

Aplicación de La Química Industrial en Reactores Electroquímicos de Compartimentos Separados¹

Applying Industrial Chemistry to Electrochemical Reactors in Separated Compartments

Henry Reyes Pineda

Ph.D Ingeniería Química y Nuclear

Magister en Tecnologías de Membranas, Electroquímica y Medio Ambiente

Especialista en Ingeniería Electroquímica y Corrosión

Especialista en Educación Ambiental

Ingeniero Químico

Director Maestría en Química.

Docente Universidad del Quindío

Grupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental

hreyes@uniquindio.edu.co

Valentín Pérez Heranz

Ph.D Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. España

Ingeniero Químico. Universidad Politécnica de Valencia. España

Director Depto de Ingeniería Química y Nuclear Universidad Politécnica de Valencia. España

Grupo de Investigación en Ingeniería Electroquímica y Corrosión

vperez@iqn.upv.es

Recibido Agosto 02 de 2010 – Aceptado Diciembre 13 de 2010

SÍNTESIS

El desarrollo tecnológico de la industria química viene ocupando los primeros lugares a nivel nacional e internacional y son la base del progreso con una contaminación mínima; así mismo, procura minimizar costos con un elevado beneficio. Es por ello que con este artículo se pretende dar una visión general de la aplicación

1. Documento derivado del proyecto de investigación "RECROM", avalado por el departamento de ingeniería química y nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia. España.

que tiene la Química Industrial para la generación de nuevos materiales y equipos, partiendo de un análisis de todas las variables de diseño que son utilizadas tanto a nivel de laboratorio como a escala piloto, para concluir en un modelo matemático que rige el comportamiento hidrodinámico de la recuperación de cromo hexavalente en reactores electroquímicos de compartimentos separados, operando en modo potencioestático o modo galvanostático.

Descriptor: ABS, rendimiento eléctrico, modelo hidrodinámico

ABSTRACT

The chemical industry technological development in terms of national and international levels has been placed on a very high position and is the basis of progress with minimal pollution; it also looks for the idea of minimizing costs with a high profit. It is for this reason that this article aims to provide an overview of the Industrial Chemistry application for the generation of new materials and equipment based on an analysis of all design parameters which are used both in the laboratory as pilot scale in order to conclude on a mathematical model that governs the hydrodynamic behavior of the recovery of hexavalent chromium in separate compartments electrochemical reactors operating in potentiostatic mode and galvanostatic mode.

Desciptors: ABS, electrical performance, hydrodynamic model.

1. INTRODUCCIÓN

En los procesos de la industria de metalizado de plásticos, y en el caso concreto del plástico ABS, se llevan a cabo dos etapas previas a la de metalización del ABS con el metal deseado, de modo que se obtiene una superficie adecuada para la metalización posterior. La siguiente es una breve descripción de dichas etapas:

- a. La primera etapa es la de mordentado. En ella se trata el ABS con una disolución mezcla de ácido sulfúrico y ácido crómico de elevada concentración (Guiñon, J. L. Arnal, J. M. and Soriano, E (1991), Andrés; L. J., F. A. anda Alvares, R (1994) (aunque depende del tipo de plástico a tratar, generalmente se encuentra alrededor de 400 g/l en cada uno de los ácidos). El cromo hexavalente de la disolución inicial se convierte en cromo trivalente como consecuencia de la reacción que tiene lugar entre el baño de mordentado y la superficie del ABS, de modo que el baño va perdiendo actividad conforme disminuye su concentración en cromo hexavalente y aumenta la de cromo trivalente. Con el paso del tiempo se llega a un punto en el que el baño no puede seguir siendo utilizado, es decir, el baño se ha agotado, y debe ser tratado antes de su vertido.

- b. La segunda etapa es la de activación, donde la pieza de ABS a metalizar se trata esta vez con una disolución que contiene paladio, estaño y ácido clorhídrico, con concentraciones aproximadas de 3 g/l de estaño, entre 20 y 100 ppm de paladio y 3 N de cloruro. En esta etapa se fija el paladio sobre la superficie de ABS, que posteriormente actuará como catalizador en la etapa de metalizado.

Los baños agotados resultantes de estas 2 etapas consisten en disoluciones con un alto contenido en metales pesados, incluso mayores que los baños utilizados en los enjuagues de piezas, con las siguientes concentraciones típicas:

- Baño agotado de mordentado: ácido sulfúrico en concentración del orden de 400 g/l y mezcla de Cr(III) y Cr(VI) con una concentración total en cromo en torno a los 400 g/l.

- Baño agotado de activado: ácido clorhídrico en concentración del orden de 3 N, Sn (II) y Sn (IV) con una concentración total de estaño en torno a 3 g/l y paladio con concentraciones de unas pocas ppm.

1.1 ANTECEDENTES

Tanto para los baños concentrados agotados como para los baños de enjuague empleados para preparar la superficie del ABS, existen dos tipos de métodos utilizados para su descontaminación:

Métodos de tratamiento, que no permiten la reutilización del metal existente en el baño, y que suelen generar lodos o disoluciones fuertemente contaminadas, con los consiguientes problemas de almacenamiento, transporte y descarga (Calmon, C. and Gold, H. (1979). Linkov, V. M. and Belyakov, V. N. (2001). En este grupo de métodos se pueden encontrar:

- **Métodos químicos de tratamiento:** en los que los metales se hacen precipitar en forma de hidróxido y que en el caso del cromo se precede de una etapa en la que se reduce el Cr (VI) a Cr (III).
- **Resinas de intercambio iónico:** que permiten eliminar los iones metálicos presentes en una disolución. Sólo es aplicable a aquellas diluidas, como es el caso de los baños de enjuague, pero no permiten la reutilización del metal. (Guiñón, J.L., Arnal, J. M, and Soriano, E. (1991), García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., Sánchez, E., Mestre, E. (2006).
- **Ósmosis inversa:** a partir de una disolución contaminada de metales pesados se puede obtener una disolución diluida libre de metales y otra más concentrada que no permite su reutilización y que debe ser tratada antes de su vertido. Entre los problemas de la aplicación de esta técnica se encuentra la baja resistencia química de las membranas y los riesgos de colmatación derivados de los fenómenos de polarización.
- **Extracción líquido-líquido:** los metales pesados se extraen de la disolución contaminada mediante un disolvente orgánico, aunque sólo es aplicable a disoluciones diluidas de metal y no permite la reutilización posterior.
- **Métodos electroquímicos:** se basan en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) y la precipitación de éste en forma de hidróxido, ya

sea por adición de un reactivo químico o en el propio reactor electroquímico como consecuencia de la reducción del agua.

1.1.1. Métodos de tratamiento y recuperación, mediante los que es posible el tratamiento y recuperación de metales tanto en soluciones concentradas como diluidas. Existen métodos que utilizan electrólisis sin compartimentos separados, pero en el caso del cromo la electrólisis se lleva a cabo en compartimentos separados, permitiendo la oxidación selectiva del Cr (III) a Cr (VI) y el reciclaje de éste último.

En relación a las soluciones de cromo, los métodos químicos de reducción de Cr (VI) a Cr (III) y la posterior precipitación del hidróxido de cromo trivalente no son viables debido al excesivo consumo de reactivos y a la gran cantidad de lodos generados, con los consiguientes gastos de tratamiento, transporte y vertido (Heitz, E. and Kreysa, G. (1986), Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., Reyes, H. Añó, E. (2006).

Tras revisar estudios bibliográficos sobre el tratamiento de soluciones concentradas y diluidas de cromo, y la reutilización de éstos últimos, con el fin de disminuir la contaminación y conseguir un ahorro en materias primas, se puede concluir que la técnica más adecuada es la electrólisis con compartimentos separados por un separador cerámico. Mediante dicha electrólisis, se consigue oxidar el Cr (III) a Cr (VI) de forma selectiva y permitiendo su reutilización. Además los separadores cerámicos son los únicos que pueden soportar medios tan agresivos como las disoluciones concentradas de cromo hexavalente. (Andrés, L. J., Riera, F. A., and Álvarez, R. (1994), Golub, D., Oren, Y., and Soffer, A. (1989), Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M. (2004).

2. METODOLOGÍA

Para estudiar la recuperación del cromo hexavalente a partir de los baños agotados de mordentado de plásticos y cromado electroquímico en general, se utiliza un reactor electroquímico en

el que se van a producir una serie de reacciones electroquímicas. Un esquema de lo que ocurre en el interior de los compartimentos y en los electrodos del reactor se muestra en la Figura 1.

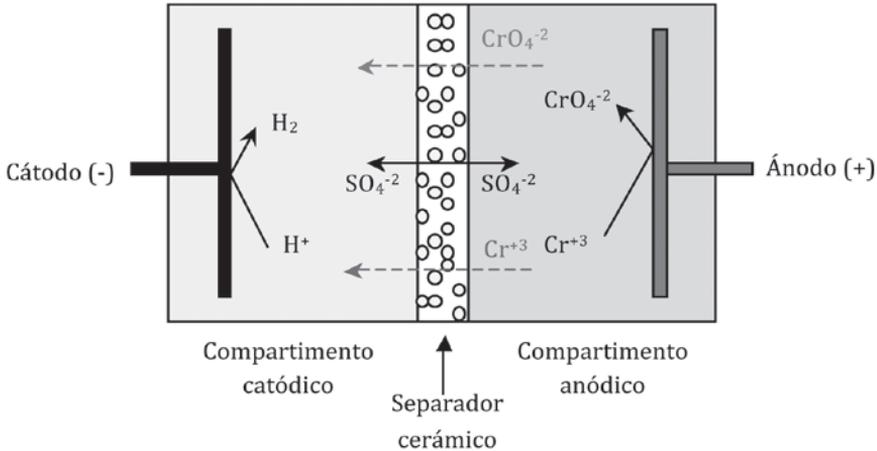


Figura1. Esquema del reactor electroquímico

En dicha figura se pueden observar claramente el ánodo, el cátodo y el elemento separador entre ambos. En el compartimento anódico se coloca la solución que simula el baño agotado de mordentado de plásticos, con alto contenido en cromo (III) y cromo (VI), y de carácter ácido. (Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M. (2003), García-Gabaldón, M. Ph.D. (2005). En el compartimento catódico se coloca una solución de ácido sulfúrico.

Para el reactor a escala piloto se cuenta con equipos auxiliares que conducen los fluidos al reactor. El compartimento anódico es un tanque de vidrio de capacidad 25 l, dentro del cual se encuentra una solución formada por Cr^{+3} , Cr^{+6} . Este es llevado al reactor mediante una bomba peristáltica trabajando a un caudal de 20l/min y 120 rpm. El compartimento catódico es un tanque plástico de capacidad 25 l, dentro del cual se encuentra una disolución de H_2SO_4 0.5 M, la cual es conducida al reactor mediante una bomba de vacío a 20 l/min.

3. RESULTADOS

El estudio comparativo del reactor con distintos separadores y operando en diferentes condiciones de operación se llevará a cabo analizando la evolución con el tiempo del Grado de Conversión, X , el Rendimiento Eléctrico, ϕ , a la productividad específica, η , y el Consumo Energético Específico, E_s , García - Gabaldón, M (2005) tesis, Universidad Politécnica de Valencia. Hine, F. (1985). "Electrode Processes and Electrochemical Engineering". Ed. Plenum Press. New York. Estas figuras de mérito se utilizan normalmente para evaluar y comparar el funcionamiento de los reactores electroquímicos, y se definen de la siguiente forma:

Grado de conversión, X : se define como el cociente entre los moles de reactivo reaccionados y los moles iniciales del mismo:

$$X(t) = \frac{C_o - C(t)}{C_o} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de reactivo y $C(t)$ la concentración del mismo en un instante de tiempo determinado.

Para un reactor electroquímico discontinuo operando en condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir a un potencial tal que la densidad de corriente sea igual o superior a la densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumenta de forma exponencial con el tiempo y depende del coeficiente de transferencia de materia, k , y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot t) \quad (2)$$

donde $k \cdot a_e$ es el coeficiente de transferencia de materia y a_e la superficie específica del electrodo. El producto $k \cdot a_e$ representa un parámetro de diseño fundamental en los reactores electroquímicos y debe ser lo mayor posible (Coeuret, F. (1992) "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté Barcelona. Robinson, D. A., Friedman, S. P. (2001). El producto $k \cdot a_e$ se puede determinar de forma experimental a partir de la pendiente del tramo lineal correspondiente a la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo.

Rendimiento eléctrico o rendimiento farádico, ϕ : Representa el cociente entre la carga eléctrica teórica necesaria para que reaccione el compuesto de interés y la carga total realmente aplicada:

$$\phi(t) = \frac{nF[Co - C(t)] \cdot V}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100 \quad (\%) \quad (3)$$

donde n es el número de electrones que intervienen en el proceso, V es el volumen de reacción y F es constante de Faraday.

Productividad específica, η : se define como la masa de producto obtenida por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada producción:

$$\eta(t) = \frac{M[Co - C(t)]}{t} \quad (g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}) \quad (4)$$

Siendo M el peso molecular del producto de interés.

Energía específica, E_s : Se define como la energía consumida necesaria para obtener un kilogramo de producto en la unidad de tiempo:

$$E_s = \frac{\int_0^t U_c(t) \cdot I(t) dt}{M \cdot V \cdot Co \cdot X(t)} \quad (kW \cdot h \cdot kg^{-1}) \quad (5)$$

donde $U_c(t)$ es el voltaje de celda aplicado.

La productividad específica y la energía específica consumida son dos parámetros muy importantes que se pueden relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que el primero está relacionado con los beneficios debidos al producto obtenido, y por tanto ha de ser lo mayor posible, y el segundo está relacionado con los costos de operación, que habrá que minimizar.

Una forma de evaluar el comportamiento de un reactor discontinuo operando a distintos potenciales o intensidades puede ser comparar el valor de las diferentes "figuras de mérito" calculadas en un momento específico o determinar el tiempo

necesario para conseguir un grado de conversión del 100% si el rendimiento eléctrico fuera del 100% (Guyón, E., Oger, L., Plona, T. J. (1987). Pp 16-37. Lemaitre, J. P., Troadec, D., Bideau A. Gervois, A., Bougault, E. (1988). El tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100%, t_{100} , viene dado por la siguiente ecuación:

$$\int_0^{t_{100}} I(t) dt = n \cdot F \cdot V \cdot C \quad (6) \quad (7)$$

$$C = Cr(VI)_{\text{máximo}} - Cr(VI)_{\text{inicial}}$$

Donde t_{100} se puede determinar a partir de los datos experimentales, resolviendo la ecuación anterior.

En el caso particular de que se trabaje a intensidad constante, el cálculo de t_{100} se simplifica, y vendrá dado por la siguiente expresión:

$$t_{100} = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot C_0}{I} \quad (8)$$

En este trabajo se calculará t_{100} para todos los separadores y condiciones de operación y se compararán los valores de las cuatro figuras de mérito en ese instante.

Para el separador S-0-250 operando a los dos voltajes de trabajo y a las dos intensidades de trabajo se ha determinado el tiempo teórico, t_{100} , a partir de la ecuación (8), así como las distintas “**Figuras de mérito**” correspondientes a este tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1 junto con los valores de $k \cdot a_e$.

Tabla 1. “Figuras de mérito” a potencial e intensidad constante

| SEPARADOR | t_{100} (min) | X(t) | ϕ (%) | η (g·l ⁻¹ ·h ⁻¹) | E_s (k·W·h·kg ⁻¹) |
|---------------|-----------------|-------|------------|--|---------------------------------|
| S-0-250 10 V | 60.88 | 0.219 | 21.21 | 1.35 | 70.14 |
| S-0-250 15 V | 59.17 | 0.273 | 16.68 | 2.41 | 130.22 |
| S-0-250 1.5 A | 79.77 | 0.370 | 34.33 | 1.73 | 44.44 |
| S-0-250 2.5 A | 48.64 | 0.471 | 47.06 | 2.63 | 76.49 |

Observando los resultados presentados en la Tabla 1, puede comprobarse que el tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento del voltaje o de la intensidad aplicada, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo necesario para recuperar el cromo hexavalente.

Comparando los dos modos de operación se puede concluir que es mejor trabajar a intensidad constante ya que en estas condiciones para el tiempo teórico t_{100} , se alcanzan mayores grados de conversión con mayores rendimientos eléctricos, mayor productividad y el consumo de energía específica es menor que cuando se trabaja a voltaje constante [20].

4. CONCLUSIONES

- Para cualquiera de los separadores el grado de conversión y la productividad aumentan con el voltaje aplicado y con la intensidad, pero el rendimiento eléctrico disminuye y la energía específica consumida aumenta de forma considerable. Además se obtienen mejores valores cuando se trabaja a intensidad constante debido a que al operar de esta forma se impone la velocidad global de las reacciones electroquímicas y la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja a voltaje constante.
- El tiempo teórico necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100% disminuye al aumentar el voltaje de trabajo o la intensidad. Para este tiempo se consiguen mejores valores de rendimiento eléctrico y consumo energético cuanto menor es el voltaje y la intensidad de trabajo, mientras que el grado de conversión y la productividad son similares.
- El producto $k \cdot a_0$ aumenta con el voltaje aplicado y con la intensidad debido a la mejora del coeficiente de transferencia de materia como consecuencia de los gases formados sobre la superficie de los electrodos.

- El grado de conversión, el rendimiento eléctrico y la productividad específica disminuyen con la presión de fabricación de los electrodos, mientras que la energía consumida aumenta con la presión tanto cuando se trabaja a voltaje constante como a intensidad constante debido fundamentalmente al aumento de la resistencia eléctrica de los separadores con la presión de fabricación.
- Por tanto, puede concluirse que para el proceso de regeneración de los baños de mordentado conviene utilizar separadores fabricados a una presión de 250 kg/cm², se debe operar a intensidad constante mejor que a voltaje constante, y es más recomendable trabajar a densidades de corriente moderadas o bajas, ya que aunque la recuperación del cromo hexavalente sea más lenta, el rendimiento eléctrico es mayor y el consumo específico de energía es considerablemente menor.

BIBLIOGRAFÍA

- Guiñón, J.L., Arnal, J. M, and Soriano, E. (1991). **Ingeniería Química**. pp. 252-255.
- Andrés, L. J., Riera, F. A., and Álvarez, R. (1994). **Ingeniería Química**. 26 pp. 147-155.
- Archie, G. E. (1942). American Institute Mining, **Metallurgical and Petroleum Engineers**. 146 pp. 54.
- Calmon, C. and Gold, H. (1979). CRC Press. 1 pp.176.
- Linkov, V. M. and Belyakov, V. N. (2001). **Separation and Purification Technology**. 25 pp. 57-63.
- García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., Sánchez, E., Mestre, E. (2006). **Journal of Membrana Science**. 280 pp. 536-544.
- Heitz, E. and Kreysa, G. (1986). **“Principles of Electrochemical Engineering”**. Ed. VCH, New York.

- Morrel, R. (1985). **“Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics”**. Ed. Her Majesty’s Stationary Office, London.
- Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., Reyes, H. Añó, E. (2006). **Desalination**. 200 pp. 668-670.
- Golub, D., Oren, Y., and Soffer, A. (1989). **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 260 pp. 383 -392.
- Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M. (2004). **Key Engineering Materials**. 264-268 pp. 2211-2214.
- Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García Gabaldón, M. (2003). **Congreso Nacional de Cerámica. Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. Manises (Valencia).
- García-Gabaldón, M. Ph.D. (2005). **Tesis**, Universidad Politécnica de Valencia.
- Godridge, F. and Scout, K. (1995). **“Electrochemical Process Engineering. “A Guide to the Design of Electrolytic Plant”**. Ed. Plenum Press, New York and London.
- Hine, F. (1985). **“Electrode Processes and Electrochemical Engineering”**. Ed. Plenum Press, New York.
- Coeuret, F. (1992). **“Introducción a la Ingeniería Electroquímica”**. Ed. Reverté, Barcelona.
- Robinson, D. A., Friedman, S. P. (2001). **Water Resources Research**. 37, pp 33.
- Guyón, E., Oger, L., Plona, T. J. (1987). **Journal of Physics D: Applied Physics**. 20 pp. 1637.
- Lemaitre, J. P., Troadec, D., Bideau, A., Gervois, A., Bougault, E. (1988). **Journal of Physics D : Applied Physics**. 21 pp. 1589.
- Masch, F. D., Denny, K. J. (1996). **Water Resources Research**. 2 pp. 665.