0.41} Sc^{0.33}$

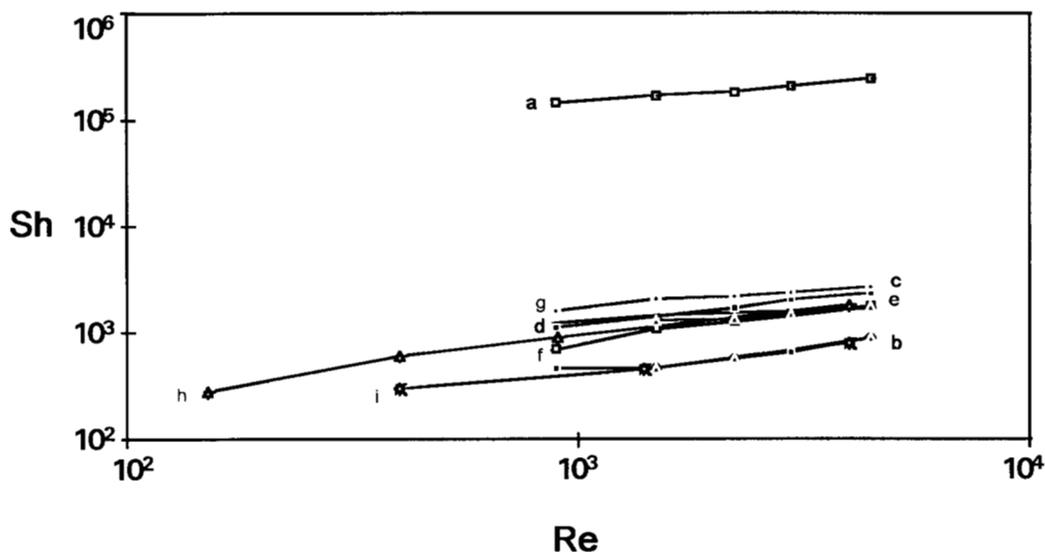
Analizando la tabla, se puede decir lo siguiente:

- a) El aumento de la corriente límite para los electrodos porosos y el fieltro se debe a la gran área superficial que estos presentan.
- b) La turbulencia creada por la estructura porosa de los electrodos de CVR en el transporte de masa es de alrededor del 10-20%.
- c) Las diferencias en cuanto a transporte de masa para los 5 grados de electrodo porosos no es muy grande. Así, considerando el error experimental en la determinación de las áreas, los datos para los electrodos de CVR pueden agruparse en una correlación promedio.

Una correlación promedio para un electrodo de CVR, es:

$$Sh = 8.5 Re^{0.4} Sc^{0.33} \quad (3.8)$$

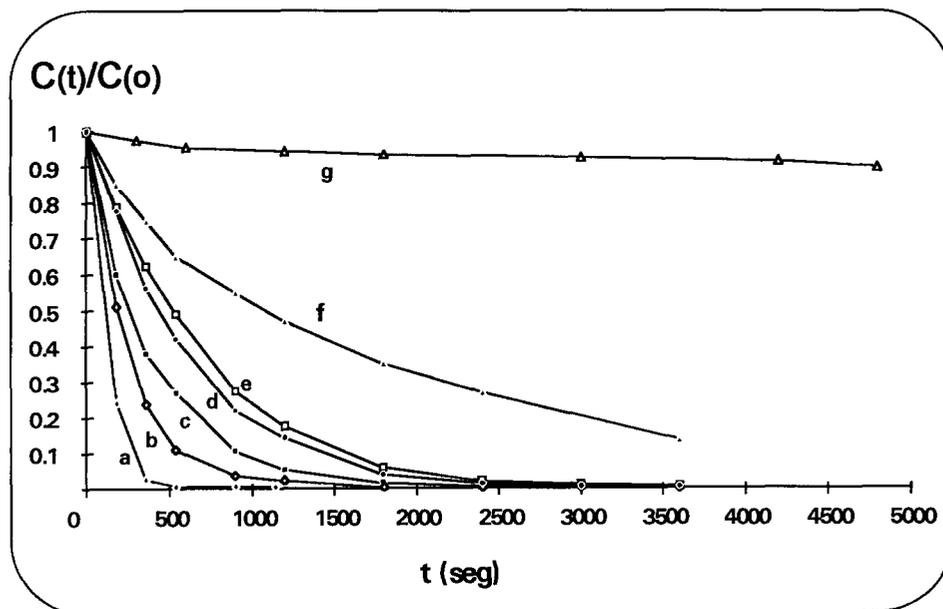
Las correlaciones obtenidas en este trabajo para un electrodo de CVR caen dentro de la obtenida por Pletcher para un electrodo de CVR (Figura 3.10), de la misma manera para un electrodo plano. En la gráfica 3.10 se observa que para un electrodo de fieltro el número de Sherwood es 60 veces más grande que para un electrodo de CVR, esto es debido a que posee una área específica aproximadamente 5 veces más grande; además un electrodo de fieltro aumenta la turbulencia y por lo tanto favorece el transporte de masa dentro del electrodo.



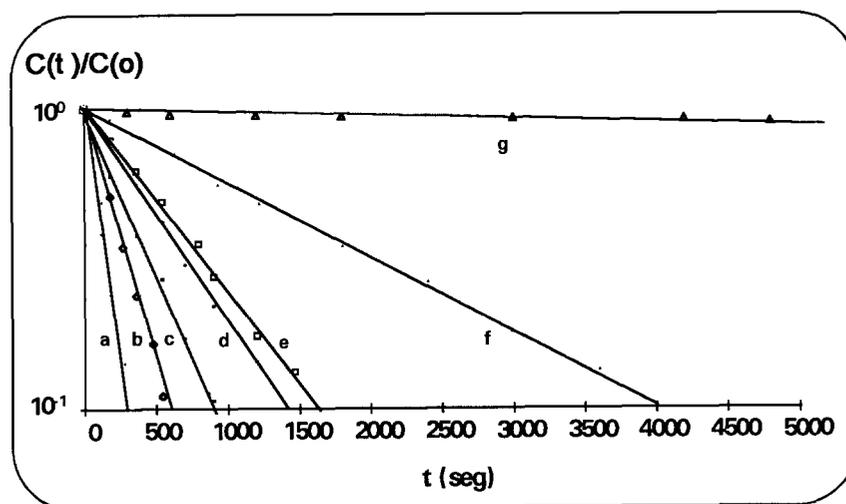
**Figura 3.10** Correlación Sh-Re obtenida en el reactor estudiado para diferentes formas geométricas de electrodos: a)Filtro, b)Electrodo plano de carbón vítreo sólido, c)CVR de 60 ppp, d)CVR de 100 ppp, e)CVR de 45 ppp, f)CVR de 30 ppp, g)CVR de 10 ppp h)Correlación obtenida por Pletcher [10] para un electrodo de CVR y i)Correlación obtenida por Pletcher [10] para un electrodo plano.

### 3.3.2 $K_m A_e$ por electrólisis.

El producto  $K_m A_e$  también puede ser determinado a partir de los datos de decaimiento de la concentración de Cu(II) durante una electrólisis. Esta última se realizó aplicando un potencial catódico para asegurar que la reducción de Cu(II) esté controlada por el transporte de masa. La concentración de Cu(II) en la solución va disminuyendo de forma exponencial, donde se asume que la celda se comporta como un reactor "Batch". El decaimiento de la concentración del Cu(II) en la celda de flujo cruzado, para diferentes geometrías de electrodo: Filtro, CVR y electrodo plano, se puede observar en la figura 3.11, donde la concentración está normalizada. El decaimiento de concentración es más rápido para el electrodo de filtro de grafito, por otra parte, la rapidez de decaimiento disminuye con el aumento del número de ppp de los electrodos porosos. Para un electrodo plano la concentración no disminuye más allá del 90% durante el tiempo de electrólisis. El decaimiento exponencial se confirma por la gráfica semi-log de la figura 3.12.



**Figura 3.11** Decaimiento de la concentración del ion metálico  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en diferentes electrodo: a)Fieltro, b)100 ppp, c)60 ppp, d)45 ppp, e)30 ppp, f)10 ppp y g)Electrodo plano. Potencial aplicado  $E = -1.14 \text{ V/SSE}$ . Velocidad lineal de flujo  $v = 0.083 \text{ m/s}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$  y con purga de  $\text{N}_2$ .



**Figura 3.12** Logaritmo del decaimiento de la concentración de  $\text{Cu(II)} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$  pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en diferentes electrodo: a)Fieltro, b)100 ppp, c)60 ppp, d)45 ppp, e)30 ppp, f)10 ppp y g)Electrodo plano. Potencial aplicado  $E = -1.14 \text{ V/SSE}$ . Velocidad lineal de flujo  $v = 0.083 \text{ m/s}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$  y con purga de  $\text{N}_2$ .

Esta figura nos muestra el logaritmo del decaimiento de la concentración del Cu(II) en función del tiempo, donde observamos un comportamiento lineal. Con la ayuda de la pendiente para cada geometría de electrodo y con la ecuación que representa a un reactor tipo "Batch", (ecuación AB.19) podemos determinar el producto  $K_m A_e$ . Los productos  $K_m A_e$  determinados se muestran en la tabla 3.8

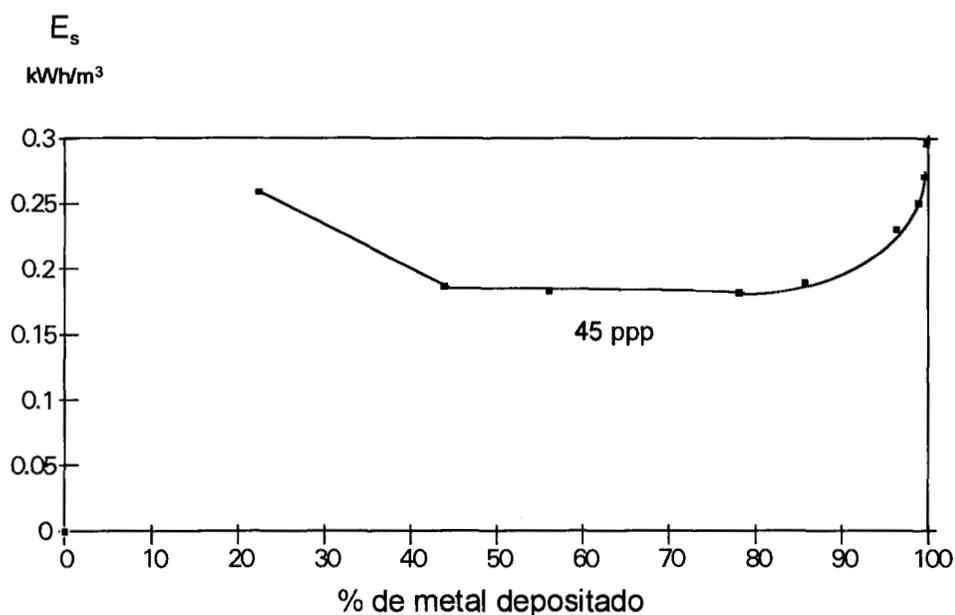
**Tabla 3.8** Comparación del coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo,  $K_m A_e$ .

<b>Electrodo poroso (ppp)</b>	<b>Por mediciones de <math>i_L</math></b>	<b>Electrólisis</b>
	<b><math>K_m A_e</math> (<math>s^{-1}</math>)</b>	<b><math>K_m A_e</math> (<math>s^{-1}</math>)</b>
10	0.0326	0.0324
30	0.0753	0.0981
45	0.1145	0.1113
60	0.1601	0.1045
100	0.2348	0.1169

A partir de los datos de la tabla 3.8 se puede observar que para los electrodos de 10, 30 y 45 ppp los valores de  $K_m A_e$  calculado por ambas métodos son similares; mientras que para los electrodos de 60 y 100 existen diferencias. Lo anterior podría atribuirse que al aumentar el depósito metálico, los poros del electrodo presentan mayor tendencia a cerrarse por su diámetro tan pequeño.

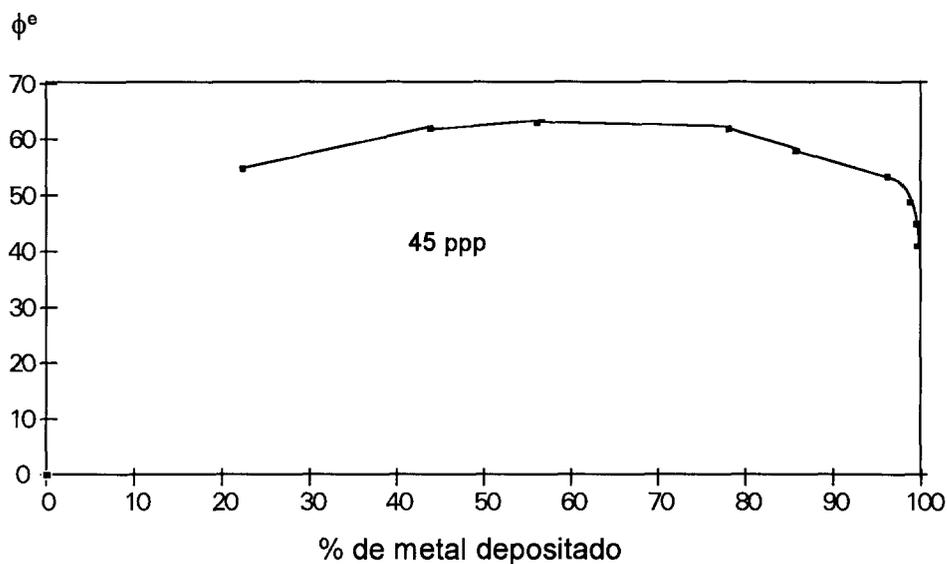
### 3.3.3 Energía de consumo durante la electrólisis.

La energía de consumo por unidad de volumen es determinada con la ecuación AA.14, donde  $E_s = -nFE_{cel}/V_m\phi^e$ . Donde la energía de consumo depende de la eficiencia de la corriente  $\phi^e$ , debido a que el potencial de celda  $E_{cel}$  durante la electrólisis se mantiene casi constante. La figura 3.13 muestra la energía consumida  $E_s$  durante la electrólisis con respecto a la disminución de la concentración de Cu(II) en la solución o bien con el % de metal depositado. En esta figura observamos que al aumentar la cantidad de metal depositado, la energía de consumo aumenta poco a poco, debido a que como va disminuyendo las moles de Cu(II) en la solución, la corriente que pasa se gasta en reacciones secundarias.



**Figura 3.13** Variación de la energía de consumo  $E_s$  con respecto al % de metal depositado en un electrodo de 45 ppm durante la electrólisis.

La figura 3.14 nos muestra como al ir disminuyendo la concentración de Cu(II) en la solución, la eficiencia de la corriente disminuye. Esto es debido a que la corriente que pasa a través de la celda se emplea en otras reacciones secundarias que toman prioridad ante la disminución de la especie electroactiva.



**Figura 3.14** Variación de la eficiencia de la corriente con respecto al % de metal depositado en un electrodo de 45 ppp.

Los valores de la eficiencia de la corriente para cada geometría de electrodo y la energía de consumo gastada durante la electrólisis, cuando se han electrolizado el 90% de la especie electroactiva, se muestran en la tabla 3.9. Donde observamos que el electrodo plano de carbón vítreo es el que tiene mayor consumo de energía con tan solo un 20% de metal depositado, los que indica que el diseño estudiado con un electrodo plano no es rentable en este tipo de proceso. El fieltro es el que presenta un menor consumo de energía con una buena eficiencia al 90% de metal depositado, pero puede presentar dificultades al tratar de recuperar el metal depositado de éste. El diseño de la celda de flujo cruzado con electrodos de CVR presentan un menor consumo de energía que obtenido con una celda de flujo en paralelo (Tabla 1.8)

**Tabla 3.9** Eficiencia de la corriente  $\phi^e$  y energía de consumo  $E_s$  para electrolizar el 90% de la especie electroactiva en un electrodo de CVR, electrodo plano y fieltro de grafito. Sistema Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M a pH 2. Voltaje aplicado  $E = -1.14$  V/SSE. Velocidad lineal de flujo  $v = 0.083$  m/s.

Geometría del electrodo	$\phi^e$ (%)	$E_s$ (kWh/m <sup>3</sup> )
CVR 10 ppp	45	0.27
CVR 30 ppp	58	0.11
CVR 45 ppp	55	0.22
CVR 60 ppp	48	0.14
CVR 100 ppp	51	0.28
Plano de carbón vítreo	22 (al 10% de metal depositado)	0.53 (al 10% de metal depositado)
Fieltro de grafito	76	0.18

### 3.4 Conclusión.

En este capítulo se estudiaron las características de potencial y transporte de masa para el depósito de Cu(II) en disco rotatorio y en electrodos tridimensionales en una celda de flujo continuo. Se encontró que la reducción de Cu(II) en solución de sulfatos a pH 2 es controlada por el transporte de masa en un rango de potencial entre -0.9 y -1.2 V/SSE.

Las corrientes de reducción para Cu(II) en los electrodos de carbón vítreo reticulado son como se esperaba, mucho mayores que en un electrodo plano de carbón vítreo ( 40-50 veces para 100 ppp). Esto muestra la ventaja que tienen los electrodos tridimensionales en cuanto al aprovechamiento del espacio en un reactor electroquímico.

El incremento del transporte de masa fue analizado a través de las gráficas de Sherwood-Reynolds para los electrodos de CVR poroso, plano, así como para el fieltro de grafito. Se encontró que el electrodo de fieltro de grafito muestra un incremento substancial del transporte de masa con la velocidad del electrolito con respecto a los demás electrodos. Asimismo en los electrodos de CVR el transporte de masa se incrementa ligeramente con el aumento del número de ppp. Sin embargo este aumento fluctúa entre 10-15% respecto al electrodo de carbón vítreo plano, indicando que ese es el porcentaje en que la estructura porosa del CVR actúa como promotor de turbulencia.

A partir de los experimentos de electrólisis se mostró que todos los electrodos excepto el plano logran disminuir hasta  $<0.01\%$  la concentración inicial de Cu(II) en la solución. La velocidad de decaimiento aumenta con el número de ppp para los electrodos de CVR, pero el electrodo de fibra de grafito muestra un comportamiento mejor que el electrodo de 100 ppp.

Se obtuvieron los valores para el producto del coeficiente de transferencia de masa asociado con el área a partir de las curvas de decaimiento usando el modelo para un reactor tipo Batch. Los valores de este parámetro coinciden con los calculados a partir de la corriente límite para los electrodos de 10, 30 y 45 ppp, pero no para los de 60 y 100 ppp; siendo el electrodo de 45 ppp el más óptimo.



## Capítulo 4.- Estudio del sistema Pb(II) en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y Cl<sup>-</sup>

### 4.1 *Introducción.*

Como es sabido en la industria de los acumuladores el plomo es el metal empleado en la fabricación de las baterías, usando como electrolito el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por lo que los principales problemas de contaminación en las aguas de desecho provenientes de esta industria son el contenido de plomo y el pH. Un estudio reciente de tres diferentes industrias italianas de acumuladores (MARELLIA, SIAPRA y FIAMM) demostraron que el pH en las aguas de desecho está entre 1.6 y 2.9, mientras que la concentración de plomo soluble en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se encuentra entre 5 y 15 ppm [51]. El pH apropiado en las aguas de desecho industrial de este tipo de industria debe de ser de 5.5 a 9.5 (regulación italiana) y la concentración de plomo no deberá exceder de 0.5 ppm. [51]

El problema del contenido de plomo en aguas de desecho industrial no únicamente lo tiene la industria de los acumuladores, sino muchas otras que manejan plomo en sus procesos. Es por este motivo la importancia del estudio de recuperar el plomo de aguas de desecho industrial. Actualmente hay métodos químicos y electroquímicos para recuperar el plomo, pero estos son muy costosos y presentan varias desventajas.

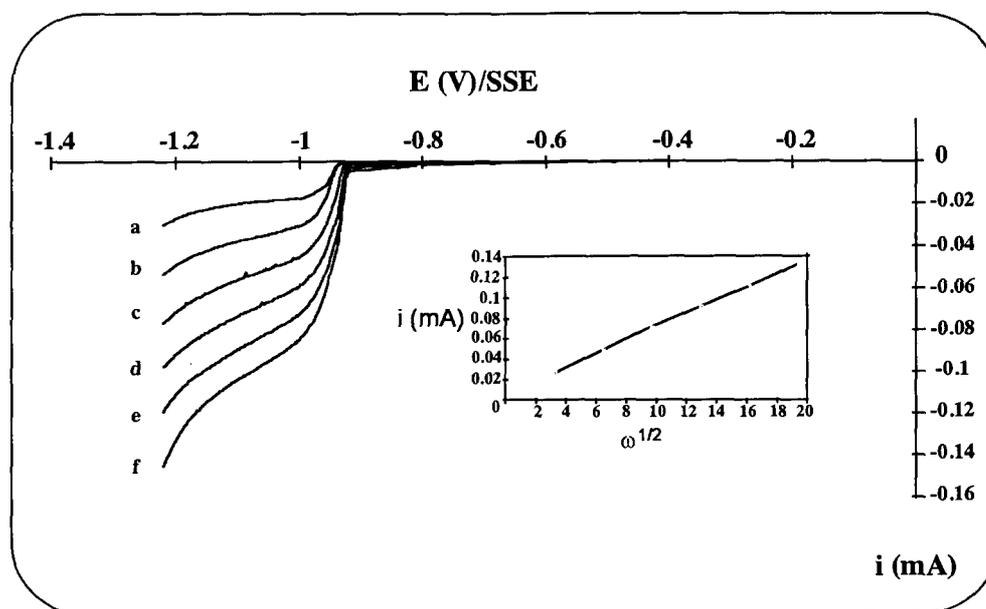
En este capítulo se estudiará la recuperación de Pb(II) de soluciones diluidas en tres diferentes medios: Nitratos, Sulfatos y Cloruros, empleando la celda de flujo cruzado con electrodo de CVR de 10, 45 y 100 ppp. Se estudiará el coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  y se caracterizará el reactor de flujo cruzado con el ion metálico de Pb(II) en los tres diferentes medios, al igual que se caracterizó con el ion metálico de Cu(II).

### 4.2 *Estudios preliminares.*

#### 4.2.1 **Disco rotatorio.**

Para conocer el coeficiente de difusión de la especie electroactiva del Pb(II) y el potencial catódico en el cual la reducción es controlada por el transporte de masa en cada uno de los tres diferentes medios, se aplicó nuevamente la técnica de disco rotatorio.

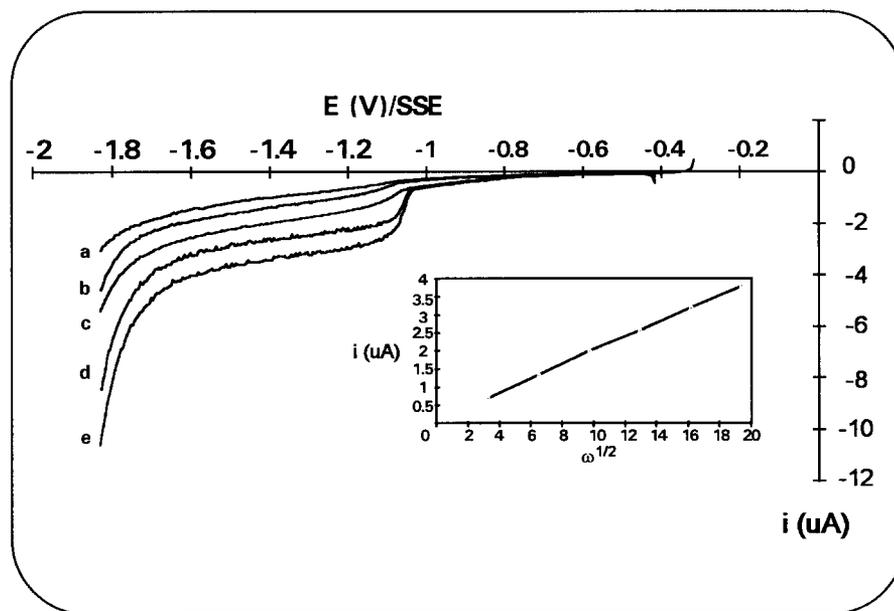
La figura 4.1 nos muestra las curvas  $i$ - $E$  obtenidas a diferentes velocidades de rotación para la reducción de  $\text{Pb(II)}$   $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2 en el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo sólido ( $A = 0.07 \text{ cm}^2$ ) a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s. En esta figura puede observarse que la onda para la reducción de  $\text{Pb(II)}$  está bien definida con un  $E_{1/2}$  de aproximadamente -0.94 V/SSE y que la reducción de  $\text{Pb(II)}$  limitada por difusión se lleva a cabo entre -1 y -1.2 V/SSE en cada velocidad de rotación (100 - 3600 r.p.m.). La linealidad de la pendiente en la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$  mostrada dentro de la figura 4.1 nos confirma que en la región de corriente límite la reducción de  $\text{Pb(II)}$  está controlada por el transporte de masa y que la reducción de hidrógeno empieza rápidamente después del depósito de plomo. Para conocer el coeficiente de difusión, la corriente límite fue leída a -1.1 V/SSE para cada velocidad de rotación y empleando la ecuación de Levich (ec. 3.4) se determinó el coeficiente de difusión  $D$  del  $\text{Pb(II)}$  en medio de nitratos a pH 2. El coeficiente de difusión del  $\text{Pb(II)}$  en nitratos fue de  $6.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Así en este medio la reducción de  $\text{Pb(II)}$  sobre carbón vítreo deberá proceder bajo condiciones de transporte de masa, sin ningún efecto debido a alguna reacción secundaria.



**Figura 4.1** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $\text{Pb(II)}$   $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2, sin oxígeno, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de  $A = 0.07 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades de rotación a)100 r.p.m., b)400 r.p.m., c)900 r.p.m., d)1600 r.p.m., e)2500 r.p.m., y f)3600 r.p.m. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.  $T = 25^\circ\text{C}$ . Se muestra también la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$ .

En el experimento de disco rotatorio para Pb(II) en sulfatos a pH 2 se tomó en cuenta que la solubilidad del sulfato de plomo en soluciones ácidas es de  $1.88 \cdot 10^{-5}$  M, por lo que se preparó una solución saturada de Pb(II) en sulfatos a pH 2 y se filtró. A la solución filtrada a 25°C se le determinó su concentración por absorción atómica y ésta fue de 5 ppm. Con esta solución se trabajó para conocer el coeficiente de difusión **D** empleando la técnica de disco rotatorio, entre cada curva obtenida a una velocidad de rotación fue necesario pulir el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo sólido  $A = 0.07 \text{ cm}^2$ , debido a que de no ser así, las curvas obtenidas a diferentes velocidades de rotación se sobreponían unas sobre otras, observándose que la corriente no es función del transporte de masa.

La figura 4.2 nos muestra las curvas i-E obtenidas a diferentes velocidades de rotación para la reducción de Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2 puliendo el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo sólido entre cada velocidad de rotación, a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s. En esta gráfica puede observarse que la reducción de Pb(II) es controlada por el transporte de masa entre -1.1 y -1.7 V/SSE, habiendo evolución de hidrógeno hasta un potencial de -1.8 V/SSE.

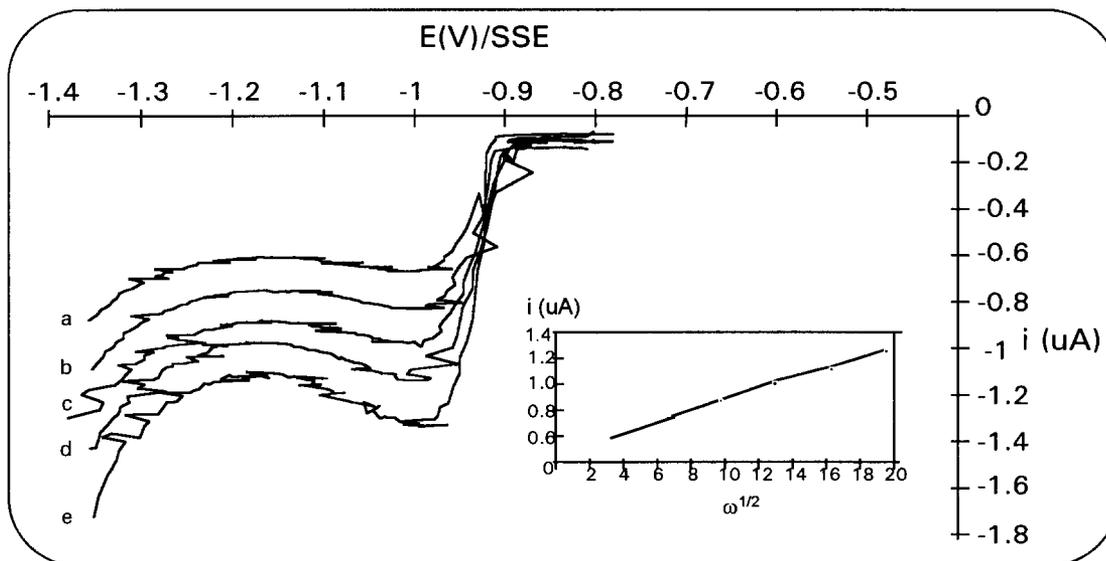


**Figura 4.2** Curvas i-E para la reducción de Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2, sin oxígeno, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de  $A = 0.07 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades de rotación a)100 r.p.m., b)400 r.p.m., c)900 r.p.m., d)1600 r.p.m., y e)3600 r.p.m. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.  $T = 25^\circ\text{C}$ . Se muestra también la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$ .

También observamos que la corriente aumenta proporcionalmente con la velocidad de rotación del electrodo entre 100 y 3600 r.p.m. La linealidad de la pendiente  $i_L-\omega^{1/2}$  mostrada dentro de la figura 4.2 nos confirma que en la región de corriente límite  $i_L$  la reducción de Pb(II) es controlada por el transporte de masa. Para conocer el coeficiente de difusión  $D$  del Pb(II) en medio de sulfatos, la corriente límite en cada velocidad de rotación fue leída a -1.6 V/SSE y empleando la ecuación de Levich (ec. 3.4) el coeficiente de difusión encontrado para el Pb(II) en medio de sulfatos a pH 2 fue de  $8.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Asimismo en este medio no existen reacciones secundarias que acompañen a la reducción de Pb(II), por lo que la reducción parece ser controlada por el transporte de masa cuando la superficie del electrodo de carbón ha sido pulida y está limpia. Sin embargo los experimentos realizados muestran que la superficie del electrodo no es reproducible cuando la reducción se lleva a cabo sucesivamente entre una velocidad de rotación y otra sin limpiar el electrodo.

Para la determinación del coeficiente de difusión del Pb(II) en medio de cloruros a pH 2 se preparó una solución de 6 ppm de Pb(II) en NaCl 0.5 M, ajustando el pH a 2 con HCl. La figura 4.3 nos muestra las curvas i-E obtenidas a diferentes velocidades de rotación para la reducción de Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2 en el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo sólido  $A = 0.07 \text{ cm}^2$ , a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s. En esta gráfica puede observarse que la reducción de Pb(II) se lleva a cabo entre -1 y -1.3 V/SSE, y que la evolución de hidrógeno ocurre después de un potencial de -1.3 V/SSE. También observamos que la corriente aumenta proporcionalmente con la velocidad de rotación del electrodo entre 400 y 3600 r.p.m. La linealidad de la pendiente  $i_L-\omega^{1/2}$  mostrada dentro de la figura 4.3 nos confirma que en la región de corriente límite  $i_L$  la reducción de Pb(II) es controlada por el transporte de masa. Para conocer el coeficiente de difusión  $D$  del Pb(II) en medio de cloruros, la corriente límite en cada velocidad de rotación fue leída a -1.1 V/SSE, encontrando un coeficiente de difusión de  $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La tabla 4.1 muestra los coeficientes de difusión encontrados y el potencial de media onda  $E_{1/2}$  para el Pb(II) en los tres diferentes medios estudiados, donde observamos que el Pb(II) en medio de sulfatos se difunde más rápido que en cualquiera de los otros dos medios.



**Figura 4.3** Curvas i-E para la reducción de Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2, sin oxígeno, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de  $A = 0.07 \text{ cm}^2$  a diferentes velocidades de rotación a)400 r.p.m., b)900 r.p.m., c)1600 r.p.m., d)2500 r.p.m., y e)3600 r.p.m. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.  $T = 25^\circ\text{C}$ . Se muestra también la gráfica  $i_L - \omega^{1/2}$ .

**Tabla 4.1** Coeficientes de difusión del Pb(II) en tres diferentes medios.

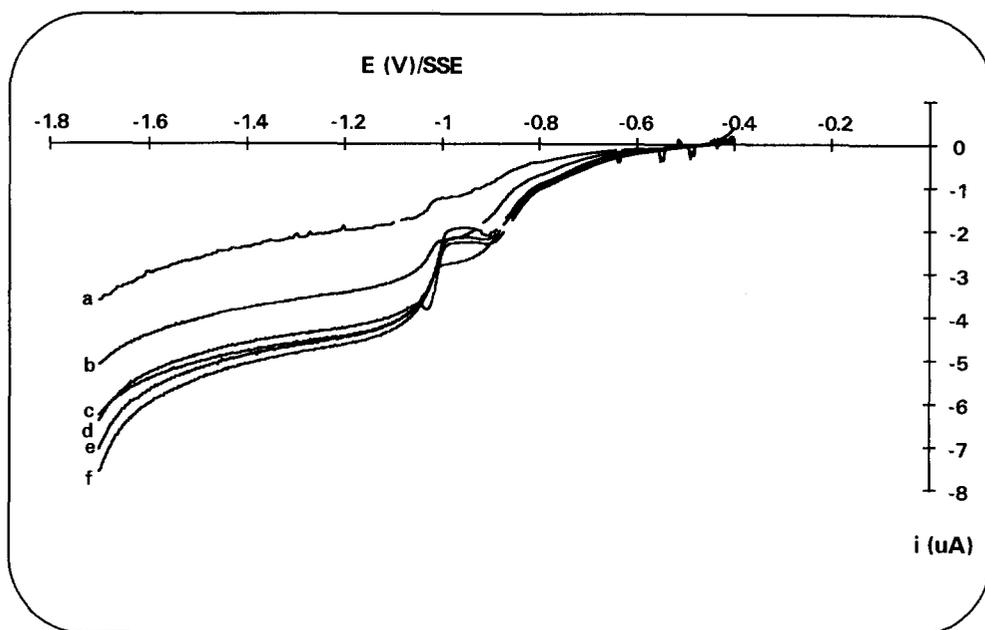
Pb(II)	Medio	D ( $10^{10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	$E_{1/2}$ V/SSE
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0.5 M $\text{NaNO}_3$ pH 2	6.7	-0.94
5 ppm	0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ pH 2	8.8	-1.08
6 ppm	0.5 M NaCl pH 2	7	-0.95

#### 4.2.2 Efecto del oxígeno.

El oxígeno afecta el estudio de la reducción de Pb(II), principalmente cuando este se encuentra en muy bajas concentraciones. Como ya se había mencionado, el sulfato de plomo en medio ácido es poco soluble, por lo que para este proceso la presencia de oxígeno es de mayor importancia que en los otros dos medios, para demostrar el efecto del oxígeno la solución de plomo no fue desoxigenada. La figura 4.4 muestra las curvas *i*-*E* para la reducción de Pb(II) en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 2 a diferentes velocidades de rotación y con un barrido de potencial de 5 mV/s. En esta figura observamos que la reducción del oxígeno disuelto en la solución se presenta antes que la reducción del Pb(II). El potencial de reducción de Pb(II) no se ve afectado por la reducción de oxígeno, pero el oxígeno disuelto en la solución aparentemente incrementa la corriente total. Claramente se puede inferir que la interferencia de la reducción de oxígeno es mayor cuanto menor es la concentración del ion metálico. El electrodo de carbón vítreo sólido en este experimento no fue pulido entre cada velocidad de rotación y observamos que la corriente límite tanto para la reducción de oxígeno como para la reducción de Pb(II) no varía proporcionalmente con la velocidad de rotación.

En los experimentos descritos anteriormente, una vez que el plomo se ha depositado, este es redissuelto en la solución mediante un barrido de potencial hacia la región anódica. Durante esta oxidación, la concentración de Pb(II) en la superficie del electrodo se incrementa substancialmente y eventualmente podría precipitarse como sulfato de plomo debido a la alta concentración de iones SO<sub>4</sub><sup>=</sup> en el medio. Así, debido a que la superficie del electrodo no se pulió entre los experimentos para cada velocidad de rotación, es posible que se forme una delgada capa de sulfato de plomo insoluble sobre la superficie del electrodo durante la oxidación. Esta capa poco conductora podría ser la causa de que la reducción de Pb(II) no se lleve a cabo bajo condiciones de transporte de masa [52].

Por otra parte esto muestra que si se quiere obtener altas eficiencias de corriente durante la reducción de Pb(II), el oxígeno debe ser removido de la solución, esta es la razón por la que en los experimentos de electrólisis la solución se purga con nitrógeno. Sin embargo algunas veces aún después de purgar con nitrógeno siempre queda algo de oxígeno disuelto, especialmente cuando se trabaja con volúmenes de electrolito grandes.



**Figura 4.4** Curvas i-E para la reducción de Pb(II) 5 ppm en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a pH 2, con oxígeno disuelto, sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de A = 0.07 cm<sup>2</sup> a diferentes velocidades de rotación a)100 r.p.m., b)400 r.p.m., c)900 r.p.m., d)1600 r.p.m., e)2500 r.p.m., y f)3600 r.p.m. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s. T = 25°C.

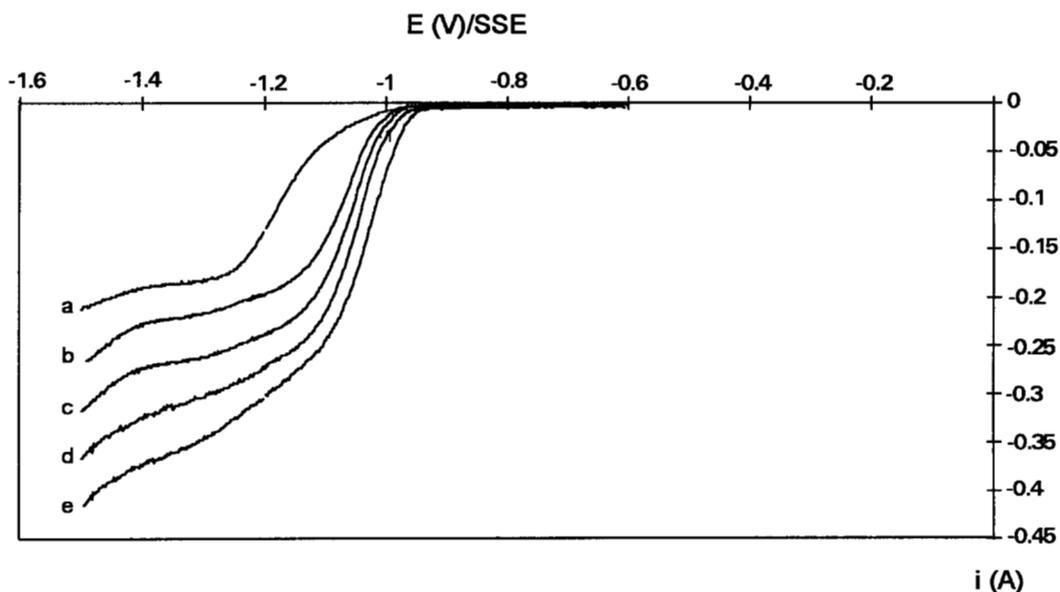
### 4.3 Celda de flujo cruzado.

#### 4.3.1 $K_m A_e$ por mediciones de corriente límite $i_L$ .

Los experimentos de reducción del Pb(II) en los tres diferentes medios fueron llevados a cabo en la celda de flujo cruzado a 25°C empleando electrodos de CVR de 10, 45 y 100 ppp.

#### 4.3.1.1 En medio de nitratos.

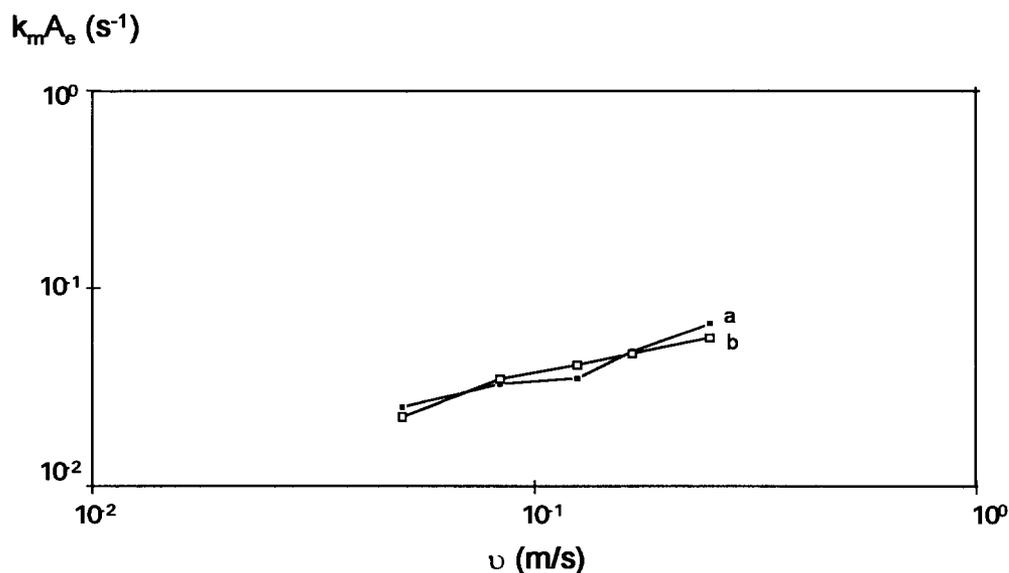
La figura 4.5 muestra las curvas *i*-*E* para la reducción de Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en NaNO<sub>3</sub> 0.5 M a pH 2 en un electrodo de CVR de 10 ppp a diferentes velocidades de flujo. La velocidad de barrido de potencial fue de 5 mV/s, empleando un volumen del electrodo de CVR,  $V_e = 30 \text{ cm}^3$  y un volumen del catolito  $V_R = 2 \text{ lt}$ . En esta figura observamos que la reducción de Pb(II) ocurre entre -1.2 y -1.4 V/SSE. En la zona previa a la región controlada por el mecanismo difusión-convección, se observa que las curvas *i*-*E* presentan diferencias en cuanto a sus pendientes. En el primer barrido se observa claramente un sobrepotencial que podría atribuirse a la formación de núcleos de Pb en el carbón vítreo. A medida que se incrementa la velocidad de flujo, este sobrepotencial va disminuyendo. Lo anterior debido con certeza a que el potencial de oxidación no es capaz de eliminar todos los núcleos de Pb de la corriente anterior.



**Figura 4.5** Curvas *i*-*E* para la reducción de Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en NaNO<sub>3</sub> 0.5 M a pH 2 a diferentes velocidades lineales de flujo: a)0.05 m/s, b)0.083 m/s, c)0.125 m/s, d)0.166 m/s y e)0.25 m/s en un electrodo de CVR de 10 ppp. Velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s. T = 25°C.

El producto  $K_m A_e$  encontrado por mediciones de corriente límite, utilizando la ecuación 3.5, para el sistema Pb(II) en medio de nitratos en un electrodo de 10 ppp y a una velocidad lineal de flujo  $v$  de 0.083 m/s fue  $K_m A_e = 0.032 \text{ s}^{-1}$ . Tomando en cuenta el área específica  $A_e$  para un electrodo de 10 ppp de la tabla 1.6 se determinó el coeficiente de transporte de masa, encontrándose que  $K_m = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ . La  $i_L$  fue leída a -1.4 V/SSE.

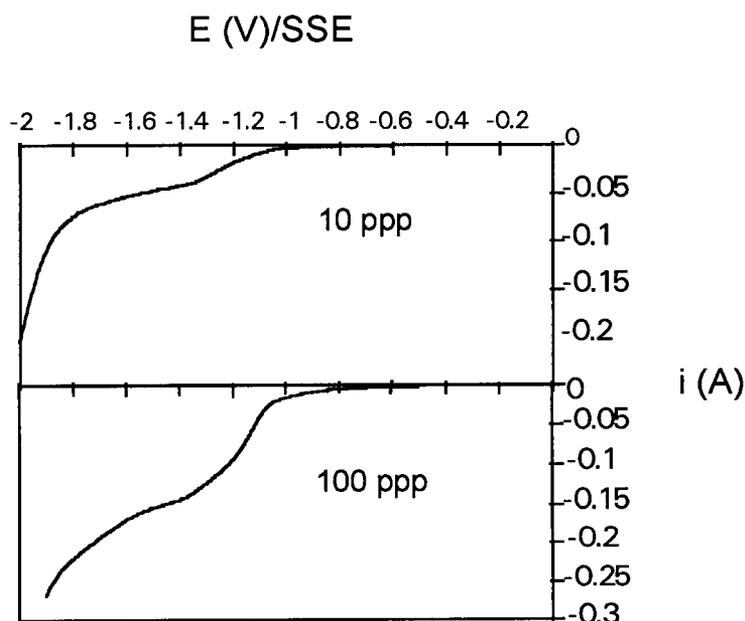
En la gráfica log-log de  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para el electrodo de 10 ppp de CVR se observa la relación entre el producto  $K_m A_e$  y la velocidad lineal del sistema Pb(II) en nitratos y es comparada con el sistema Cu(II) en sulfatos. La relación encontrada para el sistema Pb(II) en nitratos fue:  $K_m A_e = 0.13 v^{0.58}$ , la cual se determinó con ayuda de la pendiente en la figura 4.6 y con la ecuación 1.8. La relación en ambos sistemas es la misma (comparar con la tabla 3.3), y confirmamos nuevamente que el coeficiente de transporte de masa está íntimamente ligado con el área específica del electrodo  $A_e$  y con la velocidad lineal de flujo .



**Figura 4.6** Gráfica log-log del producto  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo para un electrodo de 10 ppp. a) Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2 y b) Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2.

#### 4.3.1.2 En medio de sulfatos.

La figura 4.7 muestra una de las curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $Pb(II)$  5 ppm en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2 a una velocidad lineal de flujo de 0.083 m/s en electrodos de CVR de 10, y 100 ppp. La velocidad de barrido de potencial fue de 5 mV/s, empleando un volumen del electrodo de CVR,  $V_e = 30 \text{ cm}^3$  y un volumen del catolito  $V_R = 2 \text{ lt}$ . Únicamente se muestra una curva  $i$ - $E$  a 0.083 m/s para cada número de poros por pulgada de electrodo, debido a que durante estos experimentos se observó que al ir aumentando la velocidad de flujo, la corriente límite no aumenta y las curvas  $i$ - $E$  se obtuvieron una sobre otra. Tomando en cuenta los comentarios en la técnica de disco rotatorio para este sistema, donde fue necesario pulir el electrodo entre cada velocidad de rotación para poder obtener las curvas  $i$ - $E$  y así demostrar que el sistema está controlado por el transporte de masa, podemos decir que en la celda de flujo cruzado el electrodo de CVR debería ser pulido entre cada velocidad de rotación, pero como esto no es posible, es claro entonces que la reducción de  $Pb(II)$  en sulfatos cambia la superficie del electrodo dificultando un buen transporte de masa. En la figura 4.7 observamos que la reducción de  $Pb(II)$  muestra una región de corriente límite entre -1.2 y -1.8 V/SSE, donde la región de corriente límite está bien definido. Sin embargo esto es posible obtenerlo únicamente cuando el electrodo de CVR es nuevo.



**Figura 4.7** Curvas  $i$ - $E$  para la reducción de  $Pb(II)$  5 ppm en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2, en CVR de 10 y 100 ppp. ( $v=0.083 \text{ m/s}$ ). Velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s.

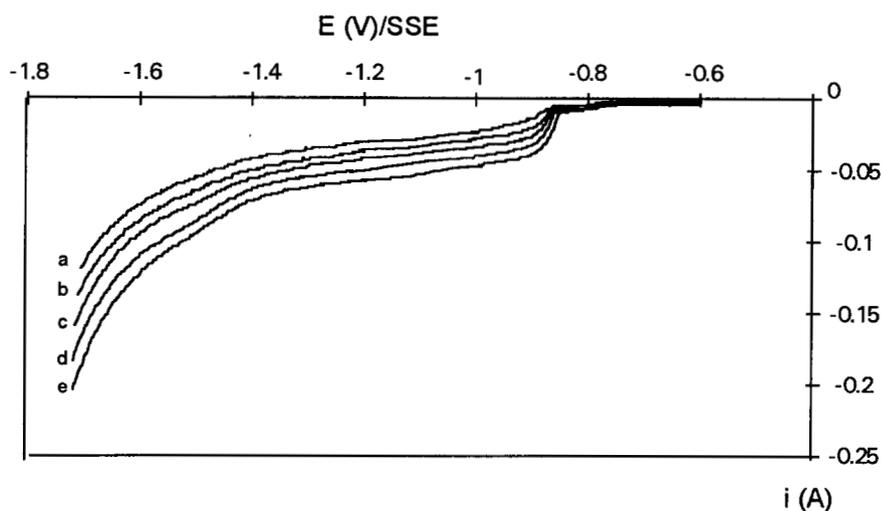
Para conocer el producto  $K_m A_e$ , utilizando la ecuación 3.5, donde el valor de la corriente límite fue leído a un potencial de -1.6 V/SSE. El producto  $K_m A_e$  para este sistema únicamente será conocido a una velocidad lineal de flujo de 0.083 m/s. Los valores del coeficiente de transferencia de masa encontrados para este sistema, se muestran en la tabla 4.2, que comparados con los del Cu(II) (Tabla 3.2), se observa que los coeficientes para el sistema Cu(II) son mucho mas pequeños que los encontrados para el sistema Pb(II) en sulfatos. Esto podría ser debido a que hay reacciones secundarias que asumen mayor importancia como la reducción de protones, lo que incrementa la corriente total.

**Tabla 4.2** Coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  por mediciones de  $i_L$ .  $v = 0.083$  m/s. La  $i_L$  fue leída a -1.6 V/SSE.

CVR (ppp)	$K_m A_e$ ( $s^{-1}$ )
10	0.3
45	0.5
100	1

#### 4.3.1.3 En medio de cloruros.

La figura 4.8 muestra las curvas i-E para la reducción de Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5M a pH 2 en un electrodo de CVR de 100 ppp a diferentes velocidades de flujo. La velocidad de barrido de potencial fue de 5 mV/s, empleando un volumen del electrodo de CVR  $V_e = 30$  cm<sup>3</sup> y un volumen del catolito  $V_R = 2$  lt. En esta figura observamos que las regiones de corriente límite están bien definidas, donde la reducción de Pb(II) ocurre entre -1 y -1.4 V/SSE.



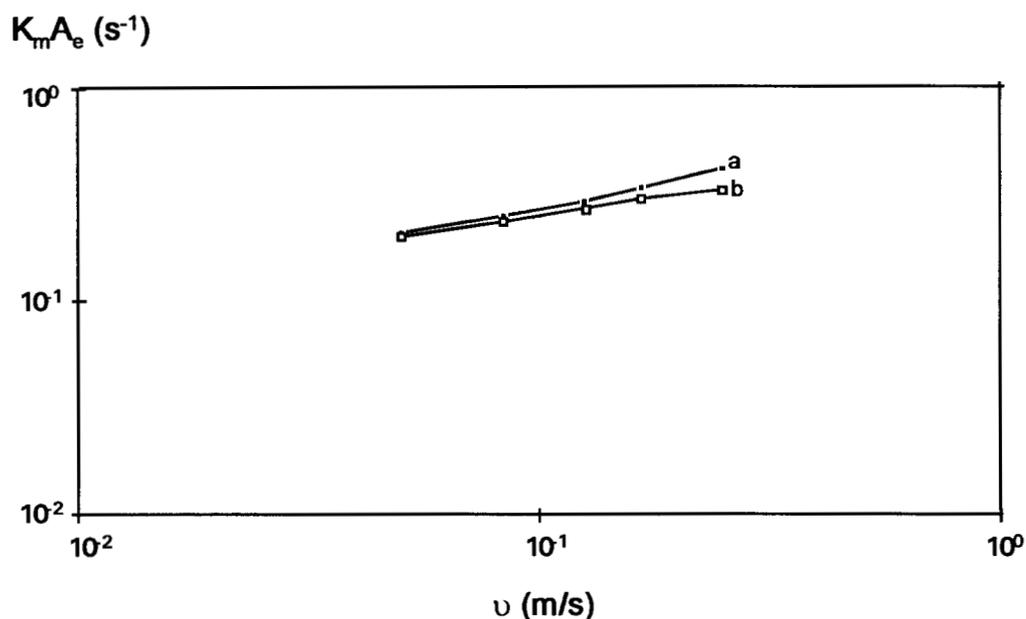
**Figura 4.8** Curvas i-E para la reducción de Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2 a diferentes velocidades lineales de flujo: a)0.05 m/s, b)0.083 m/s, c)0.125 m/s, d)0.166 m/s y e)0.25 m/s en un electrodo de CVR de 100 ppp. Velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s. T = 25°C.

Para conocer el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  el valor de la corriente límite fue leída a un potencial de -1.2 V/SSE para cada velocidad de flujo. El producto  $K_m A_e$  encontrado por mediciones de corriente límite se muestra en la tabla 4.3

**Tabla 4.3** Coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ . Para el sistema Pb(II) en medio de cloruros a pH 2, en un electrodo de 100 ppp.

$v$ (m/s)	$K_m A_e$ ( $s^{-1}$ )
0.05	0.18
0.083	0.25
0.125	0.28
0.166	0.33
0.25	0.4

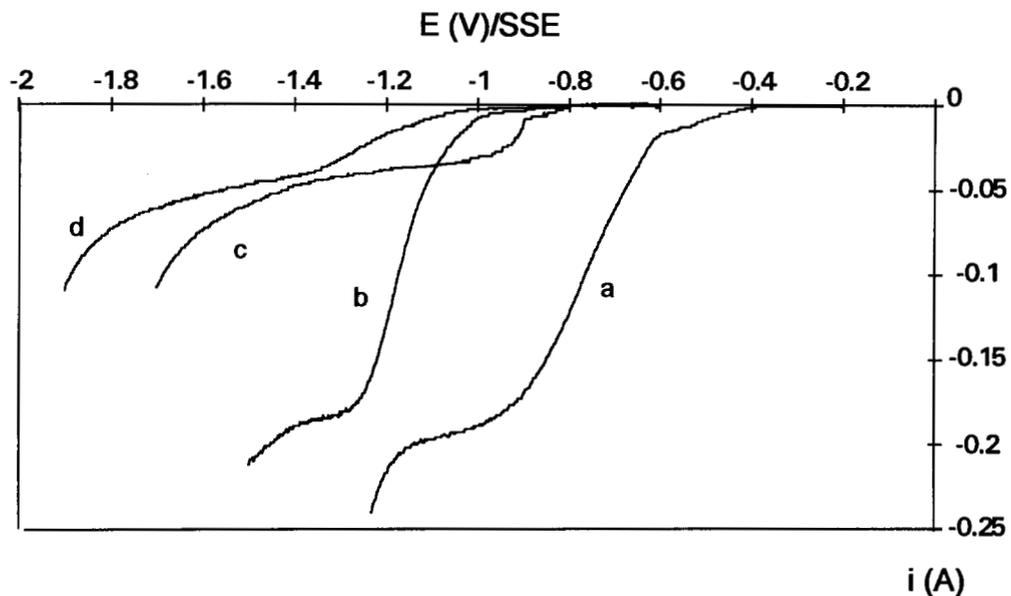
De donde observamos que el producto  $K_m A_e$  a 0.083 m/s es casi similar al obtenido para el sistema Cu(II) en medio de sulfatos (Tabla 3.2). De la gráfica log-log de  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo de 100 ppp de CVR (figura 4.9), se encontró que  $K_m A_e = 0.73 v^{0.43}$ ; comparada esta relación con la reportada en la literatura [49], donde  $K_m A_e = 0.88 v^{0.54}$ , observamos que está dentro del rango reportado para un electrodo de 100 ppp. En la figura 4.9 también se compara la linealidad de la pendiente para este sistema con la linealidad de la pendiente para el sistema de Cu(II) en un electrodo de 100 ppp y nuevamente observamos que el coeficiente de transporte de masa está íntimamente ligado con el área específica del electrodo  $A_e$  y con la velocidad lineal de flujo.



**Figura 4.9** Gráfica log-log del producto  $K_m A_e$  como una función de la velocidad lineal de flujo  $v$  para un electrodo de CVR de 100 ppp. a)Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5M a pH 2 y b)Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2.

La figura 4.10 nos muestra las curvas  $i$ - $E$  a una velocidad lineal de flujo de 0.083 m/s en un electrodo de 10 ppp para todos los sistemas estudiados en este trabajo: a)Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $Na_2SO_4$  0.5M a pH 2, b)Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $NaNO_3$  0.5 M a pH 2, c)Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2, d)Pb(II) 5 ppm en  $Na_2SO_4$  0.5 M a pH 2. Donde observamos que el rango de potencial catódico en el cual, se observa una región de corriente límite es diferente para cada sistema.

En el sistema de Pb(II) en sulfatos, el cual es controlado por el transporte de masa sobre superficies limpias, se presenta la evolución de hidrógeno hasta -1.8 V/SSE. A un potencial de -1.4 V/SSE la reducción de Pb(II) ocurre en medios sulfatos y cloruros, lo mismo ocurre a un potencial de -1.3 V/SSE para los medios nitratos y cloruros.



**Figura 4.10** Curvas i-E en la reducción del ion metálico a una velocidad lineal de flujo  $v$  de 0.083 m/s en un electrodo de 10 ppp para todos los sistemas estudiados en este trabajo: a) Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2, b) Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2, c) Pb(II) 6 ppm en  $\text{NaCl}$  0.5 M a pH 2, y d) Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2. Velocidad de barrido de potencial 5 mV/s.  $T=25^\circ\text{C}$ .

Para caracterizar la celda electroquímica de flujo cruzado con el ion metálico Pb(II) en los tres diferentes medios, procedemos a determinar la curva  $Sh$  vs.  $Re$ . Donde representamos únicamente los efectos del transporte de masa, la velocidad de flujo y la geometría del electrodo. Los números adimensionales  $Sh$ ,  $Re$ , y  $Sc$ , fueron determinados tomando en cuenta las propiedades físicas de la solución, mostradas en tabla 4.4. El exponencial del número de Schmidt  $Sc$ , se asume que tiene un valor de 0.33 y el coeficiente de difusión fue el calculado por la técnica de disco rotatorio para cada medio, mostrado en la tabla 4.1. La longitud característica de la celda  $d_c$  ( $d_c = 1.9354 \cdot 10^{-2}$  m) es la misma en todos los experimentos, ya que esta depende del diseño del reactor.

**Tabla 4.4** Propiedades físicas de la solución con el ion Pb(II).

Propiedades físicas	Valor	Referencia
Densidad	1.0189 g/cm <sup>3</sup>	52
Viscosidad dinámica	0.0105 g/cm s	52

La figura 4.11 nos muestra la gráfica Sherwood-Reynolds obtenida en la celda de flujo cruzado para la reducción de Pb(II) en medio de nitratos y cloruros en un electrodo de CVR comparadas con una obtenida para el sistema Cu(II) en medio ácido de sulfatos: a)Cu(II) 1\*10<sup>-3</sup> M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a pH 2 en un electrodo de 60 ppp, b)Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2 y c)Pb(II) 1\*10<sup>-3</sup> M en NaNO<sub>3</sub> 0.5 M a pH 2. La correlación de los números adimensionales encontrada para cada tipo de electrodo y sistema estudiado, se muestra en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Correlación de números adimensionales obtenida en la celda de flujo cruzado para la reducción del Pb(II).

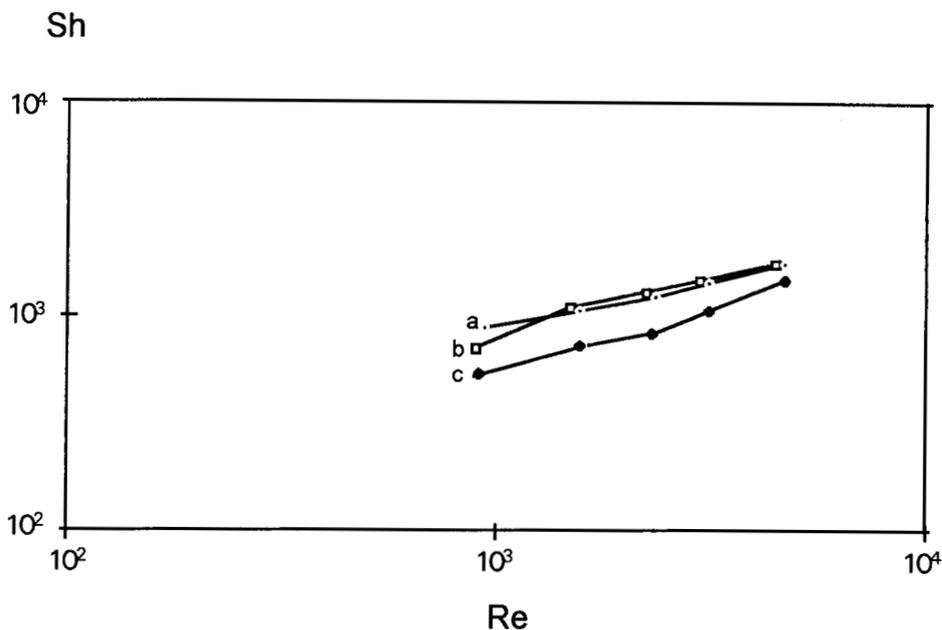
Electrodo de CVR	Medio	Correlación
10 ppp	0.5 M NaNO <sub>3</sub> a pH 2	Sh = 1.1 Re <sup>0.67</sup> Sc <sup>0.33</sup>
100 ppp	0.5 M NaCl a pH 2	Sh = 18 Re <sup>0.43</sup> Sc <sup>0.33</sup>

En esta tabla observamos que el valor de b para un electrodo de 10 ppp indica que estamos en regimen de flujo turbulento y para un electrodo de 100 ppp indica que estamos en regimen de flujo laminar, lo cual puede ser debido a que un electrodo de 100 ppp presenta mayor resistencia al paso de flujo, habiendo una mayor caída de presión, lo que ocasiona una disminución en el número de Reynolds. Una correlación promedio para un electrodo de CVR obtenida con el estudio del Pb(II) en la celda de flujo cruzado es:

$$Sh = 9 Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (4.1)$$

La correlación obtenida en este trabajo cae dentro de la correlación obtenida para el estudio del sistema Cu(II) en medio ácido de sulfatos. Lo cual confirma que el número de Sherwood depende fuertemente de la geometría del electrodo ( $A_e$ ,  $d_e$ ) y de las condiciones

de operación,  $U$ ; aunque no siendo así con la viscosidad cinemática,  $\nu$  y el coeficiente de difusión,  $D$  ya que el valor de la viscosidad es generalmente  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , por lo que para muchos sistemas  $Sc=1000$ .



**Figura 4.11** Correlación Sherwood-Reynolds obtenida en el reactor estudiado en un electrodo de CVR. a)Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2 en un electrodo de 60 ppp, b)Pb(II) 6 ppm en  $\text{NaCl}$  0.5 M a pH 2 en un electrodo de 100 ppp, y c)Pb(II)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M a pH 2 en un electrodo de 10 ppp.

### 4.3.2 $K_m A_e$ por electrólisis.

#### 4.3.2.1 En medio de nitratos.

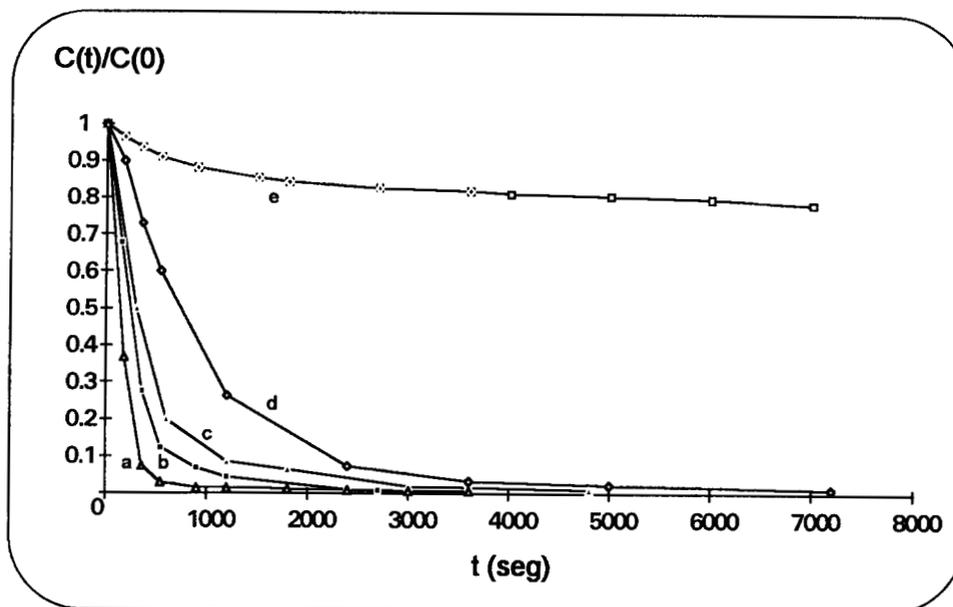
Como ya se ha mencionado, conociendo el decaimiento de la concentración del ion metálico mediante una electrólisis, se puede determinar el coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ , que debe ser el mismo que el encontrado por mediciones de corriente límite  $i_L$ . En la electrólisis del Pb(II) en medio ácido de nitratos se aplicó un potencial de  $-1.4 \text{ V/SSE}$  durante una hora, tomando alícuotas de

5 ml en diferentes espacios de tiempo, determinándose la concentración por absorción atómica a cada muestra tomada. El decaimiento de la concentración con respecto al tiempo del Pb(II) en medio ácido de nitratos se muestra en la figura 4.12, para diferentes formas geométricas de electrodo, donde la concentración está normalizada. En esta figura observamos nuevamente un decaimiento exponencial debido a que la celda se comporta como un reactor tipo batch y que la concentración cae más rápidamente al aumentar el área específica del electrodo, aunque en este caso para el fieltro no se tuvo el mismo resultado que en los experimentos de Cu(II) en medio ácido de sulfatos. Lo anterior podría ser atribuido a que en la construcción del electrodo de fieltro, la forma que se le da es la misma, sin embargo la configuración interna es con certeza muy diferente, generando una distribución de corriente no uniforme.

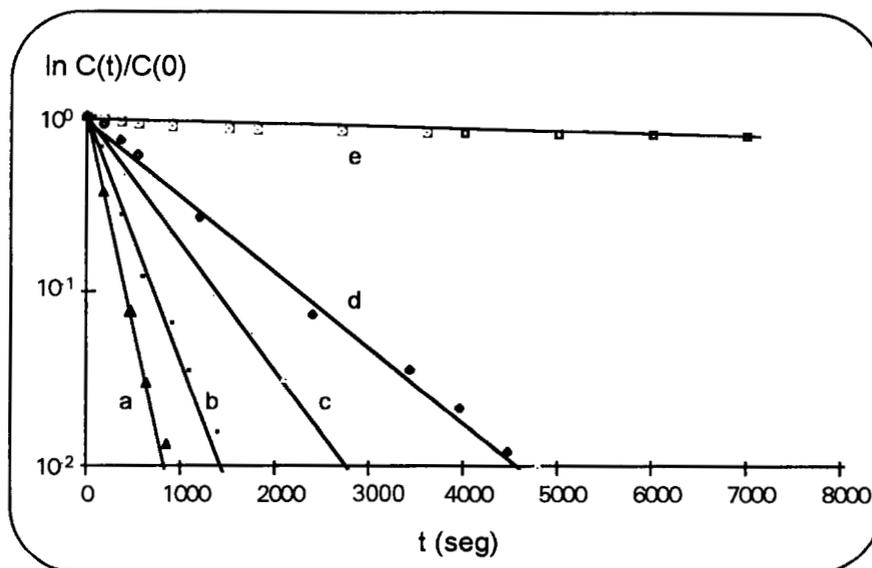
Por otro lado, para el electrodo plano nuevamente vemos que la concentración del ion metálico en la solución no disminuye más allá del 90% durante el tiempo de electrólisis aplicado. La gráfica 4.13 semi-log nos confirma el decaimiento exponencial de la concentración con respecto al tiempo, al observar la linealidad de la pendiente. El producto  $K_m A_e$  a la velocidad de flujo de la electrólisis ( $v = 0.083$  m/s) para un electrodo de 10, 45 y 100 ppp se muestran en la tabla 4.6, donde observamos que comparado con el obtenido por mediciones de  $i_L$  es muy similar. Únicamente se muestra en la tabla 4.6 el producto  $K_m A_e$  en un electrodo de 10 ppp obtenido por mediciones de  $i_L$ , ya que con un electrodo de 45 y 100 ppp, las curvas i-E presentaban una pendiente lineal, sin observarse bien definido una región donde la corriente permanece constante ( $i_L$ ), lo cual puede ser debido a que el barrido de potencial modifica la superficie del electrodo.

**Tabla 4.6** Comparación del coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ , para el Pb(II) en medio ácido de nitratos ( $v = 0.083$  m/s).

Electrodo Poroso	a) Por Electrólisis	b) Por mediciones de $i_L$
	$K_m A_e$ ( $s^{-1}$ )	$K_m A_e$ ( $s^{-1}$ )
10 ppp	0.0457	0.0326
45 ppp	0.0877	-
100 ppp	0.1728	-



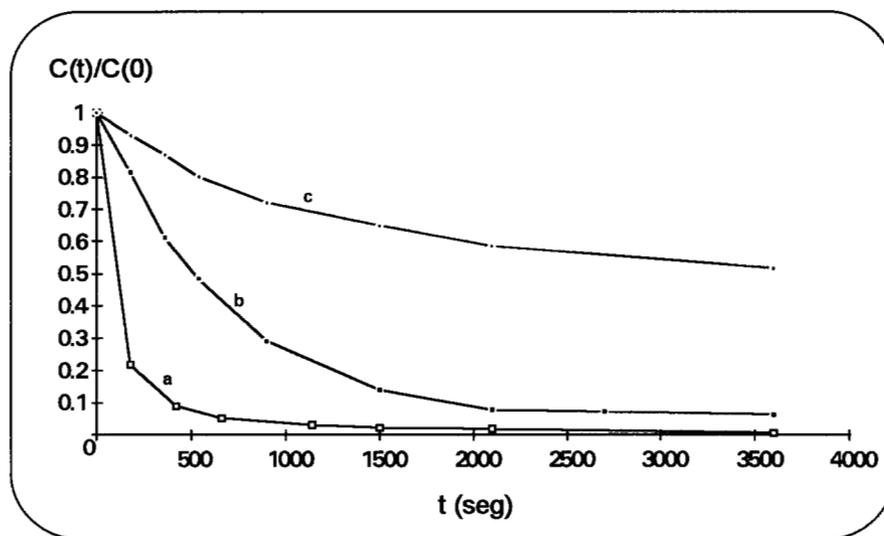
**Figura 4.12** Decaimiento de la concentración del ion metálico  $Pb(II)$   $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $NaNO_3$  0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en diferentes electrodos: a) 100 ppp, b) Filtro, c) 45 ppp, d) 10 ppp y e) Electrodo plano. Potencial aplicado -1.4 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s.  $T = 25^\circ C$  y con purga de nitrógeno.



**Figura 4.13** logaritmo del decaimiento de la concentración del  $Pb(II)$   $1 \cdot 10^{-3}$  M en  $NaNO_3$  0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en diferentes electrodos: a) 100 ppp, b) Filtro, c) 45 ppp, d) 10 ppp y e) Electrodo plano. Potencial aplicado -1.4 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s.  $T = 25^\circ C$  y con purga de  $N_2$ .

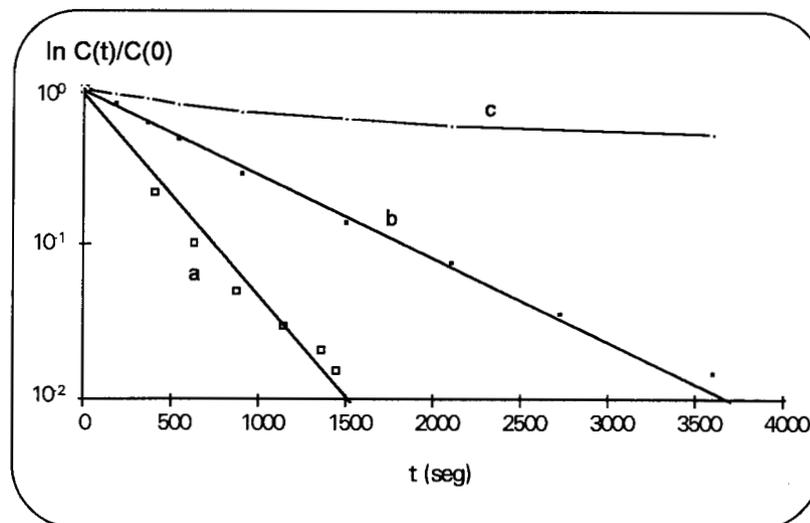
### 4.3.2.2 En medio de sulfatos.

En la electrólisis del Pb(II) en medio ácido de sulfatos se aplicó un potencial de -1.6 V/SSE durante una hora y se determinó el decaimiento de la concentración con respecto al tiempo en tres diferentes ppp de CVR: 10, 45 y 100. Para este sistema ya no se utilizó el electrodo plano porque el tiempo de recuperación del metal es muy grande, la eficiencia de la corriente es muy poca y su uso no cumple el objetivo en este trabajo. Tampoco se utilizó el fieltro porque la recuperación del metal no es homogénea en toda el área específica del electrodo. El decaimiento de la concentración del Pb(II) en medio ácido de sulfatos se muestra en la figura 4.14, donde la concentración está normalizada. En esta figura observamos nuevamente el decaimiento exponencial de la concentración y que esta cae más rápidamente al aumentar el área específica del electrodo.



**Figura 4.14** Decaimiento de la concentración del ion metálico Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en tres diferentes ppp de CVR: a)100 ppp, b)45 ppp, y c)10 ppp. Potencial aplicado -1.6 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s.  $T = 25^\circ\text{C}$  y con purga de  $\text{N}_2$ .

La gráfica 4.15 semi-log del decaimiento de la concentración nos confirma que la celda se comporta como un reactor tipo batch, observando la linealidad de la pendiente. Con ayuda de esta pendiente, para cada número de poros por pulgada de electrodo y con la ec. AB.19 determinamos el producto  $K_m A_e$  a la velocidad de flujo de la electrólisis, el producto  $K_m A_e$  se muestra en la tabla 4.7.



**Figura 4.15** logaritmo del decaimiento de la concentración del Pb(II) 5 ppm en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en diferentes electrodos: a)100 ppp, b)45 ppp, y c)10 ppp. Potencial aplicado -1.6 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s. T = 25°C y con purga de N<sub>2</sub>.

**Tabla 4.7** Comparación del coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ , para el Pb(II) en medio ácido de sulfatos ( $v = 0.083$  m/s).

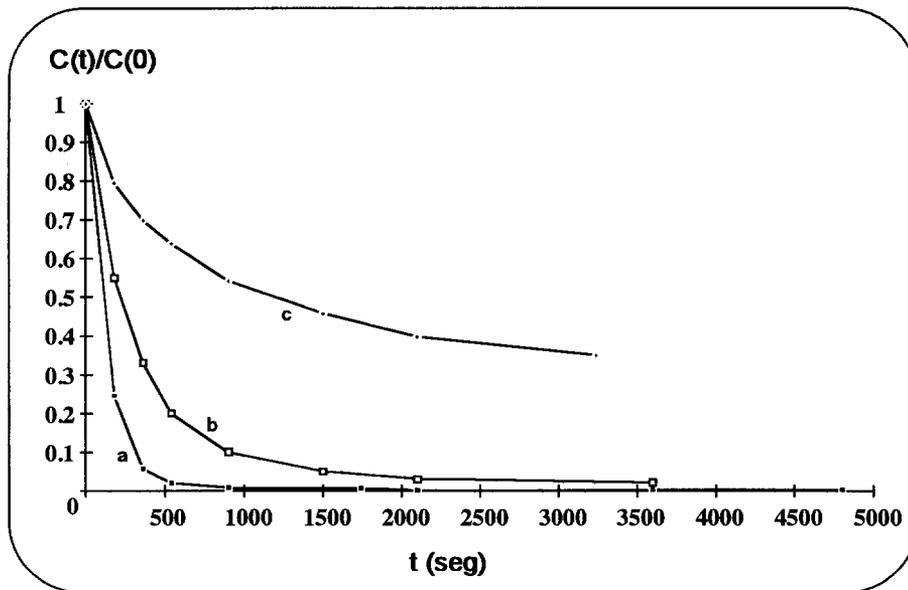
Electrodo Poroso	Electrólisis	Por mediciones de $i_L$	Por mediciones de $i_L$ tomando en cuenta la $\phi^e$
	$K_m A_e$ (s <sup>-1</sup> )	$K_m A_e$ (s <sup>-1</sup> )	$K_m A_e$ (s <sup>-1</sup> )
10 ppp	0.012	0.3	0.025
45 ppp	0.05	0.5	0.04
100 ppp	0.08	1	0.23

La tabla 4.7 nos muestra que si tomamos en cuenta la eficiencia de la corriente en el producto  $K_m A_e$  obtenido por mediciones de  $i_L$ , éste se asemeja más al obtenido por electrólisis y al obtenido para Cu(II). Esto puede ser debido a que la corriente límite  $i_L$  alcanzada a una velocidad de 0.083m/s en un electrodo de CVR no se asume que contribuya al 100% en la reducción de Pb(II) en medio ácido de sulfatos, sino que hay reacciones secundarias que asumen mayor importancia como la reducción de protones. Lo que podemos verificar tomando en cuenta la eficiencia de la corriente de la tabla 4.9 de la electrólisis del Pb(II) en medio ácido de sulfatos, llevada a cabo a -1.6 V/SSE.

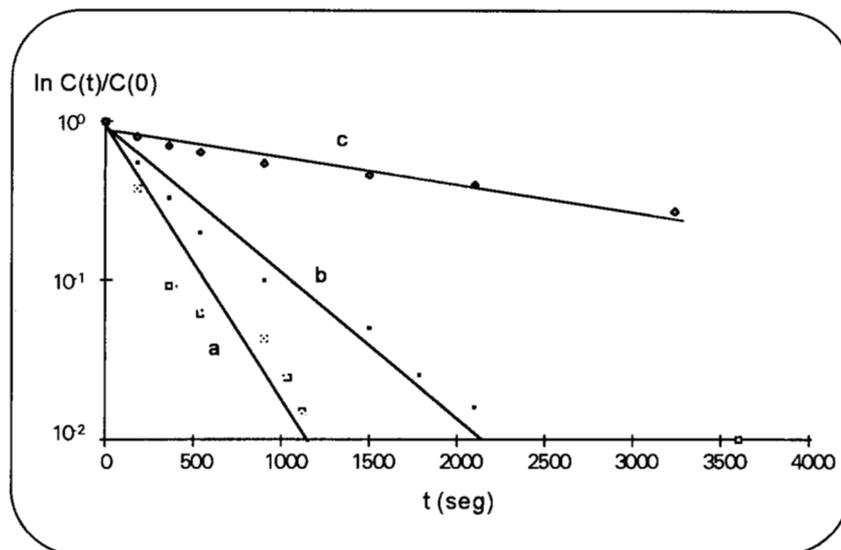
### 4.3.2.3 En medio de cloruros.

En la electrólisis del Pb(II) en medio ácido de cloruros se aplicó un potencial de -1.2 V/SSE durante una hora, tomando alícuotas de 5 ml en diferentes espacios de tiempo. El decaimiento de la concentración con respecto al tiempo del Pb(II) en medio ácido de cloruros se muestra en la figura 4.16, para diferentes ppp de electrodo, donde la concentración está normalizada. En esta figura observamos nuevamente un decaimiento exponencial y que la concentración decae más rápidamente al aumentar el área específica del electrodo. Nuevamente no se empleó el electrodo plano y el fieltro.

La gráfica 4.17 semi-log del decaimiento de la concentración nos confirma que la celda se comporta como un reactor tipo Batch. El producto  $K_m A_e$  a la velocidad de flujo de la electrólisis (0.083 m/s) encontrado para cada ppp de CVR se muestra en la tabla 4.8. Comparando para un electrodo de 100 ppp el producto  $K_m A_e$  obtenido por mediciones de  $i_L$  de la tabla 4.3 a 0.083 m/s con el obtenido por electrólisis, éstos son similares, lo que puede indicar una buena eficiencia de corriente.



**Figura 4.16** Decaimiento de la concentración del ion metálico Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en tres diferentes ppp de electrodo: a)100 ppp, b)45 ppp, y c)10 ppp. Potencial aplicado -1.2 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s. T = 25°C y con purga de N<sub>2</sub>.



**Figura 4.17** logaritmo del decaimiento de la concentración del Pb(II) 6 ppm en NaCl 0.5 M a pH 2 con respecto al tiempo durante la electrólisis, en tres diferentes ppp de electrodo: a)100 ppp, b)45 ppp, y c)10 ppp. Potencial aplicado -1.2 V/SSE. Velocidad lineal de flujo = 0.083 m/s. T = 25°C y con purga de N<sub>2</sub>.

**Tabla 4.8** Coeficiente de transferencia de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$ , para el Pb(II) en medio ácido de cloruros.

Electrodo Poroso	Por Electrólisis
	$K_m A_e$ (s <sup>-1</sup> )
10 ppp	0.02
45 ppp	0.07
100 ppp	0.18

#### 4.4 Energía de consumo durante la electrólisis en los tres medios estudiados.

Los valores de la eficiencia de la corriente en cada medio estudiado y la energía de consumo gastada durante la electrólisis cuando se han electroлизован el 90% de la especie electroactiva, se muestran en la tabla 4.9. Puede observarse que la eficiencia de la corriente para la recuperación de Pb(II) en diferentes medios sigue una secuencia general: Sulfatos < Nitratos < Cloruros, de tal forma que la recuperación de Pb(II) en sulfatos es la más ineficiente, mientras que en cloruros es la más eficiente.

Asimismo la energía de consumo  $E_s$ , sigue la secuencia: Sulfatos > Nitratos > Cloruros, lo que indica nuevamente la baja eficiencia de la corriente en medio ácido de sulfatos. En cloruros la energía de consumo para la recuperación de Pb(II) muestra ser la más baja.

**Tabla 4.9** Eficiencia de la corriente  $\phi^e$  y energía de consumo  $E_s$  para electrolyzar el 90% de la especie electroactiva en un electrodo de CVR para los tres sistemas estudiados.

CVR (ppp)	Medio	$\phi^e$ (%)	$E_s$ (kWh/mol)
10	Nitratos	36	0.098
45		22	0.209
100		52	0.074
10	Sulfatos	5.4	2.58
45		6	2.65
100		24	0.587
10	Cloruros	50	0.074
45		35	0.083
100		60	0.021

Como se ha demostrado, la recuperación de Pb(II) puede llevarse a cabo en los tres medios estudiados. La tabla 4.10 nos muestra que la concentración del Pb(II) puede ser reducida a menos de 1 ppm en cualquiera de los tres medios estudiados.

**Tabla 4.10** Comparación de la recuperación de Pb(II) de los tres diferentes medios estudiados en un electrodo de 45 ppp..

Medio	[Pb(II)] <sub>inicial</sub>	[Pb(II)] <sub>final</sub>	E (V)/SSE	t(seg) para electrolizar el 90% del Pb(II)	ϕe al electrolizarse el 90% del Pb(II)
NaCl	6 ppm	0.3	-1.2	900	35
NaNO <sub>3</sub>	85 ppm	0.5	-1.4	1200	22
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 ppm	0.5	-1.6	2100	6

De acuerdo a la tabla 4.9, 4.10 y al estudio hecho del transporte de masa en medio de cloruros, aquí la eficiencia de la corriente es buena, el tiempo para electrolizar el 90% del ion metálico es el más corto, la corriente que se necesita para reducir el Pb(II) es menor que en los otros medios y esto puede ser debido a que los cloruros ayudan a la reducción del Pb(II) en este medio, debido a que: a) El transporte de masa no es afectado por la formación de complejos solubles de plomo con el Cl<sup>-</sup>, lo que tampoco afecta el coeficiente de difusión aparente, así el transporte de masa hacia la superficie del electrodo permanece invariable con la adición de cloruros en la solución, b) Se incrementa la velocidad de nucleación en presencia de haluros, ya que los cloruros son adsorbidos en la superficie del electrodo, formándose los complejos de Pb sobre la superficie, lo que incrementa los sitios activos para la nucleación, c) No hay una variación sistemática en presencia de cloruros, lo que el depósito de Pb(II) ocurre en toda la superficie de una manera no uniforme y aglomerada. [53]

En medio de nitratos la reducción de Pb(II) no es totalmente controlada por el transporte de masa, debido a que los iones nitrato influyen en el cambio del número y tipo de sitios activos. Además, influyen en el cambio del coeficiente de difusión y en la viscosidad de la solución. [54]

En sistema Pb(II) en medio ácido de sulfatos ocurren reacciones secundarias que ocupan un porcentaje alto de la corriente para ser llevadas a cabo. Estas reacciones pueden ser la reducción de protones, debido a que para poder reducir un buen % de Pb(II) en sulfatos es necesario aplicar un potencial muy negativo y esto ocasiona la facilidad de que haya la presencia de hidrógeno, además en medio básico los núcleos frescos de plomo que se

acaban de depositar en la superficie del electrodo son muy reactivos con el oxígeno y en medio ácido ocurre una formación de óxidos, de manera que si existe oxígeno, el cual contribuye en el incremento de la corriente. La formación de una capa poco conductora de sulfatos en la superficie impide que la reducción de Pb(II) esté controlada totalmente por el transporte de masa.

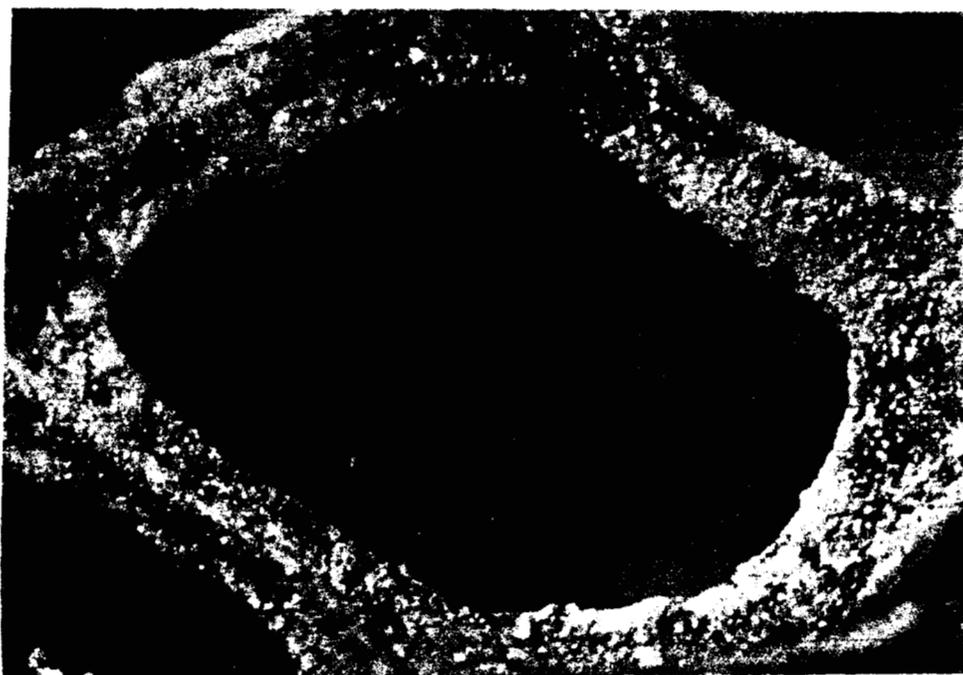
La relación entre el consumo de energía  $E_s$  con el rendimiento espacio-tiempo, las moles tratadas por unidad de volumen de electrodo por hora de la tabla 4.11, muestra que un electrodo de 100 ppp puede tratar 6 veces la misma cantidad de solución que con uno de 10 ppp y 1.5 veces que un electrodo de 60 ppp, para electrolizar el 90% de la especie electroactiva con diferente consumo de energía. Por otro lado, los valores del consumo de potencia volumétrica normalizada,  $W_n^v$  la cual es calculada con el valor del consumo de energía cuando se han electrolizado el 90% de la especie electroactiva y el espacio-velocidad normalizado  $S_n$ , muestran que un electrodo de 100 ppp consume 17 veces más potencia que uno de 10 ppp, pero tiene un espacio-velocidad normalizado superior a los demás ppp. El término  $S_n$  es el volumen de electrolito, en el cual la concentración del metal puede ser reducida por un factor de 10 por unidad de tiempo y volumen de reactor, asumiendo una reacción completamente controlada por el transporte de masa.

**Tabla 4.11** Parámetros que definen la eficiencia del reactor, obtenidos al electrolizar el 90% de la especie electroactiva durante la electrólisis. Sistema Pb(II) en medio ácido de cloruros

<b>CVR ppp</b>	<b><math>E_s</math> kWh m<sup>-3</sup></b>	<b><math>\rho_{ST}</math> mol/h lt</b>	<b><math>S_n</math> m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b><math>W_n^v</math> kW m<sup>-3</sup></b>
10	0.0021	0.01	100	0.21
45	0.0024	0.04	400	0.96
100	0.006	0.06	600	3.6

#### **4.5 Fotografías de los depósitos de Pb(II) sobre un electrodo de CVR.**

La figura 4.18, 4.19 y 4.20 muestra las fotografías tomadas con un microscopio marca Nikon tipo 102, modelo MMD 24000; de los depósitos de Pb(II) en un electrodo de CVR. Donde podemos observar que los depósitos en los tres medios estudiados son diferentes. En medio de nitratos se observa un depósito cristalino, en medio de sulfatos se observa una capa delgada, fina y no cristalina, y en medio de cloruros se observa un depósito cristalino aglomerado. Para tener una conclusión más precisa sobre la forma de depósito del Pb(II) en los tres diferentes medios, se realizarán posteriormente micrografías de fuerza atómica.



**Figura 4.18** Fotografía del depósito de Pb(II) en medio de nitratos, en un electrodo de CVR de 10 ppp.



**Figura 4.19** Fotografía del depósito de Pb(II) en medio de sulfatos, en un electrodo de CVR de 10 ppp.



**Figura 4.20** Fotografía del depósito de Pb(II) en medio de cloruros, en un electrodo de CVR de 10 ppp.

#### 4.6 Disolución de las placas de Plomo de baterías de automóvil.

Como se había mencionado al inicio de este capítulo, el problema en las aguas de desecho industrial provenientes de la industria de las baterías de automóvil, es el contenido de plomo y la acidez. Las baterías de automóvil se componen de las siguientes partes:

- a) Electrodo positivo de  $\text{PbO}_2\text{-PbSO}_4$ .
- b) Electrodo negativo de  $\text{Pb-PbSO}_4$ .
- c) Como electrolito se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.
- d) La membrana intercambiadora de iones es de un químico estable al electrolito a la temperatura de operación.
- e) Los colectores de corriente hechos generalmente de plomo.
- f) El cuerpo de la batería es hecho de polipropileno.

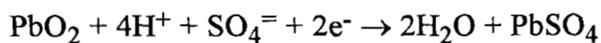
La composición promedio de las baterías se muestra en la siguiente tabla, las cuales fueron obtenidos por análisis de baterías de diferentes tipos. [55,56]

**Tabla 4.12** Composición química de las baterías de automóvil gastadas.

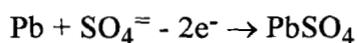
Componente	% peso
Ácido Sulfúrico	6.28
Plomo	50.5
Antimonio	0.74
Titanio, Arsénico	0.09
Polipropileno	5.9
Agua	17.45
No metales	4.54
Membranas separadoras	2.9
Cuerpo de la batería	11.6

Las reacciones electroquímicas en la descarga de las baterías son las siguientes:

Cátodo.

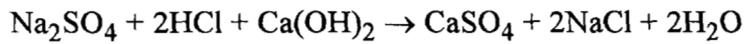
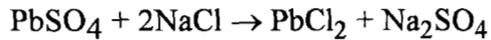
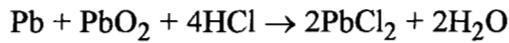


Ánodo.



Actualmente existe el proceso PLACID en el reciclaje de baterías gastadas. Este proceso es aplicado para recuperar plomo de óxidos de plomo secundarios.

Un trabajo posterior al mostrado en esta tesis, podría ser el de reciclaje de baterías gastadas usando la celda de flujo cruzado con cátodo de CVR. Para llevar a cabo este proceso, tendrían que tratarse los desechos de plomo solidos mediante un tratamiento químico con salmuera ácida caliente (50°C), donde las reacciones involucradas son: [57]



El proceso posterior sería el tratamiento de la disolución resultante por medio de un reactor electroquímico de flujo cruzado con electrodo poroso. En un estudio preliminar se comprobó que el tratamiento químico ofrece buenas posibilidades. Los resultados de este tratamiento químico se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 4.13** Resultados obtenidos de un tratamiento químico preliminar de la disolución de las placas de plomo de baterías de automóvil gastadas.

	<b>Pb disuelto en HCl 1M (T=50°C)</b>	<b>Pb disuelto en salmuera ácida a 50°C</b>
<b>Placa de batería adicionada (gr)</b>	1	1
<b>Placa disuelta (gr)</b>	0.7354	0.8605
<b>Plomo disuelto (gr)</b>	0.48	0.78

En esta tabla observamos que el mejor medio para disolver las placas de plomo de las baterías gastadas es en salmuera ácida caliente.

#### **4.7 Conclusión.**

Se observó que la reducción de Pb(II) en un electrodo de Carbón Vítreo de disco rotatorio sólido para los tres medios estudiados, se lleva a cabo por transporte de masa, excepto para la reducción de Pb(II) en sulfatos en donde esto ocurre únicamente cuando se tiene una superficie de carbón limpia y pulida.

Por otra parte se vio que la reducción de Pb(II) en electrodos tridimensionales de carbón vítreo reticulado se lleva a cabo por transporte de masa solo en medios ácidos de nitrato y cloruro, mientras que la reducción de Pb(II) en sulfatos es solo parcialmente controlada por transporte de masa.

Asimismo en los experimentos de electrólisis con electrodos de carbón vítreo reticulado se demuestra que la concentración del ion Pb(II) en los tres medios puede disminuirse hasta menos de 0.5 ppm, lo cual muestra que este tipo de electrodos y configuración de celda pueden ser considerados para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria de las baterías. Sin embargo se encontró que el gasto de energía es mayor cuando el ion Pb(II) se encuentra en medio ácido de sulfatos. Esto probablemente se debe a la formación de una pequeña capa semiconductor de PbSO<sub>4</sub> que impide que el depósito se lleve a cabo bajo condiciones de transporte de masa y que obliga a llevar el potencial a valores más negativos a fin de llevar a cabo el depósito de Pb(II), con la consecuente interferencia de la reacción de evolución de hidrógeno. Se encontró también que la recuperación de Pb(II) con menos gasto de energía se lleva a cabo en medio ácido de cloruros, esto probablemente se debe a que la adsorción de cloruros sobre el electrodo facilita la reducción del Pb(II).

## Conclusiones generales

El uso de electrodos porosos de CVR en los reactores electroquímicos, reduce la concentración del ion metálico en soluciones diluidas hasta menos de 1 ppm, no sucediendo así emplear un electrodo plano. El uso del fieltro de grafito también reduce la concentración hasta menos de 1 ppm, pero durante el depósito del metal puede taparse impidiendo el paso del fluido.

La reacción de reducción del Cu(II) en  $\text{SO}_4^{=}$  es controlada totalmente por el transporte de masa y permite caracterizar fácilmente el reactor de flujo cruzado mediante la correlación de los números adimensionales. La correlación obtenida concuerda con la de reactores que emplean como cátodo electrodos de CVR. El transporte de masa en electrodos de CVR es 4 veces mayor que en un electrodo plano y 60 veces menor que en un electrodo de fieltro de grafito.

El anion del electrolito soporte tiene una influencia muy particular en la reducción del Pb(II). En medio de sulfatos, la reducción de plomo es controlada por el transporte de masa, únicamente sobre superficies limpias. En medio de cloruros la reducción de Pb(II) se ve favorecida por la adsorción de iones cloruros en la superficie del electrodo. En medio de nitratos la reducción de Pb(II) es parcialmente controlada por el transporte de masa debido a que los iones nitratos influyen en el número y tipo de sitios activos, así como en el cambio del coeficiente de difusión y viscosidad de la solución. El depósito de plomo es diferente en cada uno de los tres diferentes medios, por lo que se sugiere un estudio posterior del depósito de plomo a través de un seguimiento del depósito por Scanning Tunneling Microscopy.

La eficiencia de la corriente en la electrólisis de Pb(II) en los tres diferentes medios estudiados sigue el orden  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{=}$ . Esto es debido a que en sulfatos se forma una capa semiconductor de sulfatos y el Pb(II) es reducido aplicando solo potenciales muy catódicos.



## Anexo A.- Figuras de mérito.

En la industria, el parámetro económico más importante a considerar es la rentabilidad de un proceso. Para conocer la rentabilidad de un proceso, es de gran importancia conocer una serie de criterios que permitan evaluar el funcionamiento de cada unidad de proceso. Los criterios que se evalúan en un reactor electroquímico son las figura de mérito. Las figuras de mérito dependen del volumen del reactor y del tiempo del proceso, se clasifican en 4 grupos: puntuales, temporales, locales y globales, las más utilizadas son las puntuales y las globales, por ejemplo: [8]

### 1.- Tasa de conversión, $X_A$ .

La tasa de conversión es la fracción de reactivo original que se ha transformado en un tiempo  $t$ , está definida como:

$$X_A = \frac{m(0) - m(t)}{m(0)} = 1 - \frac{m(t)}{m(0)} \quad (\text{AA.1})$$

Donde  $m(0)$  es la masa del reactivo al inicio del proceso,  $m(t)$  es la masa del reactivo después de haber transcurrido un tiempo  $t$  del proceso.

La tasa de conversión se puede calcular para procesos no estacionario (Batch) o estacionarios (flujo continuo). Si el volumen del electrolito es constante, la expresión puede escribirse en términos de concentración de reactantes a un tiempo  $t=0$ ,  $c(0)$  y un tiempo  $t=t$ ,  $c(t)$ .

$$X_A = \frac{c(0) - c(t)}{c(0)} = 1 - \frac{c(t)}{c(0)} \quad (\text{AA.2})$$

Para un reactor flujo en continuo, la expresión correspondiente es:

$$X_A = \frac{c_e - c_s}{c_e} = 1 - \frac{c_s}{c_e} \quad (\text{AA.3})$$

Una conversión máxima puede ser obtenida cuando la reacción es controlada por el transporte de masa.

## 2.- Eficiencia de la corriente, $\phi^e$ .

En la práctica, generalmente sucede que en un electrodo no sólo se lleva a cabo la reacción de interés, es decir que existen reacciones secundarias que también consumen una parte de la corriente que pasa por el electrodo. Así pues, la eficiencia de la corriente es:

$$\phi^e = \frac{mnF}{q_T} = \frac{nFV}{q_T} \Delta c = \frac{q_{nec}}{q_T} \quad (AA.4)$$

## 3.- Rendimiento global del proceso, $\theta_p$ .

Esto representa la cantidad deseada de un producto obtenida por unidad de masa de reactivo consumido, tomando en cuenta la estequiometría de la reacción.

$$\theta_p = \frac{n_r m_p}{n_p (m(0) - m(t))} \quad (AA.5)$$

## 4.- Selectividad global, $S_p$ .

La selectividad describe la formación relativa del producto principal con respecto a otros.

$$S_p = \frac{m_p / n_p}{\sum_{\text{prod}} m_{pi} / n_{pi}} \quad (AA.6)$$

## 5.- Voltaje de la celda, $E_{cel}$ .

Es el voltaje entre el cátodo y el ánodo, para conocer el voltaje de la celda es necesario considerar el potencial de caída óhmica de la celda  $iR_{cel}$  y del circuito eléctrico  $iR_{circ}$ .

$$E_{cel} = E_c - E_A - iR_{cel} - iR_{circ} \quad (AA.7)$$

Considerando el potencial de equilibrio para el ánodo y el cátodo.

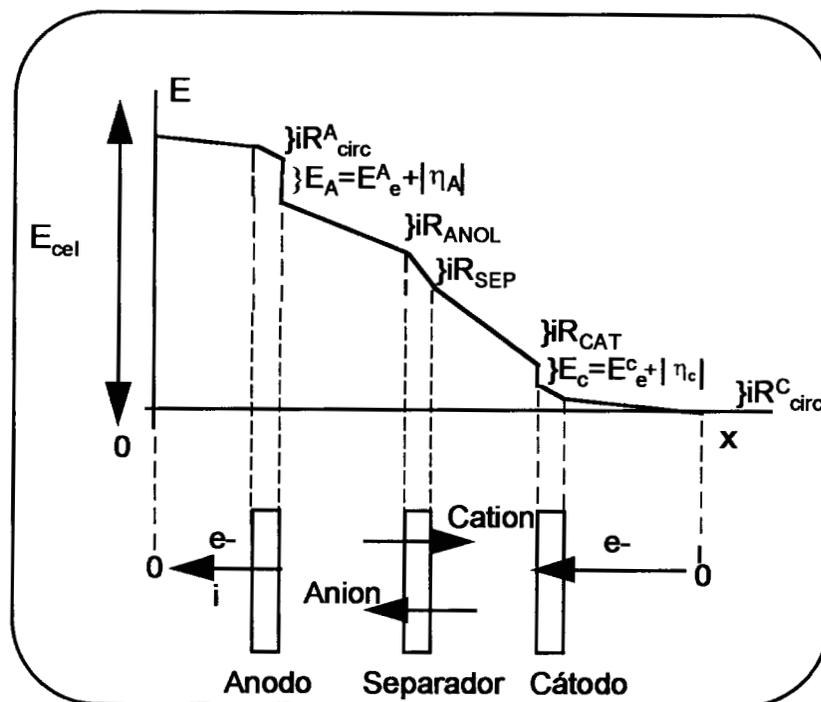
$$E_{cel} = (E_c^\circ - E_A^\circ) - |\eta_c| - |\eta_A| - iR_{cel} - iR_{circ} \quad (AA.8)$$

Los potenciales reversibles  $E_c^\circ - E_A^\circ$  podrían ser minimizados utilizando condiciones que favorezcan el transporte de masa; los sobrepotenciales  $\eta$  pueden ser minimizados utilizando electrodos que catalizen la reacción; el  $iR_{cel}$  podría ser minimizado usando un electrolito con alta conductividad y reduciendo la distancia interelectrodos; el  $iR_{circ}$  es la caída de potencial dentro de los electrodos y conexiones eléctricas.

Si colocamos una membrana entre los electrodos, ésta aumenta la resistencia, pero también aumenta el rendimiento de la corriente, el rendimiento global y ayuda a conservar en buen estado los electrodos. Entonces el potencial de la celda es:

$$E_{cel} = -(iR_{circ}^c) - (E_c^\circ + |\eta_c|) - (iR_{cat}) - (iR_{mem}) - (iR_{anol}) - (E_A^\circ + |\eta_A|) - (iR_{circ}^A) \quad (AA.9)$$

En la figura siguiente podemos observar la caída de potencial dentro de la celda. La situación es más complicada si se tiene un electrodo poroso y además si hay evolución de algún gas.



**Figura AA.1** Caída de potencial dentro de una celda electroquímica.

6.- Consumo de energía electrolítica,  $E_s$ .

La contribución del voltaje de la celda al costo total de la potencia podría ser considerado en la celda electrolítica; a corriente constante:

$$E_{cel} = iR_{tot} \quad (AA.10)$$

Donde  $R_{tot}$  es la suma de todas las resistencias existentes dentro de la celda, entonces el costo de potencia está dado por:

$$W = iE_{cel} = i^2R_{tot} \quad (AA.11)$$

El consumo de energía electrolítica se puede expresar por unidad de mol, unidad de masa y unidad de volumen, por medio de la ley de Faraday.

1.- Consumo de energía molar: 
$$E_s = \frac{W_{cel}}{m} = \frac{-nFE_{cel}}{\phi} = [J / mol] \quad (AA.12)$$

$$2.- \text{ Consumo de energía específica: } E_s = \frac{W_{\text{cel}}}{w} = \frac{-nFE_{\text{cel}}}{M\phi} = [\text{J} / \text{Kg}] \quad (\text{AA.13})$$

$$3.- \text{ Consumo de energía volumétrico: } E_s = \frac{W_{\text{cel}}}{V_m} = \frac{-nFE_{\text{cel}}}{V_m\phi} = [\text{J} / \text{m}^3] \quad (\text{AA.14})$$

En la práctica es más común emplear unidades kWh/mol, kWh/Kg, kWh/m<sup>3</sup>, y estas unidades las podemos obtener si dividimos entre  $3.6 \cdot 10^6$ .

7.- Área activa del electrodo por unidad de volumen,  $A_s$ .

Para un mejor diseño de un reactor electroquímico, es importante tener una gran área de electrodo en un espacio de reactor lo más compacto posible. La cantidad de ion metálico electrolizado es directamente proporcional al área activa del electrodo. El área del electrodo por unidad de volumen de reactor, está definida como:

$$A_s = \frac{A}{V_R} \quad (\text{AA.15})$$

En el caso de los electrodos tridimensionales, es conveniente definir un área de electrodo por unidad de volumen de electrodo.

$$A_e = \frac{A}{V_e} \quad (\text{AA.16})$$

8.- Coeficiente de transporte de masa,  $K_m$ .

En los procesos controlados por el transporte de masa llevados a cabo por difusión y convección, el coeficiente de transporte de masa está definido por:

$$K_m = \frac{i_L}{nFAc} \quad (\text{AA.17})$$

El cual ya ha sido definido en el capítulo 1 (ecuación 1.1), Este coeficiente también puede ser considerado en términos de densidad de corriente límite,  $j_L$ , la cual está normalizada con respecto al seno de la concentración de la especie electroactiva,  $c$ .

El  $K_m A_e$  influye en el diseño de ecuaciones de todos los reactores electroquímicos, donde ocurre una reacción controlada por el transporte de masa. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo el depósito de un metal, bajo condiciones de  $i_L$ , el depósito del metal forma superficies rugosas, las cuales muestran un incremento del área activa y del coeficiente de transporte de masa  $K_m$  debido a las microturbulencias generadas cerca de la superficie del electrodo.

#### 9.- Espacio-tiempo, $\tau_{ST}$ y rendimiento espacio-tiempo, $\rho_{ST}$

Estos parámetros son usados para describir la inversión de costos para un reactor electroquímico.

El espacio-tiempo es definido como la relación entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico:

$$\tau_{ST} = \frac{V_R}{Q_V} \quad (\text{AA.18})$$

Donde  $V_R$  es el volumen del electrolito en el reactor, entonces  $\tau_{ST}$  es equivalente al tiempo de residencia,  $\tau$ . El espacio-tiempo es entonces el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas.

El rendimiento espacio-tiempo,  $\rho_{ST}$  es la masa de producto por unidad de tiempo ( $dw/dt$ ), el cual puede ser obtenido en una unidad de volumen de reactor  $V_R$ .

$$\rho_{ST} = \frac{1}{V_R} \frac{dw}{dt} \quad (\text{AA.19})$$

En un sistema a volumen constante;  $dw/dt$  puede ser expresado en términos del cambio de la concentración, la masa molar de las especies y del flujo volumétrico.

$$dw/dt = \Delta c M Q_v \quad (\text{AA.20})$$

Rearreglando la ecuación AA.19, tenemos:

$$\rho_{ST} = \frac{\Delta c M}{\tau_{ST}} \quad (\text{AA.21})$$

La aplicación de las leyes de Faraday bajo condiciones de corriente constante, permite que  $dw/dt$  se pueda expresar como:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\phi M i}{nF} \quad (\text{AA.22})$$

Por lo tanto, la ecuación AA.21 puede escribirse como:

$$\rho_{ST} = \frac{\phi M i}{nF V_R} = \frac{\phi j A M}{nF V_R} \quad (\text{AA.23})$$

Como  $A/V_e = A_e$  para un reactor que emplea electrodos tridimensionales, donde  $A_e$  es el área activa del electrodo por unidad de volumen del electrodo, el rendimiento espacio-tiempo puede ser expresado como:

$$\rho_{ST} = \frac{A_e j \phi M}{nF} \quad (\text{AA.24})$$

El cual es directamente proporcional a la densidad de corriente ( $\phi j$ ) y al  $A_e$ . Si  $j$  está en  $\text{Am}^{-2}$ ,  $M$  está en  $\text{Kg/mol}$ ,  $A_e$  en  $\text{m}^{-1}$  y  $F$  en  $\text{A s/mol}$ ; entonces  $\rho_{ST}$  está en unidades de  $\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

Bajo condiciones de reacción controladas completamente por el transporte de masa y con una eficiencia  $\phi$  del 100%, entonces:

$$\rho_{ST} = \frac{A_e j_L M}{nF} \quad (\text{AA.25})$$

La cual puede ser escrita en términos del coeficiente del transporte de masa,  $K_m$ .

$$\rho_{ST} = A_e K_m M c \quad (\text{AA.26})$$

El rendimiento espacio-tiempo es por lo tanto directamente proporcional al área activa del electrodo por unidad de volumen, al coeficiente de transferencia de masa y a la concentración de las especies con un peso molecular dado.

En comparación con muchos reactores químicos heterogéneos, el rendimiento espacio-tiempo de reactores electroquímicos es relativamente bajo. Esto se asocia primeramente con valores bajos de  $A_e$  y la dificultad de controlar la distribución de potencial. Es conveniente expresar el rendimiento espacio-tiempo en términos de fracción de conversión en un reactor. Bajo condiciones controladas completamente por el transporte de masa, esto puede llevarse a cabo acoplando la ecuación AA.26 con una de diseño. Por ejemplo, en el caso de un reactor simple Batch:

$$\rho_{ST} = \frac{K_m A_e M [c(0) - c(t)]}{2.3 \log \left[ \frac{c(0)}{c(t)} \right]} \quad (\text{AA.27})$$

De esta ecuación puede observarse que el rendimiento espacio-tiempo depende de la fracción de conversión y de la concentración inicial y a un tiempo  $t$ . Para comparar el rendimiento de varios reactores electroquímicos con diferentes valores de  $X_A$ ,  $c(0)$  y  $c(t)$ , es conveniente definir el rendimiento espacio-tiempo normalizado  $\rho_n$ . Por ejemplo, cuando la fracción de conversión es del 90%.

$$X_A = 1 - \frac{c(t)}{c(0)} = 0.9 \quad (\text{AA.28})$$

Donde  $c(t) = 0.1 \cdot c(0)$  y la ecuación (AA.27) queda definida como:

$$\rho_n = \frac{0.9K_m A_e M}{X_A} \log\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (\text{AA.29})$$

Como la fracción de conversión influye directamente en el rendimiento espacio-tiempo, es preferible usar  $\rho_n$  en lugar de  $\rho_{ST}$ .

#### 10.- Espacio-velocidad, $s$ y Espacio-velocidad normalizado, $s_n$

El espacio-velocidad es definido como la relación entre el flujo volumétrico y el volumen del reactor, y es inversamente proporcional al espacio-tiempo:

$$s = \frac{Q_v}{V_R} = \frac{1}{\tau_{ST}} \quad (\text{AA.30})$$

El espacio-velocidad describe la inversión de costos por unidad de volumen de electrolito. Esta figura de mérito es importante en casos donde el electrolito tiene un valor alto (como en el caso de soluciones concentradas de metales preciosos) o cuando el reactor es usado para tratamiento de aguas residuales. El espacio-velocidad es el volumen de electrolito el cual puede ser procesado en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo. La unidades son  $\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  en la práctica se utilizan  $\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , obtenidas multiplicando por 3600. Es importante relacionar el espacio-velocidad al funcionamiento de reactores, de tal forma:

$$s = \frac{1}{\tau_{ST}} = \frac{i_L}{nFV\Delta c} \quad (\text{AA.31})$$

bajo condiciones de control por transporte de masa. Para un reactor simple Batch,  $\tau_{ST} = t$  y  $\Delta c = c(0) - c(t)$ . La ecuación AA.30 muestra que el espacio-tiempo depende del cambio de concentración, por lo tanto de la concentración inicial y de la fracción de conversión.

Para facilitar la comparación entre reactores, es conveniente definir el espacio-velocidad normalizado, como:

$$s_n = \frac{1}{\tau_n} = \frac{V_n}{V_R \tau_R} \quad (\text{AA.32})$$

Donde  $\tau_n$  es el tiempo de residencia en el reactor necesario para que la fracción de conversión sea del 90%.  $V_n$  es el volumen de electrolito y  $\tau_R$  es el tiempo de residencia en el reactor ( $= V_R/Q_V$ ). El espacio-velocidad normalizado es el volumen de electrolito en el cual la concentración de reactante puede disminuir diez veces en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo. Tal como para el espacio-velocidad, las unidades son  $\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$  o, más conveniente,  $\text{m}^3, \text{m}^{-3}, \text{h}^{-1}$ .

Es útil considerar expresiones las cuales relacionan el espacio-velocidad normalizado al (máximo) funcionamiento del reactor bajo condiciones de control por transporte de masa. Considerando las ecuaciones de diseño de un reactor Batch y la ecuación AA.32

$$\log \left[ \frac{c(0)}{c(t)} \right] = \frac{K_m A t}{2.3 V} \quad (\text{AA.33})$$

Donde  $t$  es el tiempo de operación del reactor Batch para un  $V$  de electrolito. Sustituyendo  $c(t) = 0.1 * c(0)$ , la expresión para el volumen normalizado de un reactor Batch es:

$$V_n^{\text{batch}} = \frac{K_m A t}{2.3} \quad (\text{AA.34})$$

Sustituyendo la ecuación AA.34 en la ecuación del espacio-velocidad normalizado, se tiene:

$$s_n^{\text{batch}} = \frac{K_m A}{2.3 V_R} \quad (\text{AA.35})$$

Esta expresión muestra que el espacio-velocidad normalizado depende del producto del coeficiente del transporte de masa por el área activa del electrodo por volumen de reactor.

Para poder comparar los valores de  $s_n$  en diferentes reactores, es importante considerar las características del electrolito tales como el coeficiente de difusión  $D$  y la  $\nu$  viscosidad cinemática, debido a que esto afecta el valor del  $K_m$  en la ecuación AA.35 del  $s_n$ .

Las ecuación para el  $s_n$  de un reactor Batch puede también ser expresada en términos de la corriente ( $i\phi^e = i_L$ ) de la siguiente forma:

$$s_n = \frac{i\phi^e}{[c(0) - c(t)]VnF} \log \left[ \frac{c(0)}{c(t)} \right] \quad (\text{AA.36})$$

Aunque el espacio-velocidad normalizado es una expresión importante en la capacidad volumétrica de producción de un reactor, este no está relacionado con el consumo de energía volumétrico.

#### 11.- Energía volumétrica normalizada y Potencia consumida.

El consumo de energía volumétrica normalizada puede ser definida como:

$$E_n^v = \frac{E_{cel}Q}{V_n} \quad (\text{AA.37})$$

Donde  $E_{cel}$  es el voltaje de la celda,  $Q$  es la carga eléctrica total y  $V_n$  es el volumen normalizado de electrolito; ejemplo, el volumen en el cual la concentración de reactante ha sido reducida el 90%.  $E_n^v$  es el consumo de energía del electrolito cuando se ha electrolizado el 90% de la especie electroactiva por unidad de volumen del electrolito en una unidad de tiempo en unidad de volumen de reactor. Si el  $E_{cel}$  está en volt,  $Q$  está en Coulomb y  $V_n$  en  $m^3$ ; entonces  $E_n^v$  toma unidades de  $J m^{-3}$ .

La potencia electrolítica consumida puede ser reportado como la energía requerida en una unidad de tiempo. La potencia consumida volumétrica normalizada para la electrólisis está dada por:

$$W_n^v = \frac{iE_n^v}{t} \quad (\text{AA.38})$$

Sustituyendo  $E_n^v$  de la ecuación AA.36, tenemos:

$$W_n^v = \frac{E_{\text{cel}}Q}{V_n t} \quad (\text{AA.39})$$

Donde  $W_n^v$  es la potencia electrolítica requerida para electrolizar el 90% de especie electroactiva en una unidad de volumen de electrolito. Las unidades son  $W \text{ m}^{-3}$  y sí dividimos entre 1000, tenemos  $kW \text{ m}^{-3}$ .

La ecuación AA.39 también puede expresarse en términos del espacio-velocidad normalizado.

$$W_n^{v*} = \frac{E_{\text{cel}}Q}{V_n} s_n = E_n^v * s_n \quad (\text{AA.40})$$

Este consumo de energía volumétrica,  $W_n^{v*}$  ha sido normalizado para expresar la potencia requerida para tratar una unidad de volumen de electrolito en una unidad de volumen de reactor en unidad de tiempo para que el 90% de la especie electroactiva sea electrolizada. Las unidades son  $W \text{ m}^{-3}$ .

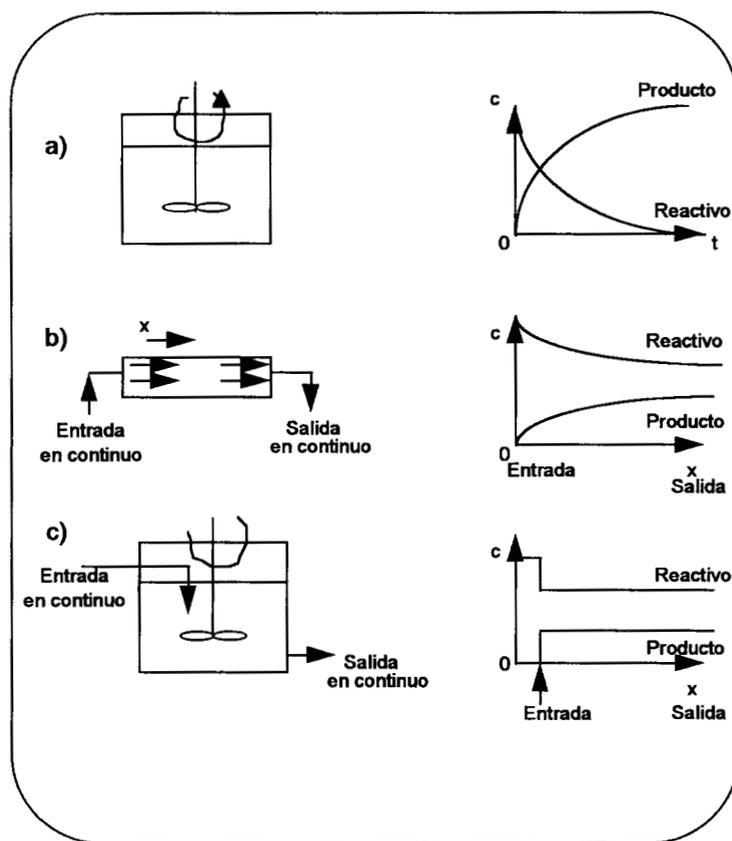
## **Anexo B.- Modelos de celdas electroquímicas.**

Las celdas electroquímicas deberán tener características tales como: a).- Alta superficie activa del área del electrodo, b).- Recuperar un porcentaje alto de la concentración del metal en un solo paso, y la capacidad de retener una gran cantidad del

metal con una alta eficiencia de la corriente, c).- Una alta relación del electrodo área/volumen del electrolito, d).- Altos rangos de transporte de masa, los cuales son alcanzados al incrementar la velocidad del electrolito, e).- Una resistencia eléctrica mínima entre el ánodo, membrana separadora y el cátodo.

Para conocer el modelo matemático que describe el funcionamiento de la celda electroquímica empleada en este trabajo, es necesario primeramente conocer el funcionamiento operacional de los reactores existentes. Generalmente hay tres formas de operación de los reactores:[4,8]

- a) Reactor simple Batch.
- b) Reactor de flujo pistón.
- c) Reactor de tanque agitado en continuo.



**Figura AB.1** Modelos de reactores. a) Reactor simple Batch, b) Reactor de flujo pistón, c) Reactor de tanque agitado en continuo.[8]

a) Reactor simple Batch.

Este tipo de reactor es ampliamente usado debido a su simplicidad y a la facilidad de estudio de la velocidad de reacción, además presenta una concentración uniforme de las especies en cualquier punto del reactor y la concentración del reactante disminuye con respecto al tiempo.

Este reactor es descargado hasta que la reacción se ha llevado en forma completa. En condiciones de un buen mezclado se asume que la reacción es de primer orden con respecto a los reactantes, siendo controlada la reacción por la transferencia de masa; así que el cambio de concentración con respecto al tiempo  $c(t)$  de los reactantes y la tasa de conversión  $X_A$  están dadas por: [8]

$$C(t) = C(0)\exp\left(\frac{-k_m A t}{V_R}\right) \quad (\text{AB.1})$$

$$X_A = 1 - \exp\frac{-k_m A}{V_R} t \quad (\text{AB.2})$$

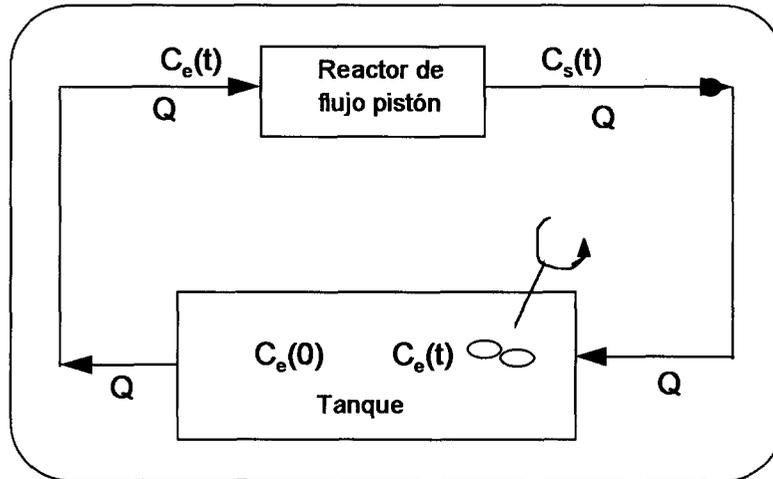
Lo cual nos muestra el decaimiento exponencial de la concentración con respecto al tiempo y la importancia del término  $K_m A$  en la conversión de los reactantes.

b) Reactor de flujo pistón. El reactor de flujo pistón o reactor tubular de flujo pistón, permite que todos los elementos contenidos dentro del fluido se desplacen a la misma velocidad dentro del reactor y por lo tanto que tengan el mismo tiempo de residencia. En cuanto a la concentración de reactivo, este varía en forma continua entre la entrada y salida del reactor. Si tenemos un reactor de flujo de un solo paso, no hay mezcla del electrolito en la dirección de flujo. La concentración de los reactantes y productos son funciones de la distancia entre la entrada y la salida de la celda y el tiempo de residencia. En este caso las expresiones matemáticas que describen este modelo son: [8]

$$C_s = C_e \exp \frac{-K_m A}{Q} \quad (\text{AB.3})$$

$$X_A = 1 - \exp \frac{-K_m A}{Q} \quad (\text{AB.4})$$

Otra versión de operar este sistema, es recirculando el electrolito a través del reactor de flujo pistón desde un recipiente con agitación, figura AB.2 Este arreglo se comporta como un reactor Batch con recirculación.



**Figura AB.2** Arreglo de un reactor de flujo pistón en recirculación con un tanque con agitación.

Si el volumen del electrolito a recircular  $V_T$  es mayor que el volumen del reactor  $V_R$ , la concentración del reactante cambiará cuando este pase a lo largo del electrodo de la celda, pero el rango de conversión de todo el sistema dependerá del número de veces que el electrolito recircule a través de la celda. El balance de masa en el tanque con agitación es:

$$V_T \frac{dc_e}{dt} = Qc_s - Qc_e \quad (\text{AB.5})$$

Donde  $V_T$  es el volumen del electrolito en el tanque. Para el reactor, el balance de masa es:

$$Qc_e - Qc_s = \frac{i}{nF} \quad (\text{AB.6})$$

Bajo condiciones de transporte de masa, el modelo matemático que nos permiten conocer el decaimiento de la concentración con respecto al tiempo es:

$$C_e(t) = C_e(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (\text{AB.7})$$

Donde  $t/\tau_T$  es el número de veces que el electrolito pasa por la celda y  $X_A$  será la misma que la empleada para un reactor de flujo pistón de un solo paso.

c) Reactor de tanque agitado en continuo. En el reactor de tanque agitado en continuo, la concentración de los reactivos y productos son uniformes dentro del reactor. Considerando un balance de masa en el reactor y estando controlada la reacción por el transporte de masa, la concentración a la salida del reactor y la tasa de conversión en un solo paso es: [8]

$$C_s = \frac{C_e}{(1 + K_m A / Q)} \quad (\text{AB.8})$$

$$X_A = 1 - \frac{1}{(1 + K_m A / Q)} \quad (\text{AB.9})$$

Estando operando este modelo en recirculación, tenemos:

$$C_e(t) = C_e(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (\text{AB.10})$$

$$X_A(t) = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right) \quad (\text{AB.11})$$

Donde  $C_e(t)$  y  $C_e(0)$  son concentraciones del flujo dentro de la celda a un tiempo  $t$  y la concentración inicial a  $t=0$ .

Un arreglo muy usado de este tipo de reactores, es colocarlos en serie con respecto al flujo del electrolito, con la finalidad de incrementar su eficiencia. Así que, de esta forma, los modelos matemáticos dependerán del número de celdas conectadas  $n_c$ .

Para un arreglo en cascada de reactores de flujo pistón:

$$C_s = C_e \exp\left(\frac{-n_c K_m A}{Q}\right) \quad (\text{AB.12})$$

Para un arreglo en cascada de reactores de tanque agitado en continuo:

$$C_s = C_e \left(1 + \frac{K_m A}{Q}\right)^{n_c} \quad (\text{AB.13})$$

### **Modelo matemático de la celda de flujo cruzado empleada en este trabajo:**

La celda de flujo cruzado empleada en este trabajo se comporta como un reactor Batch con recirculación, de acuerdo a la figura AB.2. Por lo que apartir del balance de masa para este sistema, tenemos que el modelo matemático aproximado es el de un reactor Batch, lo que se puede demostrar apartir de las ecuaciones AB.5 y AB.6.

$$\frac{-dc(t)}{dt} = \frac{i(t)}{nFV_T} \quad (\text{AB.14})$$

Esta ecuación nos indica que el sistema se comporta como un reactor Batch en recirculación y se asume que la reacción es de primer orden con respecto a los reactantes. En nuestro caso  $V_T$  es igual a  $V_R$ .

Donde  $i(t)$  es la corriente a un tiempo  $t$ . Sí la reacción es completamente controlada por el transporte de masa:

$$i(t) = i_L = nFAK_m c(t) \quad (\text{AB.15})$$

Sustituyendo  $i(t)$  en la ecuación AB.14

$$\frac{-dc(t)}{dt} = \frac{K_m AC(t)}{V_R} \quad (\text{AB.16})$$

Por lo tanto la disminución de la concentración dependerá del coeficiente de transporte de masa  $K_m$  y del área del electrodo A. Integrando la ecuación AB.16 entre los límites  $t=0, c=c(0)$  y  $t=t, c=c(t)$ .

$$C(t) = C(0)\exp\left(\frac{-K_m At}{V_R}\right) \quad (\text{AB.17})$$

la tasa de conversión es:

$$X_A = 1 - \exp\left(\frac{-K_m At}{V_R}\right) \quad (\text{AB.18})$$

Debido a que en la celda electroquímica empleada en este trabajo, el electrodo de trabajo es un electrodo de carbón vítreo reticulado, el área del electrodo es  $A=A_e V_e$ . Por lo tanto, el modelo matemático que nos permite conocer el decaimiento de la concentración de la especie electroactiva con respecto al tiempo, durante una electrólisis, es el siguiente:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = \exp\left(\frac{-k_m A_e V_e t}{V_R}\right) \quad (\text{AB.19})$$

Donde una gráfica del logaritmo de  $\frac{c(t)}{c(0)}$  vs.  $t$  nos permite calcular el coeficiente de transporte de masa asociado con el área específica del electrodo  $K_m A_e$  y demuestra que la celda se comporta como un reactor batch.

## Anexo C.- Equipo y reactivos empleados

### 1).- Reactivos.

Los reactivos empleados en la preparación de las soluciones se muestran en la tabla AC.1, así como su procedencia y grado de pureza. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

**Tabla AC.1** Reactivos empleados.

REACTIVO	EMPRESA	PUREZA
Ácido Clorhídrico (HCl)	J.T.Baker	37
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> )	J.T.Baker	66.25
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	J.T.Baker	97
Cloruro de sodio (NaCl)	Merck	99.5
Cloruro de plomo (PbCl <sub>2</sub> )	Reasol	99
Nitrato de plomo (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	J.T.Baker	99.8
Nitrato de sodio (NaNO <sub>3</sub> )	J.T.Baker	99.4
Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) gas	Linde	99.99
Solución estándar de cobre para absorción atómica	Fluka Chemika	C <sub>M</sub> =1000 ppm
Solución estándar de plomo para absorción atómica	Fluka chemika	C <sub>M</sub> =1000 ppm
Sulfato de cobre (CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O)	J.T.Baker	100
Sulfato de plomo (PbSO <sub>4</sub> )	J.T.Baker	100
Sulfato de sodio anhidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	J.T.Baker	100

## 2).- Electrodo.

Los electrodos de carbón vítreo reticulado CVR de 10, 20, 30, 45, 60 y 100 ppp se compraron a The Electrosynthesis Company. En los experimentos se utilizó un bloque de carbón vítreo reticulado de 5x5x1.2 cm. Para los experimentos con electrodo plano se uso una placa de carbón vítreo sólido de 5x5x0.1 cm. tipo 1 Stk# 38024 marca alfa de Johnson Matthey y para los experimentos con fieltro se utilizó fieltro de grafito.

Los electrodos fueron pegados a una placa de acero inoxidable con un pegamento conductor de carbón marca Leit-C, elaborado por Neubauer Chemikalien. Como separador de compartimientos se empleó una membrana catiónica de Nafión 417 hecha por Dupont.

## 3).- Equipo.

Para la realización de los experimentos en la celda para disco rotatorio se empleó: El potencióstato marca Tacussel modelo DEA332 con interfase electroquímica IMT101 manejados por el paquete Voltmaster 2, el equipo para disco rotatorio marca Tacussel modelo EDI101T con controlador de velocidad de rotación en r.p.m. modelo CTV101T, el electrodo de trabajo marca Tacussel modelo EM-EDI-CVJ A35T090 de carbón vítreo sólido de 3 mm de diámetro y un pulidor grinder marca Buehler Uk LTD.

Para la realización de los experimentos en la celda de flujo cruzado se empleó un sistema hidráulico elaborado en el laboratorio. Para los experimentos con electrodo plano y CVR de 10, 30, 45 y 60 ppp se usó el potencióstato marca EG&G Princeton Applied Research (PARC) modelo 273. Para los experimentos con fieltro y CVR de 100 ppp se usó el potencióstato marca Tacussel modelo DEA332 con interfase electroquímica IMT101.

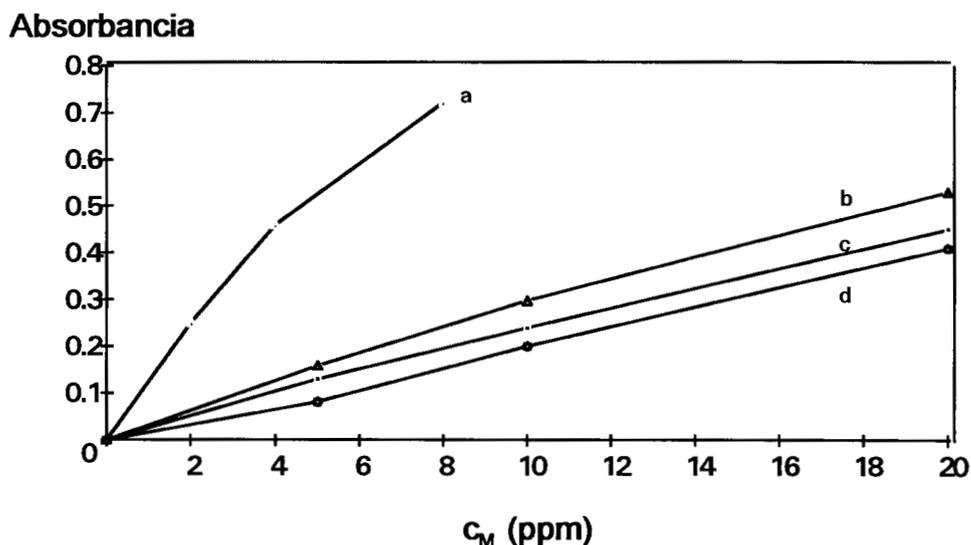
Los electrodos de referencia usados fueron el electrodo de sulfato mercuroso saturado (SSE) y el de calomel saturado (SCE). El electrodo auxiliar para disco rotatorio fue de grafito y para la celda de flujo cruzado fue una placa de plomo con 5% de antimonio, adaptados en el laboratorio.

Para determinar el pH de las soluciones se utilizó un medidor de pH modelo 240 marca Corning.

## Anexo D.- Absorción atómica

Para determinar la concentración se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, estas muestras fueron diluidas cada una con el electrolito soporte correspondiente. Las muestras de Cu(II) en  $\text{SO}_4^{=}$  se diluyeron a una concentración del ion metálico entre 2 y 8 ppm, debido a que el rango de lectura del equipo de absorción atómica es hasta 8 ppm con una longitud de onda  $\lambda$  de 324.7 nm. Las muestras de Pb(II) en  $\text{NO}_3^-$  se diluyeron entre 5 y 20 ppm, ya que el rango de lectura de concentración del equipo es hasta 20 ppm con una  $\lambda$  de 217 nm. Las muestras de Pb(II) en  $\text{SO}_4^{=}$  y en  $\text{Cl}^-$  no fueron diluidas porque su concentración inicial era menor de 20 ppm.

Para la calibración del equipo de absorción se prepararon tres estándares y un blanco para cada medio. Para Cu(II) en  $\text{SO}_4^{=}$ , los estándares fueron de 2, 6 y 8 ppm empleando la solución estándar de Cu(II) en el electrolito soporte y como blanco el mismo electrolito soporte. Para Pb(II) en los tres medios estudiados, los estándares fueron de 5, 10 y 20 ppm para cada medio, empleando la solución estándar de Pb(II) en el electrolito soporte correspondiente, el blanco fue el electrolito soporte empleado para cada medio. Las curvas de calibración de absorción atómica se muestran en la figura AD.1. Las determinaciones de absorción atómica se hicieron en el departamento de Ingeniería Química.



**Figura AD.1** Curvas de calibración para absorción atómica. a)Cu(II) 1 mM en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M pH 2, b)Pb(II) 1 mM en  $\text{NaNO}_3$  0.5 M pH 2, c)Pb(II) 6 ppm en  $\text{NaCl}$  0.5 M pH 2, d)Pb(II) 5 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M pH 2.



## Bibliografía.

- 1.- Secretaría de Desarrollo Social "**Gaceta Ecológica**" Instituto Nacional de Ecología Vol. VI No. 27 Enero de 1994, Vol VI No. 30 Julio de 1994 y Vol VII No. 34 Abril de 1995.
- 2.- Derek Pletcher y Frank C. Walsh "**Industrial Electrochemistry**" Ed. Chapman & Hall, Inglaterra 1990.
- 3.- Mercedes T. Oropeza G., Carlos Ponce de León A., e Ignacio G. Martínez "**Ingeniería Electroquímica Principios y aplicaciones**" Ed. por el departamento de química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México D.F Junio de 1995.
- 4.- J. David Genders y Norman L. Weinberg, "**Electrochemistry for a Cleaner Environment**" The Electrosynthesis Company, Inc., Nueva York 1992.
- 5.- Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, "**Electrochemical Methos**" John Wiley & Sons, USA 1980.
- 6.- J. O'M. Bockris y A.K.N. Reddy "**Electroquímica Moderna**" volumen 2, Editorial Reveré, S.A. Barcelona 1980.
- 7.- Peter T. Kissinger y William R. Heineman "**Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**" Marcel Dekker, Inc. Nueva York 1984.
- 8.- Frank C. Walsh, "**A first course in Electrochemical Engineering**" The Electrochemical Consultancy, Inglaterra 1993.
- 9.- Carlos Ponce de León A. "**The Removal of Heavy Metals Ions and Organics From Aqueous Solutions Using a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell**" Tesis para obtener el grado de Doctor "Ph D" en el departamento de química de la Universidad de Southampton, Inglaterra 1994.

- 10.- D. Pletcher, I White, F.C. Walsh y J.P. Millington, J. Appl. Electrochemistry 21 (1991) 659-666.
- 11.- Carlos Ponce de León A. "**Removal of Metal Ions from Effluents**" Reporte para el registro del examen de doctorado Ph D, en el departamento de química de la Universidad de Southampton, Inglaterra. Octubre de 1992.
- 12.- Ewald Heitz y Gerhard Kreysa "**Principles of Electrochemical Engineering**" recopilación de un curso experimental en DECHEMA, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Alemania 1986.
- 13.- Joseph Wang, Electrochimica Acta, Vol 26, No 12, p. 1721-1726. (1981)
- 14.- M. G. Konicek, y G. F. Platek, 2 (1983) 232.
- 15.- J. Wang, Electrochim. Acta 26 (1981) 1724.
- 16.- K. Jüttner, "**Electrochemical Techniques for a Cleaner Environment**", Memorias del congreso Europeo de Ingeniería Electroquímica, Toulouse Francia, del 25 al 29 de Septiembre de 1995.
- 17.-D. Golub y Y. Oren., J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 311 y M. Abda, Z. Gavra, Y Oren., J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 734.
- 18.-F.C. Walsh, D. Pletcher, I. Whyte, y J. P. Millington., artículo presentado en el VIII congreso internacional de remediación ambiental: El impacto ecológico de las industrias que procesan metales. Amsterdam, Holanda. Mayo 1991.
- 19.- A.M. BD El-Halim., J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 587.
- 20.-R.E.W Janson y R.J. Marshall, Chem. Engineer 315: 769 (1976).
- 21.- R.E.W Janson y N.R. Tomov, Chem. Engineer 327: 869 (1977).
- 22.- C.L. Lopez Caciciedo, Simposio de Ingeniería Química, serie No. 42: 29 (1975).

- 23.- C.L. Lopez Caciciedo, Brit. Pat. 1423369 (1973).
- 24.- D.R. Gabe, J. Appl. Electrochem. 4: 91 (1974).
- 25.- F.S. Holland, Chem. Ind. 453 (1978).
- 26.- L. J. Ricci, Chem. Eng. 29 (1975).
- 27.- R. Kammel, y H.-W. Lieber, cf 16. Tomo IV, Galvanotechnik 68: 710 (1977).
- 28.- W. Götzelmann, cf 16. Tomo V, Galvanotechnik 68: 789 (1977).
- 29.- D. Bruhn, W. Dietz, K.-J. Müller, y C. Reynvaan, EPA 86109265.8 (1986).
- 30.- A. Storck, P.M. Robertson, y N.Ibl, Electrochim. Acta 24: 373 (1979).
- 31.- P.M. Robertson, F. Schwager, y N.Ibl, J. Electroanal. Chem. 65: 883 (1975).
- 32.- K.B. Keating, y J.M. Williams, Res. Rec. Conserv. 2: 39 (1976).
- 33.- D.N. Bennion, y J. Newman, J. Appl. Electrochem. 2: 113 (1972).
- 34.- G. Kreysa, Chem. Ing. Tech. 55: 23 (1983).
- 35.- G. Kreysa, y C. Reynvaan, J. Appl. Electrochem. 12: 241 (1982).
- 36.- G. Kreysa, DE 26 22 497 (1976).
- 37.- J.R. Backhurst, J.M. Coulson, F. Goodridge, R.E. Plimley, y M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc. 116: 1600 (1969).
- 38.- J.R. Backhurst, M. Fleischmann, F. Goodridge, y R.E. Plimley, GB Pat. 1 194 181 (1970).
- 39.- H. Schrf, DE 22 27 084 (1972).

- 40.- C. Raats, H.Boon, y W. Eveleens, *Erzmetall* 30: 365 (1977).
- 41.- G.v. Heiden, C. Raats, y H. Boon, *Chem. Ind.* 465 (1978).
- 42.- R Kammel, y H.-W. Lieber, cf 16 Tomo IX, *Galvanotechnik* 69: 687 (1978).
- 43.- W. Götzelmann, *Wirtschaftlichkeit und praktischer Einsatz Galvanotechnik* 70: 596 (1979).
- 44.-F. Beck y A. Guthke *Chem.-Ing.-Tech.* 41: 943 (1969).
- 45.- E. Mattsson y J. O'M Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 1586.
- 46.- E. Chassaing y R. Wiart, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 649.
- 47.- A. J.Arvia, J. C. Bazan y J. S. W. Carroza, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 881.
- 48.- A. R. Gordon, A. Cole, *J. Phys. Chem.* 40 (1936) 733.
- 49.- I. Whyte, Tesis para obtener el grado de Doctor en la universidad de Southampton, 1991.
- 50.- B. Delanghe, S. Tellier y M. Astruc, *Electrochimica Acta*, Vol. 35, No. 9, pp. 1369-1376, (1990).
- 51.- G. Macchi, M. Pagano, M. Santori, y G. Tiravanti, "**Battery Industry Wastewater: Pb Removal and Produced Sludge**" *Wat. Res.* Vol.27, No. 10, p. 1511-1518, 1993.
- 52.- C. Ponce de Leon y D. Pletcher, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 4, p. 553-541, 1996.
- 53.- J. Mostany, J. Parra y B. R. Scharifker. *Journal of applied electrochemistry* 16 (1986) 333-338.
- 54.- Madeleine Stuliková, *Talanta* Vol.38, No. 7, pp. 805-807, 1991.

55.- M. Maja, N. Penazzi, P. Spinelli, M.V. Ginatta, U. Ginatta, y G. Orsello, "**The electrolytic Recovery of Lead from Spent Storage Batteries**", IChemE Simposio, serie No. 98, departamento de ciencias y ingeniería química, Politécnico de Torino, Italia. Electrochimica M.G., Torino Italia.

56.- M. Maja y N. Penazzi, "**Recycling of Lead/Acid Batteries: The Ginatta Process**", **Journal of Power Sources**" 31 (1990) 287-294.

57.- G. Diaz y C.Frias "**Lead-Acid battery Recycling by the PLACID process. A Global Approach**" Técnicas Reunidas S.A., C/ Sierra nevada 16 Polígono Industrial San Fernando de Henares II, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid España.

58.- G. Kreysa, *Electrochim. Acta* 26: 1693 (1981).

59.- G. Kreysa, *Appl. Electrochem.* 15: 175 (1985).