

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN
INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



isiry

Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

**Estudio de la recuperación del zinc
presente en los baños agotados de
decapado procedentes de las
industrias de galvanizado de zinc en
caliente mediante técnicas
electroquímicas**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Jordi Carrillo Abad

Valencia, mayo de 2014

Dirigida por:

Dra. D^a. Montserrat García Gabaldón

Dr. D. Valentin Pérez Herranz

*A mi familia, compañeros y amigos,
muy especialmente a Yasmina
Este trabajo también es vuestro*

Agradecimientos/Agraïments

Escribiré estos agradecimientos tanto en castellano como en valenciano puesto que son los dos idiomas con los que, actualmente, me identifico.

No puedo empezar de otra manera que agradeciendo a mis directores de Tesis, Montse y Valentín, por haber confiado en mí, haberme introducido en el mundo de la investigación y por toda la ayuda recibida para la realización de este trabajo.

Agrair a la Generalitat Valenciana la concessió de la beca “ajuda Vali+d” i el projecte GV/2010/029 i a la Universitat Politècnica de València pel projecte PAID-06-08 sense els quals aquest treball no hauria sigut possible.

No puc oblidar-me, de cap manera, dels que han sigut els meus companys d'aventures i desventures durant aquests 4 anys, els que ja no estan, Isaac i Carlos, des que vos anàreu el barracó és un poc més trist. A Cristina, la nostra secretària personal, a Virginia, sempre s'agraeix que riguen les tonteries que un fa i molt especialment, a César i a Ramón, al primer per la seua ajuda en tot allò relacionat amb les membranes i al segon per ser el meu “English reviewer” particular. En general, moltes gràcies a tots per haver aconseguit que anara a treballar agust i que isquera tots els dies amb un somriure.

A todo el personal del grupo de Ingeniería Electroquímica y Corrosión, así como al del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental, por su predisposición a la ayuda.

També vull agrair a tots els meus companys de la carrera d'Enginyeria Química, en especial als *Tipets*, doncs puc assegurar que gràcies a ells he arribat on estic, especialment a Leandre per captar-me al grup.

Als meu amics, per tot el temps gaudit i per tot el que ens queda. Vull agrair-vos no només els bons moment que m'heu fet viure sinó tot el suport que sempre he rebut de vosaltres i el que sempre hàgeu estat ahí quan us necessitava. Sense vosaltres segur que seria una persona molt més avorrida. Molt especilment a la gent de Benicalap, que són més germans que amics.

Finalmente, a mi familia, muy especialmente a mi madre, que siempre confió en mí y me apoyó en todas y cada una de las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida y que, junto con mi hermano Jose, han hecho de mí todo lo que soy. A mi hermano Manuel por mostrarme cómo luchar contra las adversidades. A mi tía Soledad por haber sido, tantas veces, mi madre suplente. A todos, os quiero. Un agradecimiento muy especial a la persona más importante de mi vida, Yasmina, por todo tu apoyo y comprensión, t'estime xiqueta, y a su familia por hacerme sentir como en casa.

Índice

Objetivos	xiii
-----------	------

Capítulo I: Introducción

1.1	El zinc	19
1.1.1	Problemática medioambiental del zinc	21
1.2	El hierro	22
1.2.1	Problemática medioambiental del hierro	24
1.3	El ácido clorhídrico	25
1.3.1	Problemática medioambiental del ácido clorhídrico	26
1.4	El proceso de galvanizado	27
1.5	Fundamentos del galvanizado por inmersión en caliente	29
1.6	Descripción general del proceso de galvanizado en caliente	29
1.7	Problemática medioambiental del proceso de galvanizado	36
1.8	Descripción de los baños agotados de decapado	37
1.9	Métodos de minimización de la contaminación en el proceso de decapado	40
1.9.1	Prevención de la contaminación por zinc de los baños de decapado	40
1.9.2	Minimización de los residuos mediante la optimización del decapado	41
1.9.3	Prevención y minimización de la contaminación en el proceso de galvanizado	42
1.10	Métodos de tratamiento de los baños	43

	de decapado	
1.10.1	Neutralización-Precipitación	48
1.10.2	Diálisis difusiva	48
1.10.3	Extracción con disolventes	49
1.10.4	Torrefacción de sprays	50
1.10.5	Electrólisis	50
1.11	Referencias	52

Capítulo II: Estudio electroquímico de los baños agotados de decapado

2.1	Introducción	57
2.2	Descripción de las técnicas empleadas	58
2.2.1	Reacciones reversibles	59
2.2.2	Reacciones irreversibles	66
2.3	Procedimiento experimental	71
2.4	Resultados y discusión	73
2.4.1	Estudio de las disoluciones de zinc	73
2.4.2	Estudio de las disoluciones de hierro	83
2.4.3	Estudio de las mezclas de zinc y hierro	86
2.4.4	Estudio de los baños de decapado	90
2.5	Conclusiones	94
2.6	Referencias	97

Capítulo III: Estudio del reactor electroquímico

3.1	Introducción	103
3.2	Descripción de la técnica de análisis utilizada: Espectrofotometría de absorción atómica	111

3.2.1	Curvas de calibrado	112
3.3	Procedimiento experimental	115
3.4	Resultados y discusión	116
3.4.1	Disoluciones sintéticas	116
3.4.1.1	Modo potenciostático	116
	Efecto de la presencia de hierro	127
3.4.1.2	Modo galvanostático	129
	Efecto de la presencia de hierro	138
3.4.2	Baños agotados de decapado en dilución 1:50	140
3.4.2.1	Modo potenciostático	140
3.4.2.2	Modo galvanostático	151
3.5	Conclusiones	160
3.6	Referencias	163

Capítulo IV: Estudio del reactor electroquímico de membranas

4.1	Introducción	171
4.1.1	Membranas de intercambio iónico	173
4.2	Procedimiento experimental	174
4.3	Resultados y discusión	176
4.3.1	Reactor de membrana con la MIA	176
4.3.1.1	Muestra real 1: 50	176
4.3.2	Reactor de membrana con la MIC	189
4.3.2.1	Muestra real 1:50	189
4.3.2.2	Muestra real 1:10	197
4.3.2.3	Efecto de la intensidad aplicada	208
	Determinación de la intensidad límite de la membrana	217
4.3.2.4	Efecto de la concentración de zinc en la cámara catódica	220
4.4	Conclusiones	225
4.5	Referencias	229

Capítulo V: Conclusiones finales

Conclusiones finales	235
----------------------	-----

Resúmenes

Resumen	243
Resum	245
Abstract	247

Apéndice: Producción científica

Publicaciones	251
Congresos	252

Objetivos



La principal finalidad de esta Tesis Doctoral es el estudio del tratamiento de los baños agotados de la etapa de decapado de las industrias de galvanizado de zinc en caliente, con el objetivo de conseguir la recuperación del componente metálico con mayor valor añadido, el zinc. Los baños agotados de decapado constituyen, actualmente, el mayor problema de eliminación de residuos en las industrias de galvanizado en caliente. Como solución a esta problemática se ha elegido la técnica de la electrólisis, mediante la cual el zinc se deposita electroquímicamente sobre el cátodo. La electrólisis es una tecnología limpia con una elevada eficacia tanto en la etapa de separación del zinc del resto de las especies presentes en los baños, como en la concentración del zinc separado y su posterior reciclaje.

Este objetivo se conseguirá gracias a la consecución de una serie de hitos parciales que se enumeran a continuación:

1. Estudio electroquímico del zinc, donde se analizarán el potencial de deposición en masa del zinc, la reversibilidad o irreversibilidad del proceso de deposición, el mecanismo de deposición del zinc así como la determinación de la etapa dominante del mismo, y el coeficiente de difusión del zinc.
2. Evaluación de la influencia del hierro sobre la reducción del zinc, ya que el hierro es una de las especies mayoritarias presentes en los baños agotados de decapado.
3. Estudio de la influencia de diversos factores sobre la reducción electroquímica del zinc, entre estos factores cabe destacar el efecto del pH.
4. Efecto de la presencia de especies minoritarias, como grasas, jabones o aditivos orgánicos, presentes en la disolución real, sobre la eficiencia de la electrodeposición del zinc.

Una vez se conozca el comportamiento electroquímico del zinc y el efecto de los diferentes factores anteriormente citados sobre la deposición de esta

especie, se podrá proceder al estudio del reactor electroquímico. Los objetivos de esta nueva etapa son:

1. Estudio de la influencia del potencial y la intensidad aplicados cuando se trabaja en modo galvanostático y potencioestático sobre disoluciones sintéticas de zinc, mezclas sintéticas de zinc y hierro, y, finalmente, sobre los baños agotados de decapado.
2. Estudio del efecto de la configuración del reactor mediante el uso de un reactor de un solo compartimento y de un reactor de dos compartimentos en presencia de diferentes membranas de intercambio iónico.
3. Selección de las condiciones óptimas de operación para la recuperación del zinc.

El diagrama de bloques de la Fig. I muestra la estructura de la presente Tesis Doctoral:

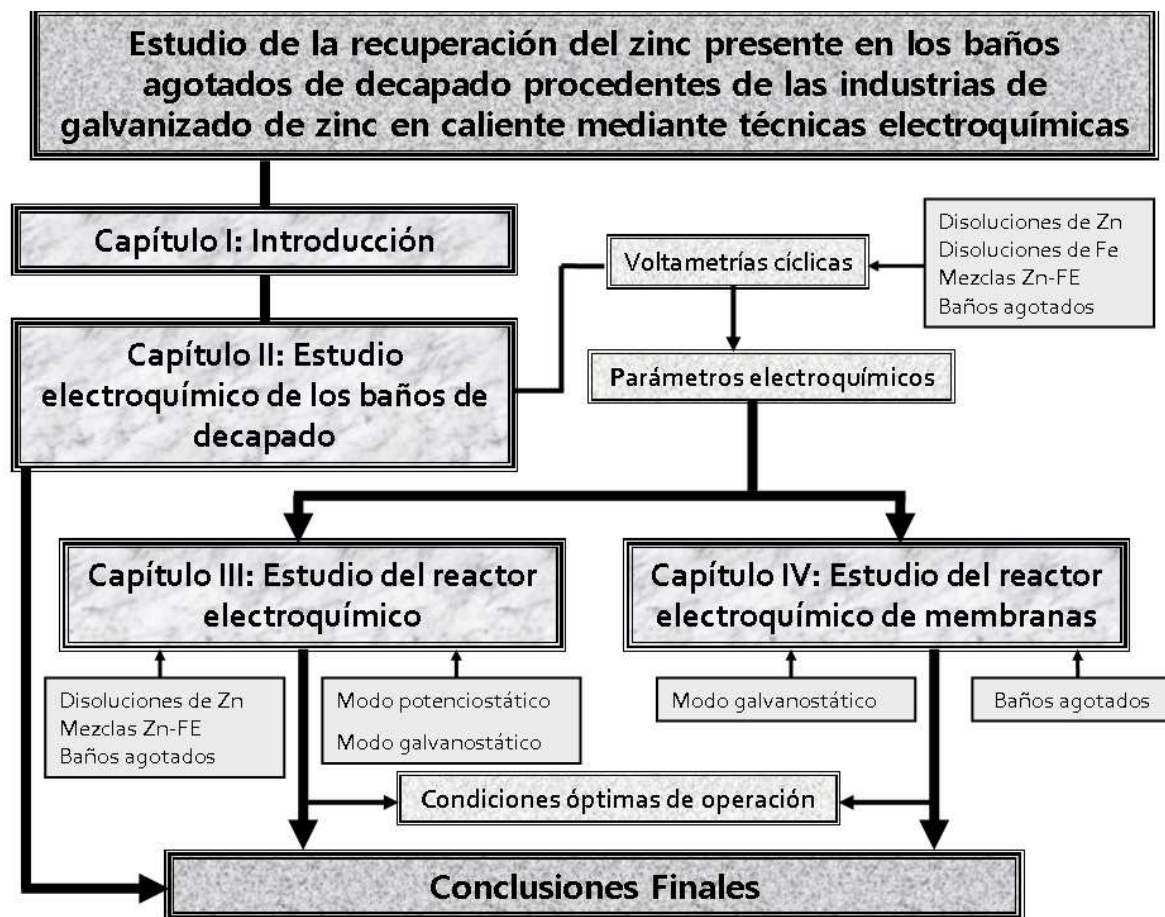


Fig. I: Diagrama de bloques de estructuración de la tesis doctoral

1- Introducción

1.1- El zinc

El zinc, metal que pertenece al grupo II B de la tabla periódica, es un componente natural de la Tierra, la presencia media del cual varía entre las 70 y las 80ppm, cosa que lo sitúa en la posición número 24 de la abundancia de elementos en la Tierra. La mayor parte del zinc se extrae de las minas de sulfuro de zinc y se transforman en zinc metálico mediante uno de estos procesos: reducción térmica, retortas horizontales, electrotermia, ISF (*Imperial Smelting Furnace*) y electrólisis. Actualmente, el método más usado es el electrolítico con un 85% de la producción mundial de zinc [1].

Las aplicaciones del zinc están íntimamente ligadas al aprovechamiento de sus propiedades. Sus principales usos industriales se muestran en el gráfico de la Fig. 1.1

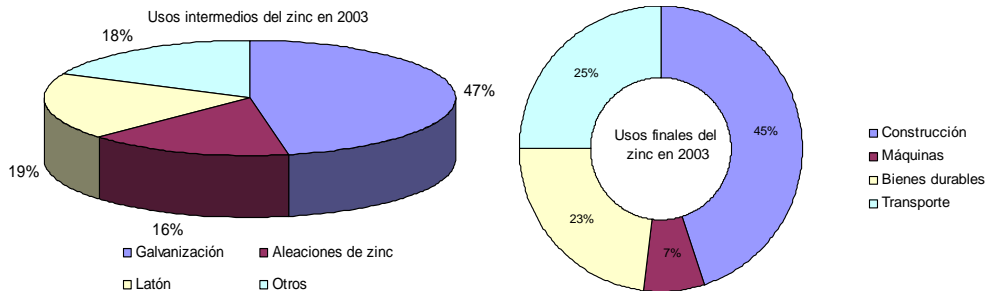


Fig. 1.1: Usos intermedios y finales del zinc. Fuente: UNCTAD [2]

Por lo que respecta a su consumo, el zinc se presenta actualmente como el cuarto metal más consumido en el mundo, detrás de hierro, aluminio y cobre. El zinc es un material muy usado en la protección de aceros ya que le concede una doble protección, por un lado establece una barrera física entre el medio y la superficie del acero, protección conocida como de barrera, y también proporciona una protección catódica, ya que el zinc es un metal menos noble que el acero. De esta manera, si el recubrimiento de zinc sufre algún daño que deje al descubierto la superficie del acero, siempre y cuando el medio sea propicio para que éste actúe como electrolito, se formará una pila galvánica como consecuencia de la diferencia de potenciales estándar entre el zinc y el

hierro procedente del acero. En esta pila el zinc actuará como ánodo y el acero como cátodo, pues el zinc es un material más electronegativo, es decir, menos noble que el hierro y, por tanto, será el zinc el que sufra la oxidación protegiendo de esta manera al acero. Prácticamente la mitad de la producción de zinc se utiliza en el proceso de galvanizado y en el recubrimiento anticorrosivo del acero mediante las diferentes técnicas existentes, entre las que cabe destacar el galvanizado en caliente y el electrogalvanizado; que incluyen el uso de aleaciones mixtas entre el zinc y otros metales como el níquel y el cadmio entre otros.

El galvanizado en caliente se utiliza desde hace más de 2 siglos para proteger al acero de la corrosión y se aplica, especialmente, en el acero estructural utilizado en obras públicas y viales, torres de transmisión y comunicación. El galvanizado de zinc en caliente presenta una serie de ventajas frente al resto de métodos de protección como pinturas y electrorecubrimientos; estas ventajas son: bajo coste relativo a una larga vida útil, un bajo nivel de corrosión, un recubrimiento adherido metalúrgicamente al acero, una fácil inspección y una gran resistencia a los daños mecánicos. La Fig. 1.2, junto con la Tabla 1.1, muestran la evolución en la producción de zinc metálico.

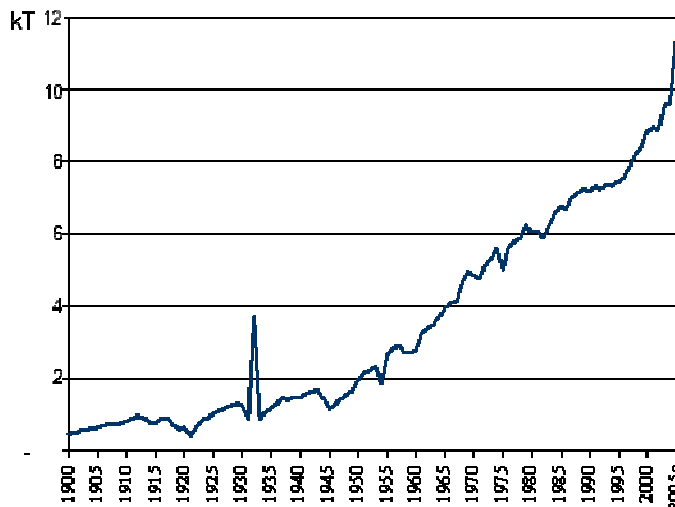


Fig. 1.2: Producción de zinc en kT durante el periodo 1900-2005, siendo este último año de producción estimada. Fuente: US Geological Survey y Grupo de Estudio Internacional sobre el Plomo y el Zinc. [2]

Tabla 1.1: Producción de zinc metálico en algunos países del continente americano y mundial. Fuente: Asociación Latinoamericana de Zinc-LATIZA. [3]

América-Producción Metálica del Zinc (en miles de TM)					
	2008	2009	2010	2011	2012 (Ene-Abr)
Perú	190	149	223	314	104
Argentina	40	32	41	42	14
Brasil	249	242	283	272	85
México	321	335	333	321	108
Latinoamérica	800	758	880	949	311
Estados Unidos	286	204	249	252	92
Canadá	764	686	691	662	214
América	1850	1648	1820	1863	618
Mundo	11775	11282	12832	13082	4240

1.1.1- Problemática medioambiental del zinc

El zinc llega al aire, agua y suelo como resultado tanto de procesos naturales como de la actividad humana, siendo este segundo factor el más importante. El zinc que contamina el aire proviene de procesos como la minería, la purificación de minerales con contenido en zinc, plomo y cadmio, la producción de acero, la quema de carbón y de residuos. Por lo que respecta a las corrientes y masas de agua, el zinc entra en ellas por la manufactura de zinc y otros metales, por la industria química del zinc y por las aguas residuales domésticas. Finalmente, el zinc puede contaminar los suelos a partir de los residuos generados en las industrias manufactureras del zinc así como de las cenizas de carbón generadas en la industria energética.

Respecto a los problemas registrados con el zinc presente en el aire, tan sólo se ha registrado el efecto de una inhalación de elevadas concentraciones de zinc a corto plazo, que provoca una enfermedad específica conocida como la fiebre del humo metálico (“metal fume fever”).

Por otra parte, si aquello que presenta contaminación por zinc es el medio acuático, éste se acumulará, principalmente, en las orillas y fondos de las masas de agua, pudiendo entrar dentro del organismo de los animales acuáticos que habiten en estas zonas y, de esta manera, biomagnificarse dentro de la cadena alimentaria llegando a ser perjudicial para los organismos acuáticos. No sólo los organismos acuáticos pueden verse afectados por un exceso de zinc en el agua,

pues si afecta a las aguas de riego o a las de consumo, tanto los cultivos, plantas, ganado como los seres humanos podemos vernos afectados. Respecto a las plantas, éstas resultan ser muy sensibles a los niveles de zinc, por lo que tan sólo algunos tipos de plantas sobrevivirán en zonas con elevados niveles de zinc. Para animales y humanos, el consumo de zinc, ya sea por medio del agua o por medio de la ingesta de otros seres vivos con zinc en su organismo, puede provocar vómitos, náuseas y problemas estomacales. Si el consumo se prolonga en el tiempo pueden aparecer problemas de anemia, daños en el páncreas y una disminución de las lipoproteínas de colesterol de alta densidad (LAD). Cabe destacar, que para humanos se consideran niveles de ingestión elevados aquellos superiores a $150\mu\text{g}/\text{día}$ para los hombres y $120\mu\text{g}/\text{día}$ para las mujeres [4].

Finalmente, los niveles elevados de zinc en los suelos provocan efectos negativos en las plantas, tal y como se ha comentado anteriormente, así como también daña a microorganismos y lombrices. De hecho, se relaciona la contaminación por zinc con una disminución en la velocidad de descomposición de la materia orgánica. Además, la contaminación del suelo puede acabar contaminando las aguas subterráneas por lo que podrán aparecer los problemas comentados previamente.

1.2- El hierro

El hierro pertenece al grupo VIII-B de la tabla periódica, es un componente natural en la tierra y de una grandísima abundancia pues presenta una concentración en la corteza terrestre que ronda las 41000 ppm, convirtiéndose de este modo en el cuarto elemento más abundante en la misma (respecto a elementos metálicos tan sólo se ve superado por el aluminio en abundancia). Este metal se encuentra en numerosos minerales, de entre los cuales cabe destacar, por la obtención del hierro de éstos, la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) y la siderita (FeCO_3). La obtención del hierro se realiza desde la antigüedad mediante la reducción de sus óxidos en contacto con carbón ya sea de forma directa en altos hornos, sin llegar a la temperatura de fusión del hierro, o indirecta, donde se obtiene el hierro líquido.

Respecto a sus usos caben destacar los siguientes:

- Como catalizador en procesos como el Haber-Bosch, de obtención de amoníaco, y el Fischer-Tropsch, el cual convierte el monóxido de carbono en los hidrocarburos necesarios para sintetizar combustibles y lubricantes.
- El hierro puro no tiene especiales aplicaciones a nivel industrial más que puramente decorativas y magnéticas, pues sus propiedades mecánicas, de resistencia a la corrosión, etc. mejoran enormemente al incluir otros elementos aleantes.
- El hierro tiene su gran aplicación en la fabricación de los productos siderúrgicos. En estos productos el hierro actúa como elemento matriz para alojar a otros elementos aleantes tanto metálicos como no metálicos que le confieren diferentes propiedades al material resultante. Entre estos productos del hierro se diferencia entre aceros, si el contenido en carbono es menor a un 2.1%, y fundiciones, cuando el contenido en carbono es superior a un 2.1%.
- Algunas sales de hierro también poseen un uso extendido. Cabe destacar, por ejemplo, el cloruro férrico que se utiliza para el tratamiento de aguas residuales, como colorante para telas y pinturas, como aditivo en la alimentación animal y también para la fabricación de placas de circuitos impresos. Otra sal de elevado impacto es el sulfuro de hierro, pues se usa para el tratamiento de la anemia y, aunque en menor grado, para la eliminación de partículas microscópicas del agua.

En la Fig. 1.3 se muestra la producción mundial de hierro y acero de los últimos 30 años. Si se compara esta figura con los datos de la Fig. 1.2 y la Tabla 1.1, se puede comprobar como el aumento en la producción de hierros y aceros coincide con el aumento la producción de zinc metálico. Este hecho es lógico pues como se destaca en la Fig. 1.1, prácticamente la mitad de la producción de zinc se utiliza para el galvanizado de piezas de hierro o acero, de forma que los aumentos en la producción de ambos metales irán ligados.

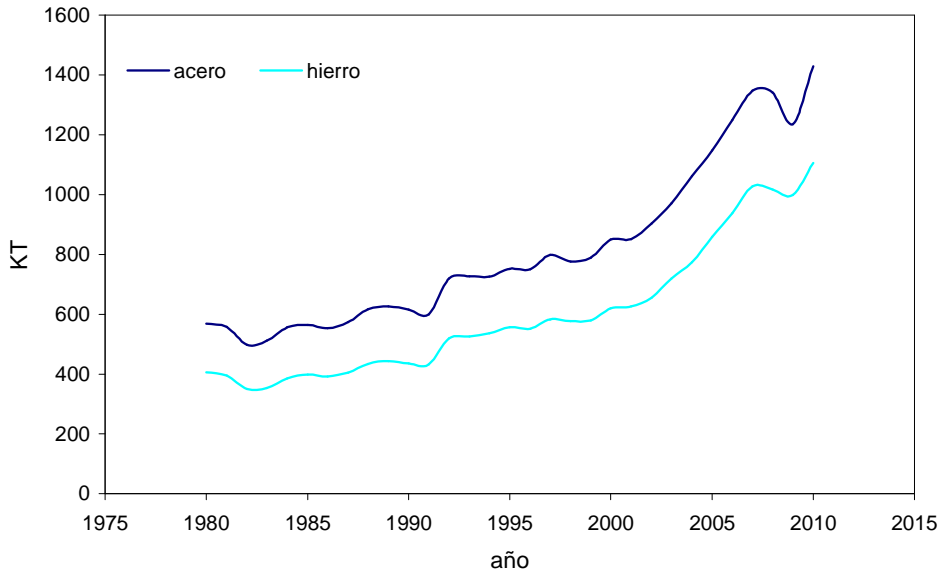


Fig. 1.3: Producción de acero y hierro en kT durante el periodo 1975-2012, siendo este último año de producción estimada. Fuente: International iron and steel institute – World steel association [5].

1.2.1- Problemática medioambiental del hierro

El hierro puede llegar a la atmósfera, tierra y agua mediante procesos naturales y como consecuencia de procesos humanos, siendo este segundo caso el que mayor cantidad de hierro desprende al medio. Las mayores fuentes de contaminación por hierro son la industria siderúrgica y la de tratamiento de sus superficies. No obstante, cabe destacar que el hierro libre no es un compuesto demasiado peligroso, ni para el medio ambiente ni para la salud, aunque puede competir con la absorción de otros nutrientes, como el zinc, el cobre, cadmio, etc. provocando diferentes disfunciones. Además, altos contenidos de hierro en sangre están asociados con un temperamento voluble con tendencias agresivas, éste fenómeno se conoce como “La personalidad de hierro” [6], por otra parte la inhalación de hierro en polvo puede llegar a suponer un problema de salud. Además, el hierro puede llegar combinado en diferentes sustancias que sí que presentan peligros tanto para el medio ambiente como para la salud humana.

Un ejemplo que nos concierne es el del cloruro ferroso (FeCl_2), el cual provoca irritación del sistema respiratorio y de la piel, es un compuesto corrosivo para los ojos y que en elevadas concentraciones puede llegar a ser nocivo. Por lo que respecta al medio ambiente, es un compuesto de elevada toxicidad para los organismos acuáticos.

1.3- El ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico es una disolución acuosa del gas cloruro de hidrógeno. Es una disolución de gran poder ácido y corrosivo que, en contacto con agua se disocia completamente. El cloruro de hidrógeno, por su parte, es un gas ligeramente amarillo, corrosivo, no inflamable, más denso que el aire y de un olor fuertemente irritante. En contacto con el aire forma vapores corrosivos densos de color blanco.

El HCl se usa, sobre todo, como ácido barato, fuerte y volátil. Uno de sus usos más extendidos es el de desincrustante para eliminar residuos de caliza provocados por el paso continuo de aguas con elevado contenido en carbonatos. En química orgánica se utiliza en la síntesis de cloruros orgánicos sobre alcoholes o alquenos, aunque estas reacciones no transcurren de una manera muy selectiva. Por otra parte, en la síntesis inorgánica el HCl es un producto de partida en la producción de policloruro de aluminio o cloruro férrico. Otro uso bastante común del HCl es el de la regeneración de resinas de intercambio iónico de tipo catiónico, muy usadas para la producción de agua desmineralizada. También se usa en la industria alimentaria para la producción de gelatinas de origen animal pues con la ayuda del HCl se disuelve la parte mineral de los huesos. Finalmente, cabe destacar un uso nada despreciable por las enormes cantidades de HCl que consume en el tratamiento de superficies metálicas para disolver la capa de óxido que recubre un metal, previo a procesos como el galvanizado.

1.3.1- Problemática medioambiental del ácido clorhídrico

Aunque las erupciones volcánicas provocan unas emisiones bastante elevadas de HCl, la mayor contaminación por este ácido es de origen humano, por los efluentes generados en todos los sectores donde se utiliza. Aunque la contaminación sea, en una primera etapa, exclusivamente acuática, éste ácido puede acabar incorporándose a la atmósfera por evaporación, y al suelo y a las aguas subterráneas por filtración.

En el aire, el ácido clorhídrico forma la conocida como niebla fotoquímica, de toxicidad considerable. Debido a su elevada solubilidad en el agua, se disolverá en el vapor de agua que se encuentra en las nubes y favorecerá la aparición de la lluvia ácida. Los efectos sobre la salud humana del HCl en estado gaseoso son: irritación del tracto respiratorio superior dando lugar a tos, quemadura de la garganta y sensación de sofoco e irritación de los ojos para bajas concentraciones de HCl en el ambiente; para concentraciones elevadas los efectos son, usualmente, ulceración de la nariz, garganta y laringe, y si se inhala profundamente puede provocar un edema pulmonar. En la vista provocará daños graves en función del tiempo de exposición que pueden llegar a ocasionar la pérdida total de visión.

En medio acuoso, debido a su elevada solubilidad y a su disociación prácticamente total en contacto con el agua, se producirá una reacción con los álcalis presentes en el agua que provocará su neutralización total o parcial. En caso de que la neutralización no sea total, la disociación del ácido provocará una disminución del pH que afectará de forma muy negativa al ecosistema donde se encuentre, pues todas las especies acuáticas son sensibles a este factor. Respecto a los efectos de la ingestión del HCl, éstos son quemaduras en todas las zonas por las que haya contacto con él, que serán más graves cuanto mayor sea la concentración del ácido ingerido. Una muestra de su elevada toxicidad es que tan sólo 40ml de HCl por litro de agua provocan la muerte de un ser humano adulto [7].

En el suelo el efecto es similar, pues reaccionará con los álcalis presentes en el suelo. No obstante, si no se consigue su neutralización total, se producirá una disminución del pH del suelo que provocará daños graves a la vegetación de la zona afectada, pues las plantas poseen un rango de pH dentro del cual pueden vivir. En el suelo puede llegar a contaminar aguas subterráneas y arrastrar consigo todo tipo de sustancias que haya disuelto a su paso, como metales pesados, por lo que puede provocar la contaminación de las aguas subterráneas ya no sólo por su acidificación sino por las sustancias que pueda haber arrastrado.

1.4- El Proceso de galvanizado

Las industrias de tratamiento superficial se encargan de limpiar, proteger y mejorar el aspecto de las superficies metálicas. Actualmente el acero es el metal más usado para satisfacer la mayor parte de las demandas de las principales industrias. No obstante, éste presenta el problema de la corrosión. Teniendo en cuenta que una de las principales funciones del acero es la de actuar como soporte de la carga, una corrosión prolongada puede provocar graves daños estructurales que supondrán un coste en reparaciones y/o recambios. Por tanto, una protección superficial deberá ofrecer una protección prolongada sin apenas mantenimiento.

En función de las características que tenga que presentar la protección anticorrosiva se elegirá una de las diferentes técnicas de protección a base de zinc existentes [8]:

I. Galvanizado por inmersión en caliente

Las piezas reciben un pretratamiento desde su superficie antes de ser sumergidas en un baño de zinc fundido, a una temperatura comprendida entre 445 y 465°C. Este baño puede contener otros elementos metálicos en forma de impurezas o metales de aleación. Una vez la pieza entra en contacto con el baño, el zinc reacciona sobre el hierro o el acero con la finalidad de formar capas de aleación sobre la superficie, estas capas dependerán de la extensión de la pieza, del tipo de acero y de los aditivos

del baño. La capa más externa suele ser de zinc dúctil no aleado. Esta es la técnica de recubrimiento superficial con zinc más antigua y la más comúnmente usada y, por ello, es la técnica objeto de nuestro estudio.

II. Galvanizado o zincado electrolítico

Se deposita una capa de zinc sobre la pieza mediante una corriente continua a partir de una disolución salina que contiene zinc. Este proceso se usa para proteger piezas pequeñas que requieren de un acabado más uniforme que el que se puede conseguir con el galvanizado en caliente.

III. Sheradización

Las piezas se calientan con una mezcla de polvos de zinc y arena en tambores rotatorios a una temperatura ligeramente inferior al punto de fusión de zinc (380-400°C), hasta que el zinc forma un recubrimiento cerrado sobre la superficie de la pieza. Proporciona un recubrimiento muy uniforme pero sólo se puede usar en piezas de pequeño tamaño debido a la dificultad de calentar homogéneamente piezas grandes.

IV. Recubrimientos con polvos de zinc

El polvo de zinc que se utiliza es muy fino y se encuentra en suspensión en un aglutinante orgánico o inorgánico. Su aplicación se realiza como si de una laca se tratara. Como inconveniente presenta una conductividad limitada del polvo de zinc ya que éste no se encuentra en contacto con el material base en toda la superficie.

V. Protección anticorrosiva catódica. Ánodo de sacrificio

En este caso se dispone de un elemento de cortocircuito formado por el material de la pieza a proteger y por una placa de zinc. Esta conexión conductora formada entre el material base y el zinc evitará la corrosión del material base gracias al sacrificio del zinc al ser este menos noble y actuar como ánodo.

1.5- Fundamentos del galvanizado por inmersión en caliente

Las principales ventajas de utilizar zinc como material para el galvanizado en caliente son: su bajo punto de fusión (que ronda los 420°C) y el hecho de que el zinc es un material bastante electronegativo, es decir, que es menos noble que los materiales a proteger. Además, tanto el zinc como sus aleaciones presentan la capacidad de formar una capa protectora que consiste en una mezcla de ZnO, Zn(OH)₂ y otras sales básicas, que dependerán de la naturaleza del medio; y que reducen considerablemente la velocidad de corrosión.

Durante el proceso de galvanizado por inmersión en caliente del acero se forman, en la interfase del acero-zinc, tal y como se comentó anteriormente, diferentes capas de aleación Zn-Fe debido a la difusión bidireccional del zinc líquido con la superficie del acero. Este hecho es el responsable de la estructura estratificada del recubrimiento del zinc que asegura la adherencia del recubrimiento sobre toda la superficie del acero. Si la reacción se ha controlado adecuadamente la última capa del recubrimiento será de la misma composición que el baño de zinc. Los factores que determinan la calidad y el espesor total de un recubrimiento de este tipo dependen de [9]:

- La calidad del baño de decapado y del baño de enjuague.
- La temperatura del baño de zinc fundido.
- El tiempo de inmersión.
- La velocidad de extracción de la pieza del baño.

1.6- Descripción general del proceso de galvanizado en caliente

Con el objetivo de que una pieza esté correctamente galvanizada, es necesario que la superficie de la pieza esté limpia hasta la obtención de una estructura brillante, de tal forma que el hierro o el acero puedan reaccionar con el zinc fundido. Por tanto, todos los procesos previos a la inmersión están ideados con

la finalidad de que la superficie de la pieza llegue al baño de zinc en las condiciones correctas.

La Fig. 1.4 muestra el diagrama de flujo del proceso de galvanizado en caliente:

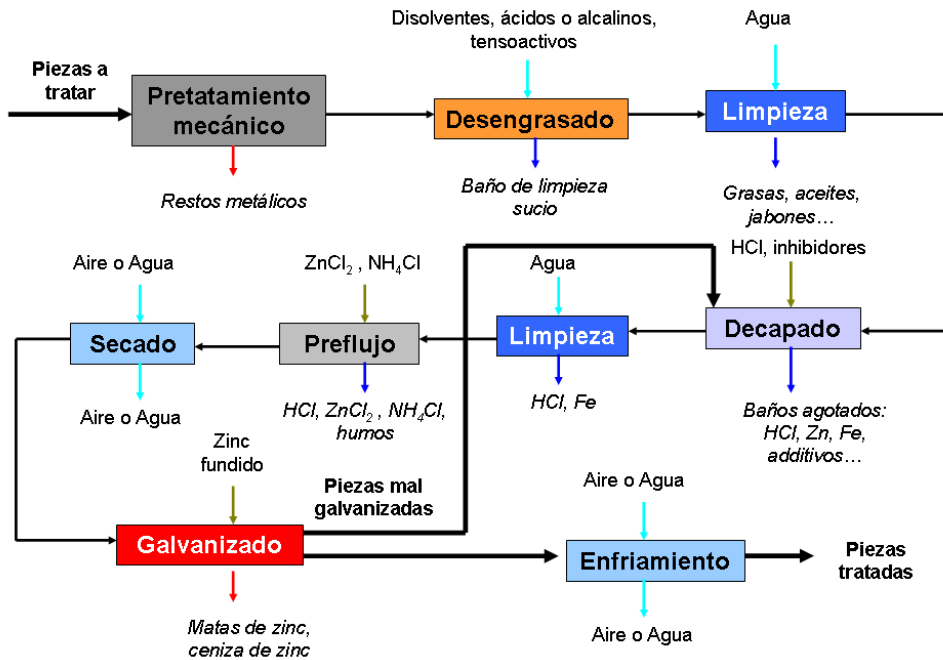


Fig. 1.4: Diagrama de bloques del proceso de galvanizado de zinc en caliente.

A continuación se procede a realizar una breve descripción de cada una de las etapas mostradas en la Fig. 1.4 [10]:

a) Pretratamiento mecánico

El objetivo de esta etapa es la eliminación de asperezas y defectos de la superficie y de los restos finos de mecanizado, de forma que se acondiciona la pieza para el posterior proceso de galvanizado. Esta etapa puede constar de procesos como rectificado, pulido y lijado con abrasivos.

b) Desengrasado

Una vez las imperfecciones han sido eliminadas de forma mecánica, se procede a la preparación de la superficie, para ello primero se introducen las piezas en baños con agentes tensoactivos, la eficacia de los cuales depende de la concentración del baño, la temperatura de éste y la duración del tratamiento.

c) Limpieza

Una vez desengrasadas las piezas se realiza una limpieza para eliminar los restos de aceites, grasas y de los propios componentes del baño de desengrasado con el objetivo de evitar que pasen a etapas posteriores y dificulten tanto el proceso de galvanizado como la valorización de los residuos.

d) Decapado

En función del origen de la pieza a decapar se pueden diferenciar dos tipos principales de decapado:

d.1) De piezas nuevas o sin recubrimiento

Es el método con el cual se eliminan los óxidos y las cáscaras de la superficie de la pieza mediante disoluciones ácidas. No obstante, para evitar el ataque de los ácidos a la pieza se hace necesario añadir inhibidores. Estos aditivos resultan interesantes ya que su presencia disminuye la generación de hidrógeno y, por lo tanto, la formación de burbujas debajo de la superficie del metal que pueden fragilizarlo; también reducen la rugosidad y las picaduras causadas por una excesiva disolución del metal [11]. Los factores que determinan la calidad del baño de decapado son: la concentración de ácido, la temperatura del baño y la duración del tratamiento.

En los procesos de galvanizado se usan, fundamentalmente, como ácidos de decapado tanto el ácido clorhídrico como el ácido sulfúrico. Actualmente el HCl ha pasado a ser el más usado porque, aunque presenta una menor velocidad de decapado y un mayor coste por m³, se puede utilizar a temperatura ambiente, es menos agresivo que el ácido sulfúrico y genera una superficie más lisa que requerirá una menor cantidad de zinc [12].

Las concentraciones ácidas del baño de decapado son del 14-16% en peso si se usa HCl y de 10-14% si el ácido usado es H₂SO₄. No obstante, la actividad del baño disminuye según aumenta la concentración de hierro (aunque una concentración inicial de hierro favorece el proceso de decapado), por tanto, se tienen que hacer adiciones periódicas de ácido para poder mantener la actividad de éste. Además, también se tendrán que reponer las pérdidas de ácido por evaporación, arrastre de las piezas, etc. Así el baño puede ser reutilizado hasta que se llega al límite de solubilidad del cloruro ferroso, sobre 130g/l, momento a partir del cual la disolución se agota, se pierde la capacidad de decapado y el baño, por tanto, debe ser regenerado.

d.2) De piezas mal galvanizadas o con el recubrimiento por regenerar

Antes de introducir estas piezas de nuevo en el baño de zinc fundido se debe eliminar la capa de zinc que las recubre mediante la introducción de estas piezas en el baño de decapado. Generalmente, este proceso se suele realizar en el mismo baño en el que se introducen las piezas nuevas y esto hace que estos baños de decapado presenten elevadas concentraciones de zinc así como de hierro.

Otra fuente de zinc que es independiente del tipo de decapado es el que proviene del material auxiliar con el que se introducen las piezas dentro del baño, piezas como cajas, muelles, ganchos, etc.

e) Limpieza

Esta limpieza es completamente necesaria pues se tienen que eliminar los restos de ácido y, sobre todo, de sales de hierro de las etapas anteriores. Es de suma importancia que no lleguen sales de hierro a los baños de zinc fundido pues, éstas, al entrar en contacto con el baño provocan la formación de un residuo sólido que se conoce como matas de zinc, una aleación compuesta por un 95% de zinc y un 5% de hierro. Esta aleación, además de aumentar el consumo de zinc en 20g por gramo de sal de hierro que llega al baño, puede llegar a adherirse a la pieza que se está galvanizando provocando la aparición de imperfecciones en la superficie de la misma [13].

f) Preflujo

Esta etapa está diseñada para disolver y absorber cualquier resto de impurezas que quede sobre la superficie metálica y, de esta manera, asegurarse que aquello que entra en contacto con el baño de zinc fundido es únicamente la superficie de la pieza a tratar.

Estos baños están compuestos, principalmente, de cloruro de zinc y de amonio en una relación 60%-40%, con una concentración total que ronda los 400g/l. Cabe destacar que el preflujo también provoca un efecto de decapado ya que el cloruro de amonio genera ácido clorhídrico y humos cuando se descompone al llegar a temperaturas superiores a los 200°C, este hecho se produce al entrar en contacto las piezas con el baño de zinc. En algunos casos se sustituye el NH_4Cl por KCl con la finalidad de reducir los humos generados.

Las condiciones del baño son una solución de compromiso, con una temperatura entre los 25-70°C y un pH entre 4-5, para conseguir que el hierro pueda precipitar en forma de hidróxido y, de esta forma evitar la formación de las matas de zinc y, al mismo tiempo, que no disminuya el poder decapante del baño de preflujo.

g) Secado

Durante esta etapa se produce el secado de las piezas, ya sea por contacto con el aire o bien haciendo circular un flujo de agua caliente, con la finalidad de evitar las posibles salpicaduras de zinc provocadas por la evaporación del agua adherida a las piezas al ser estas introducidas en el baño de zinc fundido, a una temperatura que ronda los 450°C.

h) Galvanizado

Si la superficie del zinc ha sido preparada adecuadamente, el zinc fundido reaccionará químicamente con la superficie de acero de la pieza, generando capas de una aleación de Zn-Fe de composición y espesor variable en la interfase pero, si la reacción se controla correctamente, la parte externa de la superficie tendrá la composición del baño.

La temperatura del proceso varía entre 445-465°C, esto hace que, inicialmente, la velocidad de reacción del proceso sea muy rápida, hecho que dificulta la obtención de capas muy finas de recubrimiento con este método. Posteriormente la reacción disminuye su velocidad y el espesor del recubrimiento permanece prácticamente constante. El tiempo total de inmersión ronda entre 1 y 2 minutos.

La velocidad de extracción debe ser suficientemente lenta como para evitar la producción de gotas y grumos pero suficientemente rápida como para evitar que el zinc no aleado que ocupa la superficie de la pieza no reaccione y forme otros compuestos de Zn-Fe. De igual forma, la velocidad de inmersión tiene que ser una velocidad tal que no se produzcan salpicaduras pero sí se asegure un mismo tiempo de exposición de la pieza que proporcione un espesor uniforme.

Es importante destacar que antes de la introducción o de la extracción de las piezas es necesario eliminar con rasquetas la capa de óxido de zinc que se forma sobre la superficie del baño, conocida como ceniza de zinc, y, así,

evitar que se deposite sobre las piezas y estas se vuelvan, por tanto, piezas defectuosas que deban ser devueltas al proceso de decapado.

También es importante que a las piezas acabadas de galvanizar se les elimine el zinc sobrante, mediante sacudidas y centrifugaciones en tambores para piezas pequeñas y con rascadores o vibraciones en las piezas grandes.

Otro factor a tener en cuenta es la temperatura de las paredes del baño, pues no han de superar los 480-490°C ya que el zinc líquido atacaría las paredes del recipiente y formaría las matas de zinc comentadas anteriormente, cosa que disminuiría en gran medida el tiempo de vida del tanque y, además, aumentaría el consumo de zinc. Por otra parte, el tamaño del tanque de zinc depende del tipo, tamaño y número de piezas por galvanizar y debe poseer una geometría tal que evite al máximo la exposición del zinc fundido a la atmósfera. No obstante, si las piezas son pequeñas, la temperatura del baño debe ser superior, entre 530-550°C, pues estas piezas necesitan una menor viscosidad del baño. Esto hace que los tanques destinados a este tipo de piezas se fabriquen con materiales cerámicos.

i) Enfriamiento

Las piezas se dejan enfriar o bien al aire libre o bien se sumergen en un baño de agua. De esta forma se consigue que las capas de aleación Zn-Fe no continúen creciendo a causa del calor residual que conservan las piezas. Esta etapa es de especial interés para las piezas de mayor tamaño en las que se suelen usar enfriamientos con agua, pues estas piezas conservan mayores cantidades de calor.

1.7- Problemática medioambiental del proceso de galvanizado

Las actividades de tratamiento de superficies y, en particular, los procesos de galvanizado producen, principalmente, residuos de dos tipos: por un lado están los residuos altamente cargados en volúmenes relativamente pequeños, como son todos los efluentes generados en los baños agotados, y por otra parte están los efluentes con baja carga contaminante en grandes volúmenes de agua, como son los efluentes de las aguas de limpieza. En la Tabla 1.2 aparecen las diferentes etapas del proceso de galvanizado de zinc en caliente con el tipo de contaminación que generan y la afección específica de cada una de ellas.

Tabla 1.2: Impactos medioambientales relacionados con cada una de las etapas del proceso de galvanizado en caliente [8].

Etapas	Tipo de contaminación	Afección
Desengrasado	Atmosférica	Vapor de agua
	Residuos	Baños agotados Reducido volumen de fangos
Decapado	Atmosférica	Vapor de agua y humos ácidos
	Residuos	Ácido agotado rico en zinc y hierro
Preflujo	Atmosférica	Vapores de agua y amonio Humos amoniacaes
	Residuos	Bajo volumen de fangos
Galvanizado	Atmosférica	Gases (HCl, NH ₃), humos (NH ₄ Cl, ZnCl ₂), cenizas y polvos.
	Residuos	“Matas de zinc”, salpicaduras y cenizas.
Enfriamiento con agua	Residuos	Generación ocasional de fangos

De todas las fuentes de contaminación de la industria de galvanizado por inmersión en caliente, el proceso más contaminante es el decapado ácido, objeto de nuestro estudio. Por lo tanto, se hace necesaria una breve descripción de estos baños para saber como enfrentarse al problema del tratamiento de estos efluentes.

1.8- Descripción de los baños agotados de decapado

Tal y como se comentó durante la explicación del proceso de decapado, según transcurre dicho proceso, la concentración de hierro y zinc irá en aumento mientras que disminuirá la concentración de ácido. Por lo que respecta a la concentración de cloruros, ésta no debería experimentar variaciones importantes. Además, la disolución se debe regenerar una vez se alcanza el límite de solubilidad del cloruro de hierro (130g/l).

Por tanto, la composición fundamental de estos baños será: ácido residual libre (generalmente HCl), cloruros de hierro y de zinc, y otros metales pesados que estén presentes tanto en las aleaciones de los aceros usados como en el ácido usado en el decapado. Por otra parte, también cabe destacar que estos baños contendrán algunos compuestos orgánicos en pequeñas cantidades, tales como los inhibidores de la formación de hidrógeno.

El decapado se puede llevar a cabo en una única balsa o bien en dos diferentes, una para las piezas nuevas y otra para las piezas mal galvanizadas o piezas a regenerar. La Tabla 1.3 presenta la composición media de los baños de decapado en función de su uso. Se diferencian, por lo tanto, entre aquellos baños que decapan todo tipo de piezas (decapados agotados de mezcla) y aquellos que decapan por separado las piezas nuevas (decapados agotados de hierro) y las piezas ya recubiertas con zinc (decapados agotados de zinc).

A partir de las concentraciones medias de cada uno de los baños agotados se puede obtener la especiación de cada uno de los elementos presentes en los mismos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.4. En esta tabla se

puede ver como la estabilidad y diversidad de los clorocomplejos formados con zinc superan con creces los formados con hierro. Asimismo, también se puede comprobar que sólo con grandes cantidades de zinc presentes en el baño, cosa que se da tan sólo en los baños agotados de zinc, aparece zinc libre disuelto. Este hecho se tendrá que tener en cuenta para el diseño del reactor electroquímico.

Tabla 1.3: Composición media, en g/l, de los baños agotados de decapado de la industria de galvanizado por inmersión en caliente.

	Decapados agotados de mezcla	Decapados agotados de hierro	Decapados agotados de zinc
Hierro	80-120	100-160	10-20
Zinc	20-60	5-10	80-230
Ácido Clorhídrico	30-50	30-50	10-30
Compuestos orgánicos (generalmente inhibidores) (ppm)	50-100	50-100	50-100
Cloruros	220-260	220-260	220-260

Si se comparan los valores de los vertidos con, por ejemplo, los valores límite establecidos en las ordenanzas municipales de la ciudad de Valencia, Tabla 1.5, se puede comprobar que los valores medios de los baños agotados de decapado superan en varios grados de magnitud los valores admitidos tanto para el vertido a alcantarillado como para el vertido a acequia. Por tanto, el tratamiento de estos residuos se hace también necesario desde el punto de vista legal. Generalmente, los efluentes procedentes de las etapas de limpieza, de los baños de desengrasado y de los baños de decapado ácido, se mezclan y se llevan a un gestor de residuos, que suele aplicar un proceso de neutralización-precipitación que genera unos fangos con elevado contenido en metales pesados que deben ser llevados a unos vertederos de residuos peligrosos.

Tabla 1.4: Fracciones molares de los complejos formados por los elementos presentes en los diferentes baños de decapado. [14]

	Complejos	Decapados agotados de mezcla	Decapados agotados de hierro	Decapados agotados de zinc
Zn	$ZnCl_4^{-2}$	0.96	0.971	0.484
	$ZnCl_3^{-}$	0.04	0.029	0.0899
	Zn^{+2}			0.212
	$ZnCl_2$			0.152
	$ZnCl^{+}$			0.0621
Fe	Fe^{+2}	0.54	0.549	0.865
	$FeCl^{+}$	0.46	0.451	0.135
Cl	Cl^{-}	0.519	0.745	0.104
	$ZnCl_4^{-2}$	0.34	0.0622	0.68
	$ZnCl_3^{-}$	0.021	0.0038	0.0992
	$ZnCl_2$			0.104
	$ZnCl^{+}$			0.0112
	$FeCl^{+}$	0.12	0.189	0.0016

Tabla 1.5: Valores límite de vertido a alcantarillado y a acequia de la ciudad de valencia. Todos los valores están en mg/l. [15]

	Vertido a alcantarillado	Vertido a acequia
Zinc	5	20
Hierro	5	10
Cloruros	2000	2000
Aceites y grasas	100	40

La presente Tesis Doctoral está dirigida a buscar una alternativa al tratamiento habitual de los efluentes agotados de los baños de decapado de mezcla, de forma que sea posible su posterior reutilización y, además, recuperar el componente de mayor valor añadido, el zinc.

1.9- Métodos de minimización de la contaminación en el proceso de decapado

No obstante, se debe puntualizar que antes que tratar los efluentes generados en la industria, es preferible disminuir la carga contaminante de éstos ya sea mediante la reutilización directa, la minimización del consumo de materias primas u otras buenas prácticas. Ejemplos de todo esto son los siguientes casos:

1.9.1- Prevención de la contaminación por zinc de los baños de decapado [16]

La primera de las soluciones ya se está realizando en algunas empresas y se basa en, como hemos señalado anteriormente, separar el decapado de las piezas nuevas y las piezas que contienen zinc. Para reducir todavía más la cantidad de zinc presente en los baños agotados de hierro, la solución sería aplicar un decapado a las cestas, ganchos y demás material auxiliar en el tanque de decapado de las piezas con zinc previamente al decapado de las piezas nuevas. Esto requeriría un aumento en la cantidad de material auxiliar y una disminución de la vida útil de estas piezas debido al continuo galvanizado-decapado que sufrirían. Otra opción sería cambiar el material constituyente de los montantes, actualmente acero, por otro más resistente a la corrosión como el titanio. Aunque este nuevo material resultara más caro que el tradicional acero, el coste de operación así como la cantidad de zinc utilizada que acaba en los baños de decapado disminuiría pues las piezas auxiliares ya no requerirían galvanizado.

Otra fuente de contaminación de zinc de los baños es la producida por la salpicadura del zinc fundido sobre los soportes de los montantes al introducir estos en el zinc fundido. La solución, en este caso sería alargar los ganchos o precalentar las piezas a galvanizar para evitar los cambios bruscos de temperatura y por ende las salpicaduras.

1.9.2- Minimización de los residuos mediante la optimización del decapado [16]

Una de las maneras de conseguir una reducción de la cantidad de ácido es el control in situ de la cantidad de ácido y hierro presente en el tanque de decapado pues, de esta manera, se pueden incrementar los ratios de decapado, manteniendo siempre las concentraciones de ácido y hierro dentro del rango óptimo del tiempo de decapado. Otra forma con la que se puede llegar a conseguir un ahorro en la cantidad de ácido es haciendo que ésta se sitúe en la región de Kleingarn con bajas concentraciones de ácido pero altas concentraciones de hierro. Esto se puede realizar mediante el uso de tanques de ácido concentrado gracias a los cuales se podría mantener el nivel de ácido entre el 2 y el 8% (en peso). Este método provocaría una disminución de las pérdidas de HCl por formación de aerosoles causadas por las burbujas de hidrógeno generadas y, además, aseguraría el máximo ratio de decapado. Si, además, añadimos un sistema de agitación por difusores de aire y se mantiene el baño a 25°C, proceso conocido como decapado activado (activated pickling), las ventajas que se conseguirán son:

- i. Tiempos de decapado reducidos entre un 50-60%.
- ii. Consumo de HCl reducido entre un 10-15%.
- iii. Se consigue decapar aún a bajas concentraciones de ácido, hasta 17-20g/l.
- iv. Se aumenta la concentración de zinc y de hierro presente en los baños agotados.
- v. Se reduce el volumen de baño agotado en un 40-50%.

1.9.3-Prevención y minimización de la contaminación en el proceso de galvanizado [17]

i. Uso del agua

Con el objetivo de minimizar el consumo de agua, lo más importante es cambiar las cabinas de limpieza por tanques de limpieza en flujo contracorriente, pues así se puede usar el agua tantas veces como se desee y, además, las piezas galvanizadas reciben el agua más limpia antes de salir del proceso.

ii. Productos químicos

Los dos parámetros más importantes para asegurar un correcto funcionamiento del proceso de la química del preflujo son: la densidad (la cual está directamente relacionada con la concentración de sales), la concentración de $ZnCl_2$ y la relación $ZnCl_2/NH_4Cl$. Los rangos óptimos de densidad van de 1.09g/ml a 1.12g/ml (a 20°C). La relación $ZnCl_2/NH_4Cl$, en peso óptimo varía en función de las fuentes consultadas: los galvanizadores americanos proponen valores de 0.85 mientras que Cook [18] recomienda valores comprendidos entre 0.6-0.7, por el contrario Sjoukes [19] propone un ratio de valores comprendidos entre 0.4-0.6. Para poder ajustarse a estos valores se recomiendan análisis frecuentes, a ser posible diarios.

iii. Aceite

Otro problema de este proceso industrial es la capa de aceite que se forma sobre la superficie de los baños de decapado. Una forma de minimizar su presencia es instalando rasquetas que lo eliminen periódicamente.

1.10- Métodos de tratamiento de los baños de decapado

Cuando no es posible la minimización de los residuos generados en los baños agotados de decapado mediante la modificación del proceso productivo, pasa a ser necesario realizar un tratamiento de los residuos generados. Así pues, se presenta en la Tabla 1.6, un resumen de los métodos más estudiados para el tratamiento de las aguas de decapado con sus ventajas e inconvenientes.

Tabla 1.6: Resumen de los métodos existentes para el tratamiento de los baños agotados de decapado [20].

Método	Compuestos que recupera	Eficiencia	Ventajas	Inconvenientes
Retardo intercambio iónico	HCl, Fe, Zn	Rec = 50-55% sales metálicas	<ul style="list-style-type: none"> • Buena capacidad de retención del zinc. • Método selectivo para la separación del zinc y del hierro. • Bajo coste operacional. • Pocos requerimientos de equipos y de espacio. • Aplicado en la industria. 	<ul style="list-style-type: none"> • Genera elevados volúmenes de residuos. • Produce disoluciones diluidas de las sales metálicas. • Elevado consumo de agua fresca.
Extracción con disolventes	HCl, Fe, Zn		<ul style="list-style-type: none"> • El TBP es efectivo para un amplio rango de concentraciones de Zn y presenta una buena selectividad en la extracción del Zn frente al Fe. • Agentes extractores ácidos permiten una concentración del zinc hasta los 100 g/dm³. • Equipos pequeños son capaces de tratar elevados caudales de efluente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Impurezas orgánicas en la fase acuosa y pérdidas de agente extractor. • Es necesario un pretratamiento de adsorción para eliminar impurezas. • Dificultades en la separación con el Cyanex 923 y formación de emulsiones estables. • El Fe(III) es extraído de forma conjunta al zinc. • El coste del tratamiento es proporcional a la concentración de zinc del baño agotado.

Tabla 1.6: Resumen de los métodos existentes para el tratamiento de los baños agotados de decapado (continuación) [20]

Destilación con membranas	HCl, Fe(III)	Rec = 99.9% FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada selectividad para elementos no volátiles. • Uso del calor residual del proceso o bien de fuentes renovables. • Recuperación de agua y de HCl puros. • Separación de los metales tóxicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada cantidad de impurezas en la recuperación de metales. • La composición de la alimentación presenta una fuerte influencia en la recuperación del HCl. • Ensuciamiento elevado de las membranas. • Método probado tan sólo a escala de laboratorio. • Polarización por temperatura y concentración. • Elevado consumo energético.
Torrefacción de sprays	HCl, Fe		<ul style="list-style-type: none"> • Método efectivo para tratar elevados volúmenes de baños agotados. • Reducido volumen de aguas residuales y fangos. • Los costes de operación se recuperan mediante el valor del ácido recuperado y el ahorro de la neutralización del fango. • Aplicado a nivel industrial. 	<ul style="list-style-type: none"> • La concentración de zinc actúa como limitante. • Elevado coste de inversión y de operación. • Elevado consumo energético y de agua.

Tabla 1.6: Resumen de los métodos existentes para el tratamiento de los baños agotados de decapado (continuación) [20]

Método	Compuestos que recupera	Eficiencia	Ventajas	Inconvenientes
Diálisis	HCl, Fe	Rec = 80% FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Aumenta la vida del baño de decapado. • El efluente de salida cumple con los requisitos de vertido. 	<ul style="list-style-type: none"> • El HCl recuperado está contaminado con Zn. • Para evitar un ensuciamiento excesivo de las membranas son necesarios dos procesos previos de filtración.
		Rec = 60% HCl		
Precipitación-Neutralización	HCl, Fe, Zn		<ul style="list-style-type: none"> • Bajos costes de operación. • Generación de fangos neutros en vez de aguas ácidas. • Técnica y equipos sencillos. • Aplicada en industrias pequeñas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado consumo de productos químicos. • No se recupera ni ácido ni metales. • El fango generado debe ser depositado, con su coste, en un vertedero de residuos peligrosos.
Membranas neosépticas	HCl, Fe		<ul style="list-style-type: none"> • Separación del ácido de las sales metálicas. • Método muy eficiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • La calidad del efluente generado es baja por lo que se requerirá de tratamientos posteriores.
Membranas de intercambio iónico	HCl, Fe o Zn, inhibidores y/o surfactantes		<ul style="list-style-type: none"> • Regula las impurezas metálicas presentes en el baño. • Obtención de ácido concentrado. • Recuperación de agua. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducida selectividad de las membranas. • Las membranas presentan problemas de ensuciamiento.

Tabla 1.6: Resumen de los métodos existentes para el tratamiento de los baños agotados de decapado (continuación) [20]

Método	Compuestos que recupera	Eficiencia	Ventajas	Inconvenientes
Electrólisis	HCl, Fe y Zn		<ul style="list-style-type: none"> Recupera los metales presentes en la disolución. 	<ul style="list-style-type: none"> Formación de cloro gas. Formación de hidróxidos metálicos.
Extracción con disolventes no dispersiva	HCl, Fe y Zn	Ext = 85-92%	<ul style="list-style-type: none"> Permite la recuperación de los elementos valiosos. Mínimo impacto ambiental. Emisiones mínimas. No permite la dispersión de las diferentes fases. No se forma ninguna tercera fase. 	<ul style="list-style-type: none"> Efecto negativo de las membranas sobre el coeficiente de transferencia de materia. Formación de las diferentes fases en la membrana. Envejecimiento de la membrana.
		Strip = 57-84%	<ul style="list-style-type: none"> Elevada área interfacial. Bajo coste de mantenimiento. No presenta problemas de emulsificación. Eliminación efectiva del zinc. 	

A continuación, se explican con mayor detalle aquellos métodos de tratamiento más empleados de todos los presentados en la Tabla 1.6.

1.10.1- Neutralización-precipitación [21]

Es la técnica más antigua de tratamiento y consiste en una oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} mediante la aplicación de agua oxigenada, posteriormente se añade cal o sosa para aumentar el pH a valores comprendidos entre 7 y 8 para conseguir la precipitación del zinc y del hierro en forma de hidróxidos. Finalmente, la disolución se deja decantar y los fangos generados se filtran.

Así se consigue poder verter la corriente líquida resultante al alcantarillado, pero los residuos sólidos generados deben ser conducidos a un gestor especializado debido a su elevada concentración en metales pesados.

Por tanto, aunque el equipamiento necesario es relativamente barato y el proceso es bien conocido y de fácil aplicación, existen una serie de inconvenientes que hacen de este método de tratamiento de los efluentes de los baños de decapado el más ineficaz. Alguno de estos inconvenientes son: el importante consumo de productos químicos, que es un método grosero que no permite la separación ni la recuperación de ninguno de los componentes con valor añadido y, finalmente, que es necesario un tratamiento posterior de los fangos generados, con el consecuente aumento de coste que esto supone.

1.10.2- Diálisis difusiva

En este caso, el baño agotado se introduce en compartimentos alternos de la celda que quedan separados por compartimentos con agua destilada. La separación se consigue gracias a una membrana de intercambio aniónico. Esta membrana permitirá que, a causa de la diferencia de concentraciones entre los dos compartimentos adyacentes, los aniones puedan pasar a través de la membrana hacia las celdas de agua destilada. Asimismo, los protones también

podrán pasar hacia éstas mismas celdas ya que poseen un reducido tamaño y una gran movilidad.

Con esta técnica se consigue una regeneración del ácido que varía entre un 80-85% con una contaminación máxima en metales pesados del 5%. No obstante, en las celdas adyacentes a las del ácido recuperado quedará una disolución rica en metales que debe ser tratada como un residuo peligroso.

Entre los inconvenientes de esta técnica destacan una inversión inicial elevada, una baja productividad y el hecho que tan sólo se consigue recuperar el ácido, quedando una disolución rica en zinc y hierro que necesitará de un tratamiento extra [16, 21].

1.10.3- Extracción con disolventes

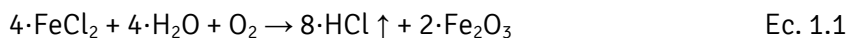
En este caso el baño agotado de decapado se pone en contacto con el disolvente (uno de los más usados es el TBP o tributil fosfato) en reactores agitados. De este reactor aparecen dos corrientes, una rica en zinc, fase orgánica, que puede ser regenerada con agua para la fase de reextracción y otra pobre en zinc, refinado, que se puede llevar a tratamiento. Con esta técnica se puede, por lo tanto, separar el refinado, rico en FeCl_2 y HCl, del extracto, rico en ZnCl_2 , HCl y FeCl_3 . No obstante, este método no consigue tratar ninguna de las dos corrientes.

Cabe destacar que actualmente este método se está combinando con membranas de fibra hueca, que permiten un contacto más íntimo entre el baño agotado y el agente extractor. Además también permiten la realización de la reextracción en el mismo sistema [22-24].

Por tanto, entre los inconvenientes asociados a esta técnica aparecen: la complejidad del sistema, pues la extracción con disolventes tan solo puede ser una primera fase de separación que requerirá de un posterior tratamiento para conseguir un efluente que se pueda verter. Además, los inhibidores añadidos durante el proceso de galvanizado pueden influir de forma negativa a la extracción [16, 25].

1.10.4- Torrefacción de sprays

En estos casos se introduce el baño agotado en un reactor donde se evapora el ácido y se forman los gránulos de óxido de hierro según la reacción:



Posteriormente el gas se enfría y el ácido clorhídrico se condensa hasta los 200g/dm³. Así pues, se devuelve el ácido al baño de decapado y los óxidos de hierro pueden ser utilizados en diferentes trabajos metalúrgicos. No obstante, este método es muy agresivo para el medio ambiente debido a los gases exhaustos que emite y por su elevado consumo energético. Además, niveles de zinc superiores a 0.5g/dm³ inhiben el proceso pues acaban contaminando los gránulos de hierro y los equipos [20].

1.10.5- Electrólisis

La electrólisis es un proceso muy estudiado y aplicado industrialmente para la obtención de muchos metales, entre ellos el zinc. No obstante, este método no se ha explotado lo suficiente como método de tratamiento de corrientes residuales como son los baños agotados de decapado.

La diferencia más importante de este método respecto de los anteriores es la posibilidad de tratar unitariamente la disolución y obtener el producto de mayor valor añadido, el zinc, en una única etapa que consistiría en la introducción del baño agotado en el reactor electroquímico, y la imposición de una densidad de corriente entre el cátodo y el ánodo que permita la deposición del zinc sobre el cátodo con la reducción del medio y la posible co-deposición del hierro como reacciones parásitas. Sobre el ánodo se producirá la formación de cloro gas que deberá ser evacuado de la forma adecuada para evitar problemas de corrosión y contaminación.

Si se consigue recuperar el zinc de forma separada, la disolución restante podría ser reutilizada como disolución de decapado con la adición de ácido

fresco, pues el hierro favorece, en bajas concentraciones, la actuación del baño de decapado.

Por otra parte, si el hierro acabara co-depositándose con el zinc, tampoco supondría un inconveniente puesto que en los últimos tiempos se están investigando aleaciones de zinc y hierro con mejores propiedades mecánicas y de protección contra la corrosión [26]. En este caso, el ácido restante se podría devolver a los baños de decapado.

Por todo lo expuesto anteriormente, la electrólisis es la técnica escogida en la presente Tesis Doctoral para el tratamiento de los baños agotados de decapado, ya que es una tecnología limpia (no usa reactivos químicos) y que permite recuperar en una única etapa el componente de mayor valor añadido, el zinc.

1.11- Referencias

- [1] J. P. Sancho Martínez. Metalurgia del zinc. Metalurgia extractiva Vol: II. Procesos de Obtención, Ed. Síntesis. 2000.
- [2] US Geological Survey. Grupo de Estudio Internacional sobre el Plomo y el Zinc. Mercado y producción del zinc. 2005.
- [3] Asociación Latinoamericana de Zinc - LATIZA. Estadísticas del zinc. 2013.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Zinc. United States Public Health Service. 1994.
- [5] International iron and steel insitute - World steel association. Statistics archive. 2013.
- [6] R. J. Kutsy, Handbook of Vitamins, Minerals and Hormones, Van Nostrand Reinhold Co. (ed.). New York. 1981.
- [7] S. Bull. Hydrogen chloride / hydrochloric acid, Toxicological overview. Health Protection Agency. 2007.
- [8] H. Samaniego-Peña, I. Ortiz-Uribe, M. F. San Román-San Emeterio. Valoración de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de zinc. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria. 2006.
- [9] M. Sánchez, R. n. Contreras, O. Pérez, O. de Rincón, W. Campos. Operational factors affecting the hot dip galvanizing steel. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. 2007; 30: 188-197.
- [10] A. R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science. 2000; 45: 191-271.

- [11] FOSFAMET. Proceso de decapado de metales. http://www.fosfamet.cl/proceso_de_decapado_para_metales_fosfame_t_cl.pdf
- [12] J. C. Birdsall, GTI Engineering. An Overview of Hot Dip Zinc Galvanizing. 2010.
- [13] Ihobe. Anexo G. Residuos y emisiones generadas por el galvanizado en caliente. 2003.
- [14] I. Puig-Domenech. MEDUSA-Chemical Equilibrium Diagrams. 2013.
- [15] F. Torres-Curdi. Ordenança de sanejament de la ciutat de València. Excel·lentíssim Ajuntament de València. 1998. 25-29.
- [16] C. Stocks, J. Wood, S. Guy. Minimisation and recycling of spent acid wastes from galvanizing plants. *Resources, Conservation and Recycling*. 2005; 44: 153-166.
- [17] M. F. Dahab, D. L. Montag, J. M. Parr. Pollution prevention and waste minimization at a galvanizing and electroplating facility. *Water Science and Technology*. 1994; 30: 243-250.
- [18] T. H. Cook, W. S. Horton. Ammonium chloride control in galvanizing preflux. *Metal Finishing*. 1982; 80: 19-23.
- [19] F. Sjoukes. The role of iron in the hot dip galvanizing process. *Metallwissenschaft-Technik*. 1987; 41: 268-271.
- [20] M. Regel-Rosocka. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 177: 57-69.
- [21] G. Csicsovszki, Tamás Kékesi, Tamás I.Török. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*. 2005; 77: 19-28.

- [22] J. A. Carrera, E. Muñoz, E. Bringas, M. F. S. Román, I. Ortiz. Influence of operation variables on the recovery of zinc from spent pickling effluents using the emulsion pertraction technology. *Desalination*. 2009; 245: 675-679.
- [23] J. A. Carrera, E. Bringas, M. F. S. Román, I. Ortiz. Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents. *Journal of Membrane Science*. 2009; 326: 672-680.
- [24] A. Urtiaga, E. Bringas, R. Mediavilla, I. Ortiz. The role of liquid membranes in the selective separation and recovery of zinc for the regeneration of Cr(III) passivation baths. *Journal of Membrane Science*. 2010; 356: 88-95.
- [25] U. Kerney. Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing. *Resources, Conservation and Recycling*. 1994; 10: 145-151.
- [26] J. D. Jensen, D. R. Gabe, G. D. Wilcox. The practical realisation of zinc-iron CMA coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1998; 105: 240-250.

2- Estudio electroquímico de los baños de decapado

2.1- Introducción

En este capítulo de la presente Tesis Doctoral se realizará un estudio electroquímico de los baños de decapado con la finalidad de elegir las condiciones óptimas de trabajo que permitan la mayor recuperación posible del componente con mayor valor añadido, el zinc, y, de esta manera, reincorporarlo al proceso de la industria de galvanizado en caliente.

Con el objetivo de poder comprender el comportamiento electroquímico de las disoluciones agotadas de los baños de decapado, se ha procedido al estudio de la reducción electroquímica del zinc y del hierro en medio HCl, principales componentes del baño agotado de decapado, mediante la técnica de la voltametría cíclica en un electrodo de disco rotatorio de platino. El Pt es un material muy noble e inerte sobre el cual se pueden aplicar ciclos entre la zona de absorción de hidrógeno y la evolución del oxígeno para poder eliminar impurezas superficiales [1]. Además, los resultados obtenidos se pueden usar como referencia para cualquier otro material de electrodo. Por otra parte, el platino es un material sobre el cual ya se han realizado diferentes estudios sobre el comportamiento electroquímico del zinc [2-10] por lo que los resultados obtenidos podrán ser comparados con mayor facilidad. Para comenzar, se ha realizado el estudio individual del zinc y del hierro, así como del medio, para, después, estudiar las mezclas de las dos especies y, finalmente, estudiar el comportamiento electroquímico de los baños agotados de decapado reales, con un factor de dilución 1:50.

De los resultados obtenidos se seleccionarán las mejores condiciones para llevar a cabo la recuperación del zinc, bien de forma conjunta, bien de forma separada al hierro, mediante un reactor electroquímico. El comportamiento de este reactor así como su preparación y su descripción se desarrollarán durante los siguientes capítulos de esta Tesis Doctoral.

2.2- Descripción de las técnicas empleadas

Durante las dos últimas décadas las técnicas de barrido de potencial, como es la voltametría cíclica, han sido aplicadas a un rango de sistemas cada vez mayor y, al mismo tiempo, la descripción matemática de estas técnicas ha sido suficientemente desarrollada como para permitir la determinación de los parámetros cinéticos para una gran variedad de mecanismos. No obstante, es en el área de las investigaciones mecanísticas preliminares donde las técnicas de barrido, en particular la voltametría cíclica, presentan una mayor utilidad. Estas técnicas permiten una rápida obtención de un *espectro electroquímico* que indica a que potenciales ocurren cada uno de los procesos. La voltametría cíclica es considerada, por tanto, como la técnica a escoger cuando se estudia un sistema por primera vez.

En esta técnica se aplica sobre el electrodo de trabajo una señal de excitación triangular durante la cual el potencial se barre linealmente desde un valor inicial E_i hasta conseguir un valor E_λ o *potencial de inversión*, después del cual se invierte la dirección del barrido hasta llegar a un potencial final E_f . En estas experiencias la corriente eléctrica se registra en función del potencial aplicado (cabe destacar que, al mismo tiempo, el eje de potencial es un eje temporal pues el potencial se barre a una velocidad, en mVs^{-1} , fijada previamente). En la Fig. 2.1 se observa la señal de excitación triangular y la respuesta del sistema en forma de voltametría cíclica [11]. Las velocidades de barrido, v , utilizadas generalmente en este tipo de experiencias varían desde unos pocos mVs^{-1} hasta unos centenares de Vs^{-1} .

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, generalmente se empieza con la realización de experiencias cualitativas que permitan obtener una idea del funcionamiento del sistema para, después, proceder con los ensayos semi cuantitativos y, finalmente, se llevan a cabo las experiencias cuantitativas de las que se obtienen los parámetros cinéticos que rigen cada uno de los procesos. Un estudio cualitativo típico cubre un rango amplio de velocidades de barrido y de valores de los potenciales E_i , E_λ y E_f .

Frecuentemente, de este estudio aparecerán diferentes picos y de la observación de cuando aparecen y desaparecen según se varían los potenciales y la velocidad de barrido, conjuntamente con el análisis de las diferencias entre el primer y el resto de ciclos, es posible determinar las relaciones entre los picos que aparecen y los procesos que se dan, así como información mecanística de utilidad. Al mismo tiempo, gracias a la dependencia de las amplitudes de los picos con la velocidad de barrido, se pueden identificar los papeles de la adsorción, la difusión y las reacciones electroquímicas.

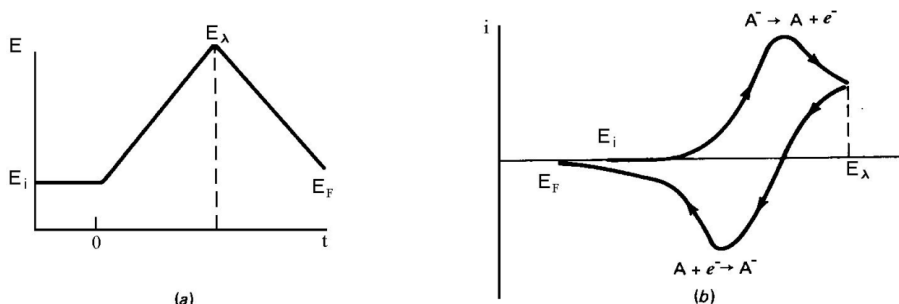
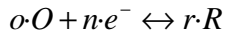


Fig. 2.1: a) señal de excitación triangular. b) voltamograma cíclico resultante.

Esta técnica se puede ejecutar en una celda con unas condiciones hidrodinámicas concretas, es decir, agitando el electrolito con una velocidad determinada. Una vez explicada la técnica que se usará durante este capítulo se procede a explicar los tipos de reacciones que pueden tener lugar.

2.2.1- Reacciones reversibles

Con el objetivo de reconocer que forma deben presentar los voltamogramas, empezaremos considerando una reacción reversible simple como la presentada en la Ec. 2.1 con el supuesto que, inicialmente, sólo la especie O está presente en la disolución [1]. Todas las ecuaciones que aparezcan en este punto estarán referenciadas a la reacción de reducción de la Ec. 2.1. La extensión a una reacción de oxidación es obvia y trivial por lo que no se incluye en la explicación.



Ec. 2.1

Cabe destacar que esta técnica permite obtener voltamogramas parecidos a las curvas “I” vs “E” correspondientes al estado estacionario si se aplica una velocidad de barrido suficientemente baja. No obstante, según se aumenta la velocidad de barrido se desarrolla un pico de altura creciente, tal y como se muestra en la Fig. 2.2.

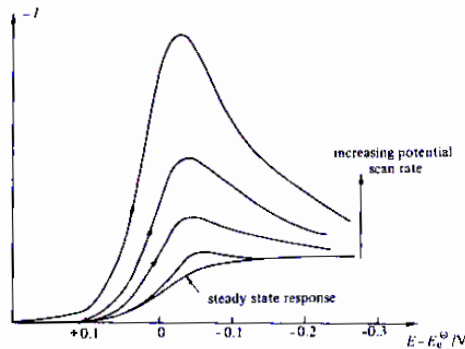


Fig. 2.2: Una serie de voltamogramas para la reacción de la Ec. 2.1 a diferentes velocidades de barrido. E_e^0 es el potencial de Equilibrio de la reacción presentada en la Ec. 2.1.

Con el objetivo de explicar el efecto observado en la Fig. 2.2, hemos de analizar, primero, la forma de los perfiles de concentración de la especie O en función del potencial. Como hipótesis se asumirá, que bajo las condiciones estacionarias, la concentración a una distancia considerable del electrodo de trabajo se mantiene uniforme gracias a la convección natural. Por otra parte, en la región cercana a la superficie del electrodo, conocida como la *capa de difusión de Nernst*, los gradientes de concentración son esencialmente lineales. La relación C_o^σ / C_R^σ (concentraciones de las especies O y R en la capa de difusión de Nernst, σ) viene determinado, para una reacción reversible, por la ecuación de Nernst (Ec. 2.2) y, por tanto, según el potencial se haga más negativo, la concentración de reactante en la superficie del electrodo se verá progresivamente reducida.

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{n \cdot F} \cdot \log(Q) \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde E es el potencial corregido del electrodo, E^0 el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones redox), R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol) y Q se obtiene a partir de la siguiente expresión (Ec. 2.3):

$$Q = \frac{R'}{O^o} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde “R” es la concentración molar del producto de la reacción (Ec. 2.1) y “O” es la concentración molar del reactivo de la misma. Los exponentes son la cantidad de moles de cada sustancia implicada en la reacción (coeficientes estequiométricos).

De esta forma, el gradiente de concentración aumenta con el potencial aplicado tal y como se puede observar en la Fig. 2.3 y, por tanto, la corriente también se ve incrementada. Ocasionalmente, la concentración superficial de reactante se aproxima a cero por lo que el perfil de concentración estacionario ya no puede variar más, entonces la corriente alcanza un valor límite o *plateau*. Cuando se aumenta la velocidad de barrido, la capa difusiva no tiene tiempo suficiente como para alcanzar el estado de Equilibrio y el perfil de concentración deja de ser lineal.

Tan pronto como se llega al potencial donde O se reduce, la concentración de éste en la superficie disminuye para poder satisfacer la ecuación de Nernst y, en consecuencia, aparece un gradiente de concentraciones (Fig. 2.3 a)). Como resultado una corriente proporcional al valor de este gradiente en la superficie del electrodo fluye en el circuito externo. Una vez se produce este gradiente, no permanece constante sino que empieza a relajarse (disminuir) a causa de la transferencia de materia por difusión. No obstante, al mismo tiempo el potencial de electrodo varía y, por tanto, la concentración superficial de O

disminuye todavía más (Fig. 2.3 b) y Fig. 2.3 c)) hasta que llega a cero (Fig. 2.3 e)).

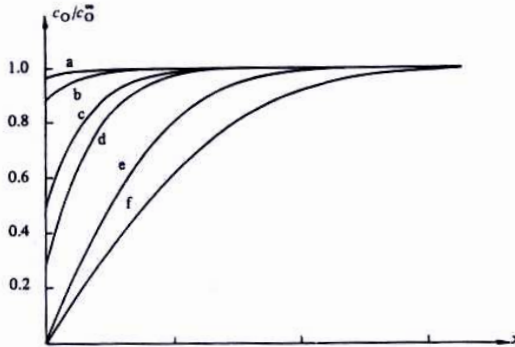


Fig. 2.3: Perfiles de concentración para la especie electroactiva O en la reacción de la Ec. 2.1 durante la experiencia correspondiente a la Fig. 2.2. las curvas corresponden a diferentes potenciales: a) $E_e^\theta + 90\text{mV}$, b) $E_e^\theta + 50\text{mV}$, c) E_e^θ , d) $E_e^\theta - 28\text{mV}$, e) $E_e^\theta - 128\text{mV}$, f) $E_e^\theta - 280\text{mV}$

Una vez $(C_O)_{x=0}$ llega a cero, el gradiente de concentración comienza a disminuir a causa de la relajación (Fig. 2.3 e) y Fig. 2.3 f)) y, por tanto, el flujo de corriente también se verá afectado y disminuirá. Finalmente, el gradiente de concentración en la superficie del electrodo y, por tanto, la corriente aumentaran con la velocidad de barrido como resultado de la baja escala temporal de los ensayos y, por tanto, de la baja relajación del sistema.

Respecto del barrido de vuelta cabe destacar que para bajas velocidades de barrido, experiencias en estado pseudos-estacionario, la forma de este barrido de vuelta será la inversa del barrido de ida. No obstante, esto no se cumplirá para velocidades de barrido elevadas. En este último caso, cuando se llega al potencial E_λ hay una concentración considerable de R alrededor del electrodo y, de hecho, R continuará formándose durante el barrido de vuelta hasta que el potencial se aproxime a E_e^θ . Cuando el potencial se acerca a E_e^θ la especie R presente en las cercanías del electrodo comenzará a oxidarse en la especie O (para cumplir la ecuación de Nernst) y una corriente inversa (anódica) comienza a fluir. Como el potencial de electrodo varía con el tiempo hacía valores más anódicos, la concentración superficial de la especie R se aproxima, ocasionalmente, a cero. Si se utilizan argumentos análogos a los utilizados para

el barrido de ida, se puede deducir que la corriente en el barrido de vuelta presentará, también, una respuesta en forma de pico, aunque por descontado, ésta será de signo contrario. Un voltamograma cíclico típico se muestra en la Fig. 2.4.

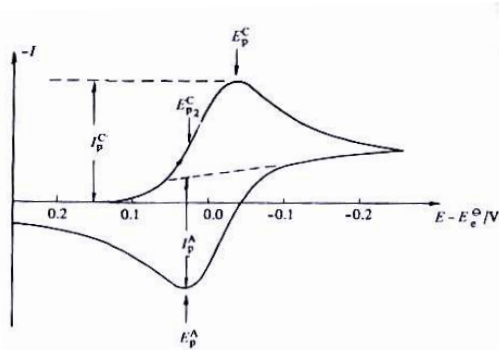


Fig. 2.4: Voltamograma cíclico para un proceso reversible como el de la Ec. 2.1. Inicialmente sólo existe la especie O en la disolución.

Para determinar matemáticamente la forma exacta del voltamograma cíclico, es necesario aplicar la segunda ley de Fick para O y R que da lugar a las Ecs. 2.4-2.5:

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \cdot \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \cdot \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Si se asume que $D_O = D_R = D$, que inicialmente tan sólo la especie O está presente en la disolución y se aplican las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$t = 0, x > 0 \parallel C_O = C_O^\infty \text{ \& } C_R = 0 \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$t = 0, x = \infty \parallel C_O = C_O^\infty \text{ \& } C_R = 0 \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$t > 0, x = 0, D \cdot \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D \cdot \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$\left(\frac{C_O}{C_R} \right)_{x=0} = \exp \left[\frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E_e^\theta) \right] \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$-I = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Para una velocidad de barrido, v

$$\begin{aligned} 0 < t < \lambda \quad E &= E_1 - v \cdot t \\ t > \lambda \quad E &= E_1 - 2v \cdot \lambda + v \cdot t \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde E_1 es el potencial inicial y λ el tiempo al cual el barrido se revierte. El resultado que se obtiene de resolver este sistema de Ecuaciones Diferenciales en Derivadas Parciales (Ecs. 2.4- 2.11) es el que aparece en la Ec. 2.12 [12, 13].

$$I_p = -0.4463 \cdot n \cdot F \left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} C_O^\infty \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde I_p es la densidad de corriente del pico catódico en $A \cdot cm^{-2}$ (determinada en la Fig. 2.4 como I_p^C), D es el coeficiente de difusión en $cm^2 \cdot s^{-1}$, v es la velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$ y C_O^∞ es la concentración de la especie O en el seno de la disolución en $mol \cdot cm^{-3}$. Esta ecuación se conoce como la Ecuación de Randles-Sevcik que, a 25°C se ve reducida a la forma que presenta en la Ec. 2.13:

$$I_p = -(2.69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot C_O^\infty \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Así, se puede observar que la densidad de corriente del pico es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva y a la raíz cuadrada tanto de la velocidad de barrido como del coeficiente de difusión. En la Fig. 2.5 se muestra un voltamograma típico de un sistema reversible a diferentes velocidades de barrido. Para saber si un sistema es reversible o no, no es suficiente con tan sólo comprobar si la relación I_p vs $v^{1/2}$ es lineal y cruza con el origen sino que se tienen que cumplir una serie de condiciones. Una lista de las condiciones que se deben cumplir por parte de un sistema para que pueda ser considerado como reversible se muestran en la Tabla 2.1. Cuando se apliquen estos tests de reversibilidad, es de suma importancia que los resultados se hayan obtenido en un amplio espectro de velocidades de barrido, preferiblemente de dos órdenes de magnitud, pues en caso contrario, las conclusiones obtenidas podrían ser falsas. En el supuesto de que se falle en una o más condiciones, se deberá considerar que la transferencia de electrones no es reversible en la escala de tiempo de la experiencia y que el proceso es más complicado de lo que se pensaba.

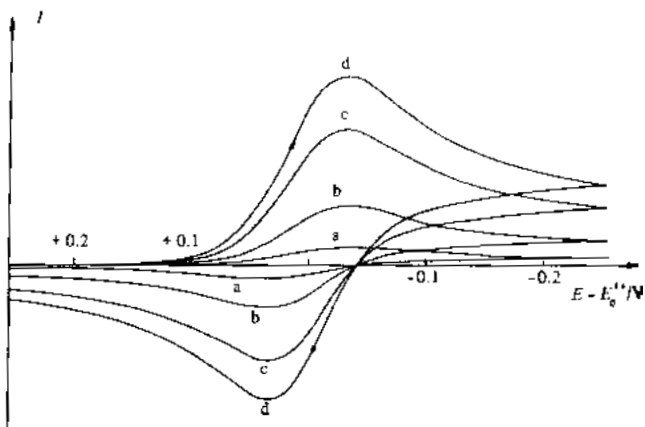


Fig. 2.5: Voltamograma cíclico para un proceso reversible como el de la Ec. 2.1 donde sólo la especie O está presente en los instantes iniciales en la disolución. Las velocidades de barrido son: a) v , b) $10v$, c) $50v$ y d) $100v$.

Tabla 2.1: Condiciones que tiene que cumplir un proceso para que se pueda considerar reversible a 25°C.

$$\Delta E(mV) = E_p^A - E_p^C = 59/n$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| (mV) = 59/n$$

$$\left| \frac{I_p^A}{I_p^C} \right| = 1$$

$I_p \propto v^{1/2}$ y pasa por el origen

E_p es independiente de v

A potenciales superiores a E_p , $I^{-2} \propto t$

Cabe destacar que un voltamograma cíclico reversible sólo se puede observar si tanto los reactivos como los productos, especies O y R en este ejemplo, son estables y las cinéticas de transferencia de electrones son rápidas, de forma que, independientemente del potencial y de la velocidad de barrido aplicadas, el proceso de transferencia de electrones está en equilibrio y, por lo tanto, las concentraciones en la superficie del electrodo siguen la ley de Nernst.

2.2.2- Reacciones irreversibles

En el caso de los sistemas reversibles, tal y como se ha explicado, el ratio de la transferencia de electrones a todos los potenciales es mayor que el ratio de transporte de materia y, así, el *Equilibrio de Nernst* se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando el ratio de la transferencia de electrones es insuficiente para mantener el equilibrio, entonces la forma del voltamograma cíclico varía. En la Fig. 2.6 se muestra un ejemplo de este sistema. Para bajas velocidades de barrido, el ratio de transferencia de electrones es mayor al de la transferencia de materia y el resultado es un voltamograma cíclico típico de un sistema reversible (curva a). No obstante, según se aumenta la velocidad de barrido, el ratio de la transferencia de materia aumenta y se hace comparable al ratio de la transferencia de electrones. Este efecto provoca un aumento de la separación de picos.

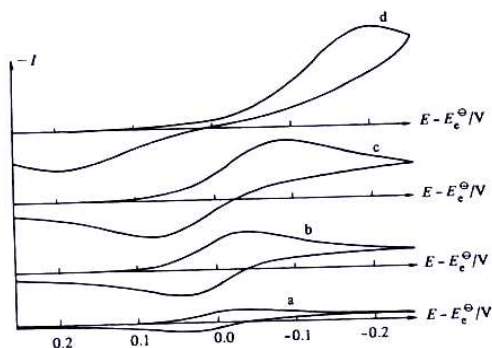


Fig. 2.6: Voltamograma cíclico para la reacción de la Ec. 2.1 cuando $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Se considera que, inicialmente, sólo la especie O está presente en la disolución. Velocidades de barrido: a) $0.13 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $1.3 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $4 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; d) $13 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la Fig. 2.7 se muestra un voltamograma cíclico normalizado, es decir, en el que se representa $-I \cdot v^{-1/2}$ como función de E ; para un sistema como el usado para obtener los datos de la Fig. 2.6. De la observación de este voltamograma se puede deducir que al aumentar la velocidad de barrido, aparte de aumentar la distancia entre los picos, disminuye la altura de estos si se comparan con los de un sistema reversible. Para este tipo de sistemas, la forma del voltamograma se puede obtener matemáticamente a partir de las Ecs. 2.4 y 2.5, aunque en este caso las Ecs. 2.6-2.9 coinciden con las utilizadas para el sistema reversible, la condición de contorno presentada en la Ec. 2.10 debe sustituirse por la siguiente:

$$-\frac{I}{n \cdot F} = D_o \cdot \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} = \bar{k} \cdot (C_o)_{x=0} \quad \text{Ec. 2.14}$$

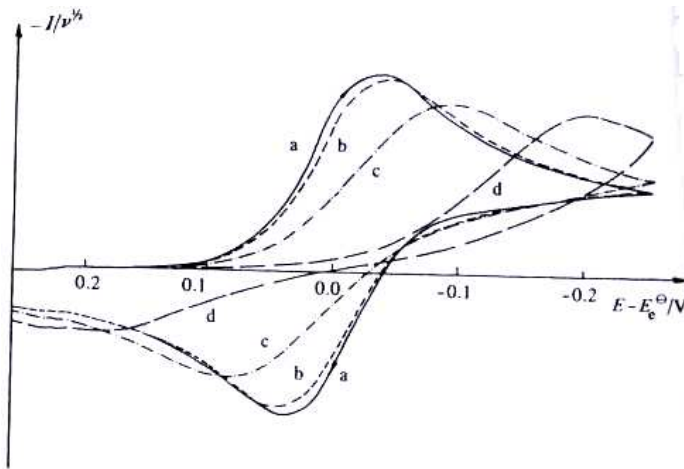


Fig. 2.7: Voltamograma cíclico normalizado obtenido a partir de los datos de la Fig. 2.6.

La solución a las Ecs. 2.4 y 2.5 con las condiciones de contorno anteriormente comentadas (Ecs. 2.6-2.9 y Ec. 2.14) es, para 25°C, la Ec. 2.15 [13]:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Ec. 2.15}$$

donde n_α es el número de electrones transferidos en la etapa limitante del proceso y α_c es el coeficiente de transferencia de carga. Así, para un sistema reversible (Ec. 2.13) I_p es proporcional a $v^{1/2}$ y también proporcional a $D^{1/2}$. Para un proceso irreversible de las mismas características que el reversible pero con un $\alpha_c=0.5$, I_p llega a ser, sólo, el 78.5% de la intensidad correspondiente al proceso reversible. La razón por la cual el pico de intensidad es menor en el caso de un proceso irreversible está relacionada con la forma del pico. Para un proceso irreversible, según el pico se hace más extenso, la concentración superficial de la especie O varía más lentamente con el potencial y, cuando esta concentración llega a cero, el perfil de concentraciones de la especie O es menos pronunciado y el flujo a la superficie es menor.

Probablemente, el comportamiento más destacable de un voltamograma cíclico de un sistema irreversible sea la total ausencia de un pico inverso. No obstante, para asegurar la irreversibilidad del proceso se deben cumplir otras

condiciones. La primera es que el potencial del pico catódico varíe con la velocidad de barrido según la Ec. 2.16 [13]:

$$E_p^C = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_C n_\alpha} \log v \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde

$$K = E_e^\theta - \frac{RT}{\alpha_C n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.3}{2} \log \left(\frac{\alpha_C n_\alpha F D}{k^{\theta 2} R T} \right) \right) \quad \text{Ec. 2.17}$$

Este hecho producirá un cambio, a 25°C, de 30/ $\alpha_C n_\alpha$ mV por década de cambio en v (el desplazamiento del potencial es hacia valores más catódicos según v aumenta). El factor de forma $|E_p - E_{p/2}|$ se calcula, también, de forma diferente a la de los procesos reversibles tal y como muestra la Ec. 2.18. En la Tabla 2.2 se resumen las condiciones que tiene que cumplir un proceso para que pueda ser considerado irreversible.

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{48}{\alpha_C n_\alpha} \text{ mV a } 25^\circ \text{ C} \quad \text{Ec. 2.18}$$

Tabla 2.2: Condiciones necesarias para considerar un proceso como irreversible.

No tiene que haber ningún pico inverso a otro.

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{48}{\alpha_C n_\alpha} \text{ mV}$$

$$I_p^C \propto v^{1/2}$$

$$E_p^C \text{ se desplaza } \frac{30}{\alpha_C n_\alpha} \text{ mV por cada década de aumento en } v$$

Como ya se ha comentado anteriormente, es bien común que un proceso que es reversible a bajas velocidades de barrido se vuelva irreversible a velocidades elevadas. Para pasar de un estado a otro debe cruzar una región conocida

como *casi-reversible*. Esta transición ocurre cuando el ratio relativo de la transferencia de electrones respecto del transporte de materia se hace insuficiente como para mantener el *Equilibrio de Nernst* en la superficie del electrodo. En esta región tanto el barrido de ida como el de vuelta contribuyen a la corriente observada. Este cambio de comportamiento se puede observar con facilidad en un gráfico de I_p frente a $v^{1/2}$ tal y como se muestra en la Fig. 2.8.

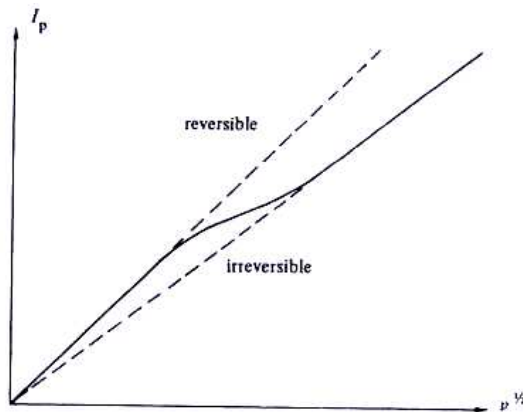


Fig. 2.8: Representación de la dependencia de la corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido donde se muestra el cambio de un proceso reversible a uno irreversible. $\alpha_c=0.5$.

2.3- Procedimiento experimental

Todas las disoluciones sintéticas se han preparado con componentes de pureza analítica y agua destilada. Las disoluciones de zinc, obtenidas a partir de $ZnCl_2$, y de hierro, realizadas a partir de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, se utilizaron en concentraciones diluidas respecto a la concentración teórica media de los baños agotados de decapado (Tabla 1.3) con el objetivo de poder realizar el estudio mediante la técnica de la voltametría cíclica. La disolución real, por su parte, se ha diluido 50 veces para estar en un rango de concentraciones similares a las de las disoluciones sintéticas y, así, poder comparar los resultados obtenidos.

En este capítulo se estudiarán los efectos de diferentes variables sobre la deposición del zinc como son: la velocidad de barrido, el potencial de inversión, la concentración de zinc presente en la disolución, la velocidad de agitación, la concentración de ácido clorhídrico y la presencia de hierro en diferentes proporciones. Todos estos ensayos fueron realizados mediante voltametrías cíclicas sobre una celda convencional de 3 electrodos. En las Fig. 2.9 y Fig. 2.10 se observan, respectivamente, un esquema del montaje y una fotografía del mismo. El electrodo de trabajo fue un electrodo de disco rotatorio (RDE) de platino de 0.078cm^2 de área envuelto en teflón. El electrodo de referencia seleccionado fue un electrodo de Ag/AgCl saturado en KCl 3M y el contraelectrodo seleccionado fue uno de platino en forma de anillo de 5mm de diámetro y 3mm de altura. Por lo tanto, todos los potenciales que aparecen en este punto están expresados respecto del electrodo de referencia (Ag/AgCl).

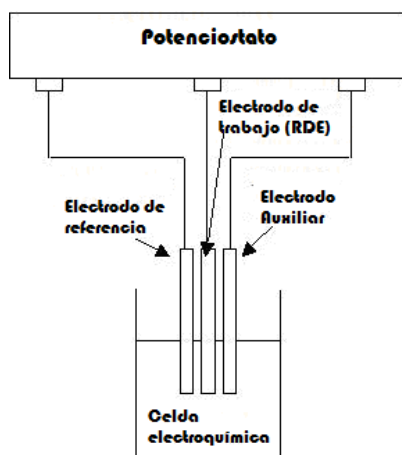


Fig. 2.9: Esquema del montaje experimental.

Antes de cada experiencia, la superficie del electrodo de platino se trata mecánicamente con papel de lija de grado 4000, se lava con agua destilada y alcohol y se seca con aire. A continuación, se introducen en la celda los 50ml de la disolución a estudiar. Posteriormente, ésta se desoxigena durante 10 minutos con nitrógeno ultrapuro para evitar reacciones con el oxígeno que puedan perturbar el sistema. El equipo utilizado para el control de cada uno de los ensayos fue un *potenciostato/galvanostato PGSTAT20*. Con excepción de los ensayos a diferentes velocidades de barrido, v , donde ésta variará dentro del rango de los 5 a los $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, el resto de los experimentos se realizaron a una

velocidad de barrido de $6\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El potencial inicial de las voltametrías fue, siempre, el potencial de circuito abierto (OCP) y la curva de polarización se obtuvo, primero, yendo hacia potenciales negativos, es decir, catódicos. El potencial de inversión fue igual a -2V , excepto en el estudio de diferentes potenciales de inversión, donde éste se varió entre -1V y -2V . Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en ausencia de agitación, a excepción, del estudio del efecto de la velocidad de giro del electrodo, donde se varió entre 0 y 2500rpm .

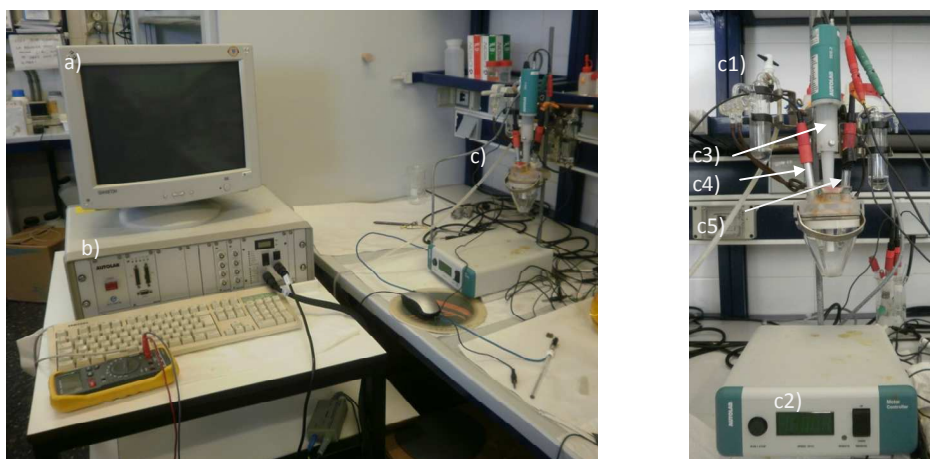


Fig. 2.10: Montaje experimental. a) ordenador, b) potenciostato-galvanostato, c) celda electroquímica (en detalle a la derecha); c1) sistema de burbujeo de nitrógeno, c2) controlador de la velocidad de giro del electrodo de trabajo, c3) electrodo RDE de Pt, c4) contra-electrodo de Pt, c5) electrodo de referencia de Ag/AgCl.

La estructura, morfología y composición del zinc depositado sobre el sustrato de platino en condiciones potencioestáticas (a -0.5V y -1.4V) y dos horas de duración, fueron examinados mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-3600.

En la Tabla 2.3 se resumen las concentraciones utilizadas de zinc, hierro y ácido clorhídrico para el estudio del comportamiento electroquímico del zinc, del hierro, de las mezclas de estos dos elementos y de la influencia de la concentración de ácido clorhídrico.

Tabla 2.3: Concentraciones utilizadas de Zn, Fe y HCl.

Zn ⁺² (M)	Fe ⁺² (M)	HCl (M)
0.055	0.055	0.01
0.073	0.092	0.05
0.09	0.125	0.1
0.106	0.11	
0.12	0.495	
0.22		

2.4- Resultados y discusión

2.4.1- Estudios de las disoluciones de zinc

En la Fig. 2.11 (línea verde) se presenta un voltamograma cíclico típico de una disolución 0.055M de ZnCl₂ en 0.05M de HCl sobre platino entre el potencial correspondiente al circuito abierto (OCP), -2V y +2V. Los puntos más destacables de este voltamograma son: el pico catódico C1 y su correspondiente pico anódico, A1. Entre -0.3 y -1.25V, se observa un pico catódico más suave, C2. Por lo que respecta al pico C1, centrado en -1.5V, éste corresponde con el crecimiento en masa de cristales de zinc metálico (proceso conocido como “*bulk deposition*”). Dentro de este rango de potenciales, también se debe producir la reacción de evolución del hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction-HER*) pues a partir de los -0.45V, aproximadamente, se observa la aparición de burbujas sobre el cátodo y, además, este efecto se refleja en las oscilaciones de la corriente eléctrica presente en la Fig. 2.11. Durante el barrido de vuelta, aparecen dos entrecruzamientos entre la parte de la curva de ida y la de vuelta, hecho que indica la formación de centros de crecimiento estables en la superficie del sustrato [13]. El potencial a partir del cual aparece el entrecruzamiento más catódico (E₁) se conoce como el nombre de potencial de nucleación y el segundo entrecruzamiento (E₂) recibe el nombre de potencial de entrecruzamiento. La presencia de estos dos entrecruzamientos es característica de los procesos relacionados con la nucleación [14-16]. Por lo que respecta al pico anódico, A1, éste aparece centrado sobre los -0.6V y se atribuye a la oxidación del zinc metálico,

previamente depositado, a Zn^{+2} . Después de este pico, el valor de la corriente en el barrido de vuelta se aproxima a cero cosa que indica que la mayor parte del zinc depositado se ha eliminado de la superficie del sustrato.

Al mismo tiempo, también en la Fig. 2.11 (línea azul), se puede observar el voltamograma que se obtiene de una disolución 0.05M de HCl sobre platino en ausencia de $ZnCl_2$. La comparación de ambos voltamogramas (con y sin zinc) sugiere que el pico C2 aparece a causa de la reacción de evolución del hidrógeno ya que este pico también aparece a los mismos potenciales en la curva obtenida en total ausencia de iones Zn^{+2} . Otros autores han obtenido resultados similares [17-19]. Por otro lado, durante el barrido positivo (anódico o de vuelta) se observa en la Fig. interior de la Fig. 2.11 un pequeño pico anódico, A2 centrado en 0V, que corresponde a la oxidación del hidrógeno, el cual es mucho menor que el pico catódico C2, puesto que tan sólo se oxida el hidrógeno que no se ha desprendido del electrodo. Según la bibliografía [20], la reacción de evolución del hidrógeno es un proceso reversible sobre electrodos de platino. Cabe destacar que la presencia de zinc (línea verde) provoca una disminución en la intensidad correspondiente al pico C2 pues la deposición de zinc en monocapas (proceso de deposición previo al potencial de equilibrio, conocido como *Under Potential Deposition-UPD*) sobre el electrodo de platino afecta negativamente a la reacción de producción de hidrógeno. Éste fenómeno se explicará con mayor detalle posteriormente.

Las dos curvas que aparecen en la Fig. 2.11 tienen los picos A3 y C3 en común. La presencia de este último pico, C3, a 0.9V se atribuye a la reducción de las burbujas de cloro adheridas a la superficie del electrodo para formar cloruros. La reducción del cloro gas es un fenómeno muy estudiado sobre los electrodos de platino y los valores obtenidos coinciden con los de otros autores [20, 21]. Por otro lado, el pico A3 que aparece sobre 1.5V se asocia a la oxidación de los cloruros presentes en la disolución para generar cloro gas.

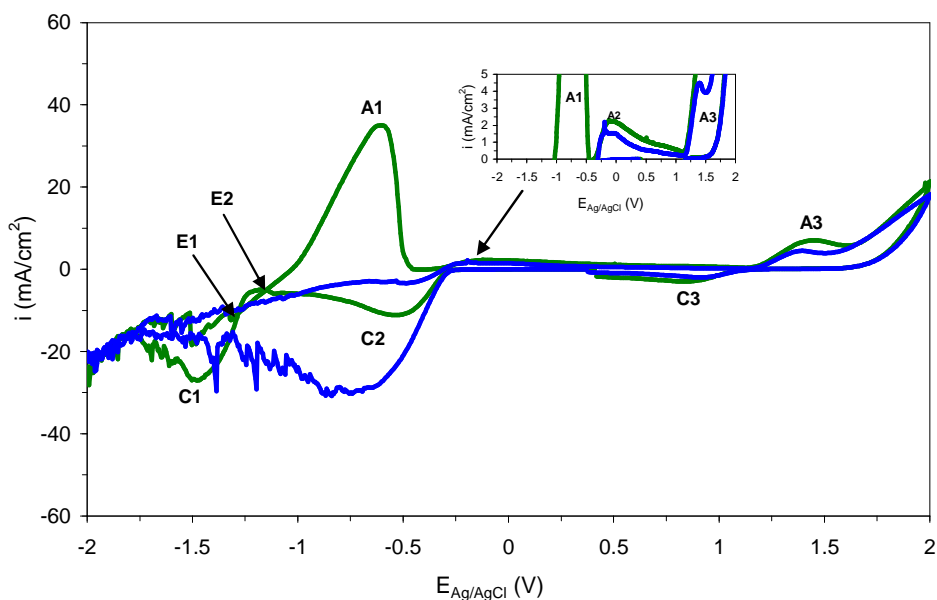


Fig. 2.11: Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de ZnCl₂ en 0.05M de HCl (línea verde), y por 0.05M de HCl (línea azul).

La Fig. 2.12 ilustra el efecto de la concentración de HCl sobre los voltamogramas de un electrolito base correspondiente a 0.055M de ZnCl₂ sobre el que se han ido probando diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. Para una disolución libre de ácido (curva a)) no se observa ninguna zona relacionada con la HER mientras que sí se observa un pico a -1.4V (C1), el cual corresponde a la deposición en masa del zinc. Según aumenta la concentración de HCl, las burbujas se hacen visibles a partir de valores de potencial de -0.45V, pues el platino actúa como catalizador de la HER. Cabe destacar que es a partir de este potencial donde las diferentes curvas empiezan a diferenciarse. Con la disminución del pH del electrolito, la velocidad total de las reacciones catódicas aumenta, tal y como se observa por el aumento del pico C2 que está relacionado con la reacción de evolución del hidrógeno. Además, según aumenta la concentración de HCl, el pico C1 se ve desplazado hacia valores más catódicos de potencial. También se observa, con el aumento de la concentración de ácido, un aumento del área del pico anódico relacionado con la redisolución del zinc (A1).

Los depósitos obtenidos a -0.5V , pico C2, y a -1.4V , pico C1, durante 2 horas y bajo las condiciones experimentales presentadas en la Fig. 2.12 d) fueron analizados mediante microscopia electrónica de barrido (conocida como *Scanning Electrone Microscopy-SEM*) y se muestran en el interior de la Fig. 2.12. El porcentaje de zinc en el depósito formado a -0.5V es despreciable, ya que el potencial aplicado, tal y como se observa en la Fig. 2.12 a), está asociado a una intensidad prácticamente nula en ausencia de ácido y, además, el pico asociado a este potencial es el correspondiente a la reacción de evolución del hidrógeno. Por el contrario, en la experiencia realizada a -1.4V , se obtiene un depósito de zinc con una morfología típica de gránulos [22]. Estos hechos corroboran los picos C1 y C2 asignados, respectivamente, a la reducción en masa del zinc, C1, y a la evolución del medio, C2.

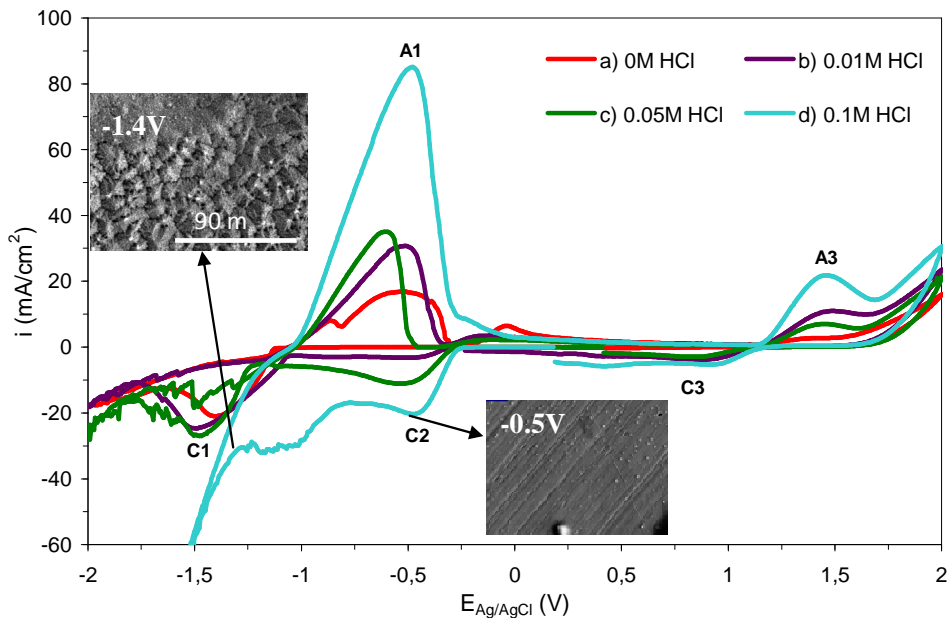


Fig. 2.12: Efecto de la concentración de HCl sobre la voltametría cíclica correspondiente a un electrolito formado por 0.055M de ZnCl_2 .

En la Fig. 2.13 se muestran los voltamogramas obtenidos en un electrolito 0.055M de ZnCl_2 en 0.05M de HCl a diferentes potenciales de inversión (E_λ). Tal

y como se esperaba, los cambios en el potencial de inversión hacia valores menos negativos hacen disminuir el tamaño del pico anódico A1, acompañado por un desplazamiento hacia valores más catódicos a causa de una mayor facilidad en la disolución del depósito formado. Para valores iguales o inferiores a -1V en el potencial de inversión, el pico A1 desaparece ya que para valores tan pequeños de potencial, la contribución de la reacción de reducción del zinc respecto del total de las reacciones catódicas es despreciable. Cabe destacar que la intensidad del pico C2 es independiente del potencial de inversión seleccionado pues se debe, mayoritariamente, al proceso HER que se da, como ya se ha comentado anteriormente, a potenciales más catódicos de -0.45V.

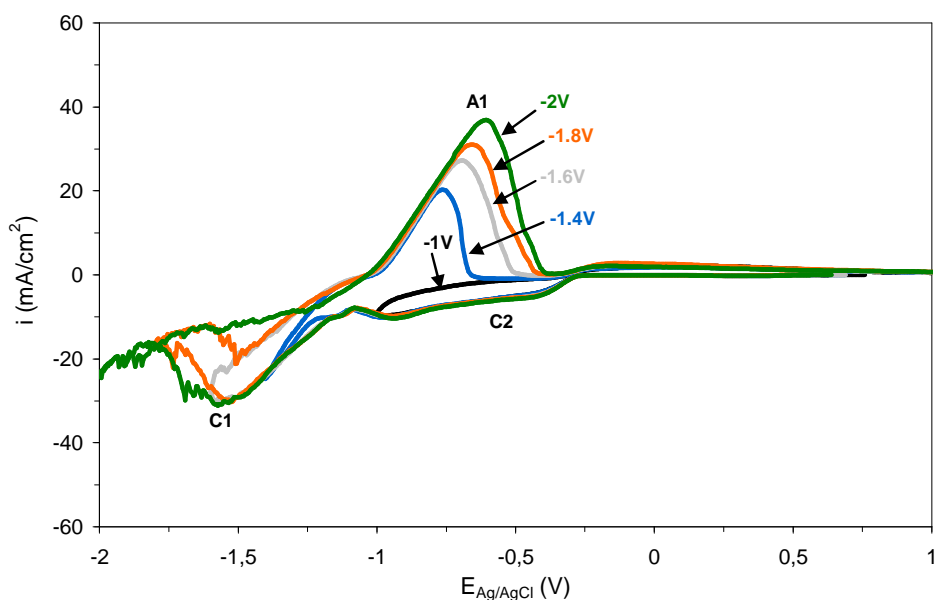


Fig. 2.13: Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.05M de HCl en función del potencial de inversión.

La Fig. 2.14 presenta el efecto de la concentración de zinc sobre las voltametrías cíclicas obtenidas para una concentración 0.05M de HCl y para una velocidad de barrido de $60mVs^{-1}$. Un aumento de la concentración de zinc conduce a un aumento en el ratio de deposición de esta especie, hecho que se refleja en el aumento del pico catódico C1 y en su correspondiente contra-pico anódico A1. Además, el pico C2 permanece constante pues es un pico asociado,

principalmente, a la presencia de HCl y, por lo tanto, independiente de la concentración de zinc presente a la disolución. Por otra parte, según aumenta la concentración de zinc, también se produce el desplazamiento del pico C1 hacia valores más catódicos de potencial y, consecuentemente, el pico A1 se desplaza hacia valores más anódicos de potencial, ya que el depósito de zinc será mayor y, por lo tanto, más difícil de eliminar. Las oscilaciones de potencial que se observan reflejan la fuerte influencia de la reacción de evolución del hidrógeno bajo condiciones estáticas. Los picos C3 y su contra-pico A3, asociados a la reducción y a la oxidación, respectivamente, de los cloruros presentes en la disolución también se ven afectados por la adición de zinc ya que este se adiciona en forma de $ZnCl_2$ y, por tanto, se produce un aumento de la concentración de cloruros presentes en la disolución.

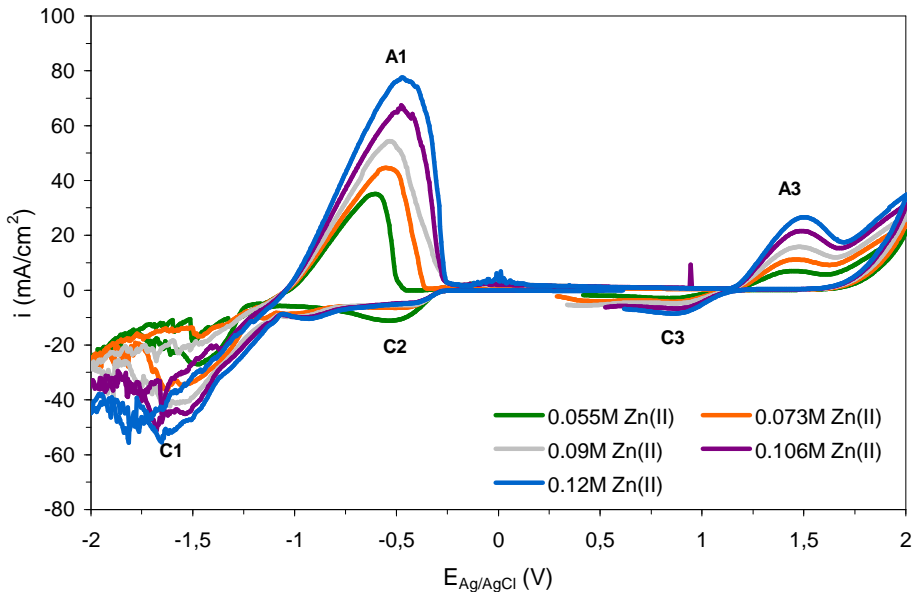


Fig. 2.14: Voltametrías cíclicas obtenidas de un electrolito compuesto por 0.05M de HCl en función de la concentración de $ZnCl_2$.

En la Fig. 2.15 se ilustra el efecto de la velocidad de giro del RDE sobre la deposición del zinc. Sin electrolito soporte, Fig. 2.15 a), un aumento en la velocidad de giro provoca un aumento en las corrientes asociadas a los picos C1 y A1, y un desplazamiento hacia valores más y menos catódicos,

respectivamente, de los mismos. Este comportamiento es característico de procesos electroquímicos donde la transferencia de materia es la etapa dominante, hecho que ya se ha demostrado en estudios previos [23]. Cuando la concentración de ácido es de 0.05M, Fig. 2.15 b), el pico C2 asociado con el proceso de reducción del medio, no se modifica al aumentar la velocidad de giro, cosa lógica pues se trata de un proceso irreversible dependiente de la transferencia de carga y no de la transferencia de materia. Cabe añadir que el pico C1 de la Fig. 2.15 b), relacionado con el crecimiento en masa del zinc en presencia de HCl, se desplaza hacia potenciales menos catódicos al aumentar la velocidad de giro y, por tanto, se ve favorecido por el aumento de este parámetro. En resumen, un aumento de la velocidad de giro provoca un aumento del pico catódico C1, hecho que prueba que la deposición en masa del zinc está controlada por la transferencia de materia [2, 24].

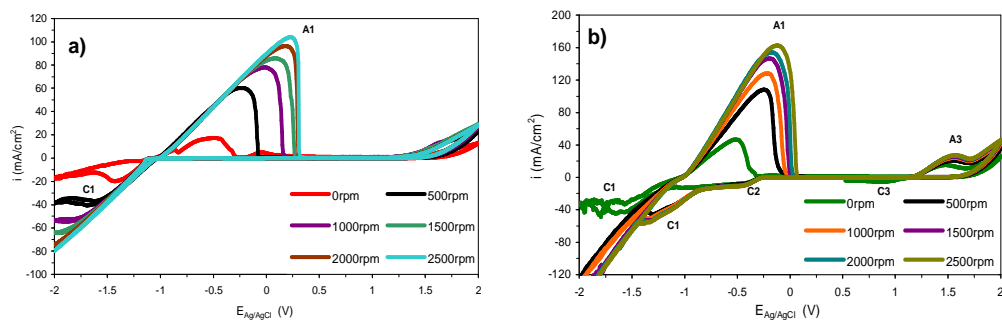


Fig. 2.15: a) Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de ZnCl₂ en función de diferentes velocidades de giro.
b) Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de ZnCl₂ en 0.05M de HCl en función de diferentes velocidades de giro.

En la Fig. 2.16 se muestran los diferentes voltamogramas obtenidos para una disolución de 0.055M de ZnCl₂ en ausencia de HCl y en función de la velocidad de barrido (v). Durante el barrido de ida se pueden observar dos picos, C1 y C'1, situados a -1.25V y -0.2V respectivamente. En el barrido de vuelta, aparecen sus correspondientes contra-picos a -0.8V (A1) y a -0.1V (A'1). El potencial del pico C'1 (-0.2V) se sitúa en un valor de potencial más positivo que el correspondiente potencial de equilibrio del zinc en este medio (-0.99V vs. Ag/AgCl). Este comportamiento es típico de un proceso UPD. En esta región de potenciales,

existe la posibilidad de obtener monocapas de zinc de acuerdo con las características de los depósitos obtenidos para valores de potenciales más bajos que los de equilibrio [25]. Cabe destacar que la magnitud de la carga integrada bajo la región UPD es de $261\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor muy similar al de la carga teórica para una monocapa de zinc, $294\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [10]. Este hecho evidencia la existencia de un proceso UPD sobre el electrodo de platino. Este proceso UPD del zinc sobre platino ha sido objeto de un intensivo estudio durante las últimas décadas, ya que puede aportar muchos cambios en las propiedades electrónicas y electrocatalíticas de la superficie del electrodo [2, 5, 7-10, 26]. Por otra parte, el pico C1 que se observa sobre -1.25V corresponde a una nucleación tridimensional y un crecimiento de los depósitos de zinc en la zona de potenciales superiores al de equilibrio, zona denominada OPD (Over Potential Deposition) o “bulk deposition”. Los depósitos obtenidos bajo estas condiciones son aleatorios y masivos, tal y como se muestra en la imagen interior de la Fig. 2.12 que corresponde a un depósito formado a -1.4V .

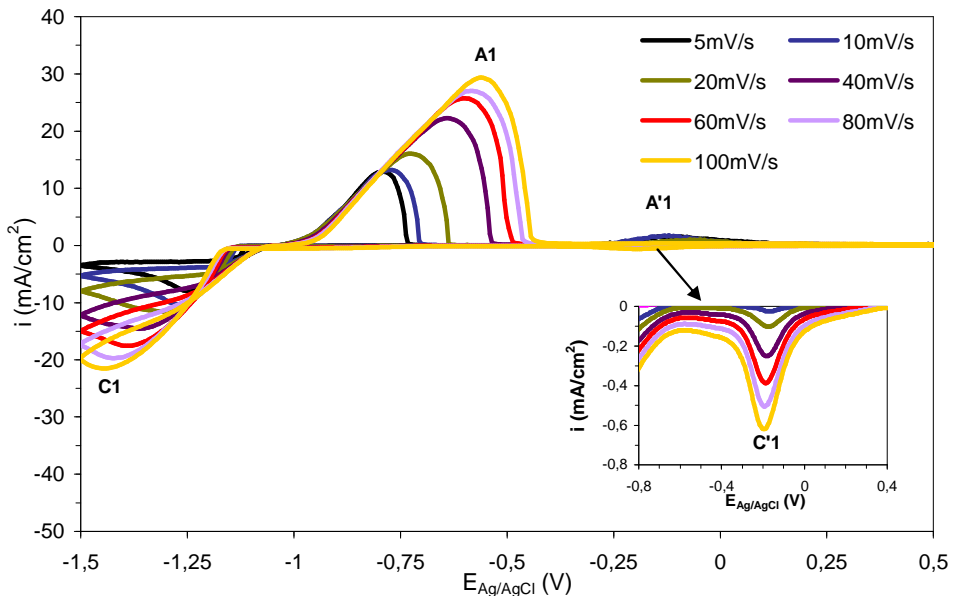


Fig. 2.16: Voltametría cíclica de una electrolito compuesto por 0.055M de ZnCl₂ en función de la velocidad de barrido.

De acuerdo con diferentes autores, el rango de potenciales del UPD del zinc en platino, es decir, la diferencia de potenciales entre la deposición en masa del zinc (OPD) y el UPD varía de los 1.04V a los 1.19V [9], hecho que encaja con los datos presentados en la Fig. 2.16. Cabe destacar que el proceso de UPD del zinc ocurre de forma simultánea a la adsorción de hidrógeno. Por tanto, la integración de la carga correspondiente al proceso UPD del zinc se hace complicado y puede ser que resulte imposible distinguir un proceso del otro. Esta es la razón por la cual, cuando hay ácido clorhídrico en la disolución, el pico correspondiente al UPD del zinc ($C'1$) está enmascarado por el HER y no se observa en muchas de las figuras anteriores.

Con el objetivo de determinar el tipo de control que limita los procesos de UPD y OPD, se representa la corriente asociada a los picos $C1$ y $C'1$ (I_p) en función de $v^{1/2}$ en la Fig. 2.17 a) y en la Fig. 2.18 a), respectivamente. La variación es lineal en ambos casos pero la línea no pasa por el origen en el caso del pico $C1$. La linealidad es típica de un proceso de reducción que ocurre bajo control difusivo, no obstante, el hecho de que la representación para el pico $C1$ no cruce por el origen indica que otro proceso diferente de la difusión es, junto a este, controlador del proceso OPD del zinc [23].

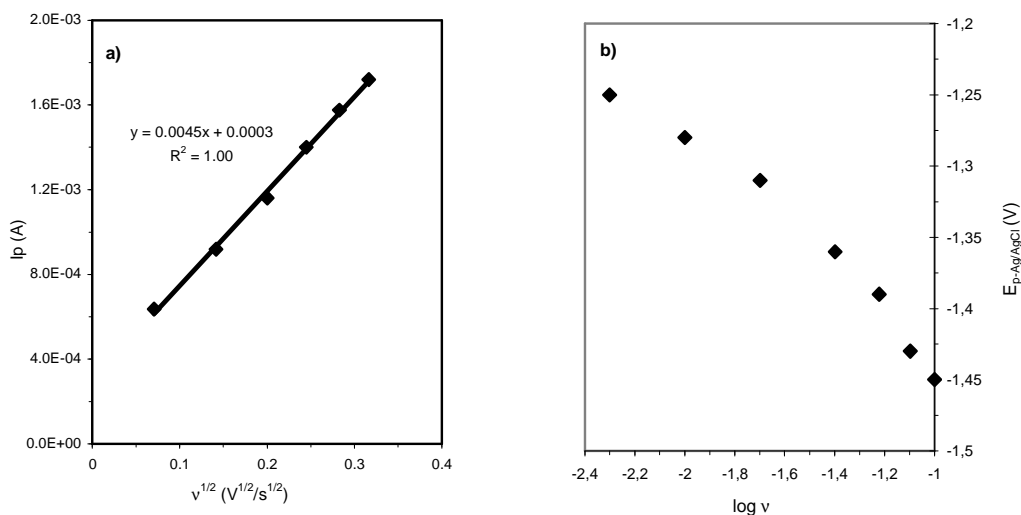


Fig. 2.17: a) Representación de la corriente del pico $C1$ frente la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. b) Representación del potencial del pico $C1$ frente al logaritmo de la velocidad de barrido.

Las Fig. 2.17 b) y Fig. 2.18 b) presentan la dependencia de los potenciales de pico (E_p) frente al logaritmo de la velocidad de barrido. Es necesario destacar que en la Fig. 2.18 b), el potencial relacionado con el pico C'1 no cambia de forma considerable con v . Al mismo tiempo ΔE , definido como la diferencia entre el potencial de pico anódico A'1, E_p^A , y el de pico catódico C'1, E_p^C , tiene un valor de 36mV que es un resultado cercano al valor teórico de $59/2$. Así mismo, la intensidad de los picos A'1 y C'1 es parecida (respecto a su valor absoluto) y su representación frente a $v^{1/2}$ pasa por el origen. Por tanto, por todo lo dicho en la Tabla 2.1, el comportamiento del proceso UPD es el típico de procesos reversibles.

Por lo que respecta al potencial de pico C1, éste sí presenta variaciones apreciables con la velocidad de barrido, tal y como se puede comprobar en la Fig. 2.17 b). En este caso, la diferencia entre los valores de $|E_p - E_{p/2}|$ es mucho mayor que el valor sugerido para procesos reversibles (24.7mV a 373K) [11, 27-29] y los picos C1 y A1 no son simétricos. Estos hechos indican que la reducción en masa del zinc sobre un electrodo de Pt no está únicamente dominada por difusión sino que también lo está por cinéticas de transferencia de carga y, además, tal y como se refleja en la Tabla 2.2 se trata de un proceso irreversible.

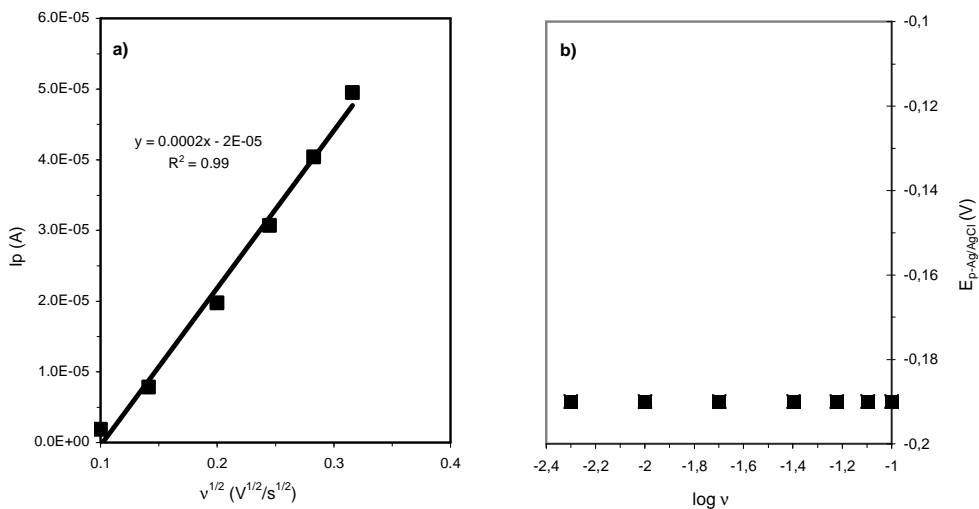


Fig. 2.18: a) Representación de la corriente del pico C'1 frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. b) Representación del potencial del pico C'1 frente al logaritmo de la velocidad de barrido.

Según la Fig. 2.17 b), el potencial del pico C1 varía en -170mV por cada década que aumenta la velocidad de barrido. El valor del producto entre el coeficiente de transferencia de carga, el cual representa una medida de la simetría en la barrera de un proceso no reversible de electrodo, y el número de electrones involucrados en la etapa limitante ($\alpha_c \cdot n_\alpha$) se puede calcular a partir de la variación del potencial de pico por década en la velocidad de barrido gracias a la siguiente ecuación, válida para cualquier temperatura:

$$\Delta E_p = \frac{1.15RT}{\alpha_c \cdot n_\alpha F} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

El valor de $\alpha_c \cdot n_\alpha$ calculado para los datos representados en la Fig. 2.17 b) y a partir de la Ec. 2.19 es de 0.174.

Una relación entre la corriente catódica de pico (I_p) y la velocidad de barrido (v) para un proceso irreversible a causa de la formación de productos insolubles viene dada por la siguiente ecuación, que es una modificación de la Ec. 2.15 para cualquier temperatura [11, 27]:

$$I_p = 0.496nFCAD^{1/2} \left(\frac{(\alpha \cdot n_\alpha)Fv}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

donde A es el área de electrodo en cm^2 (0.078 en este estudio), D es el coeficiente de difusión de las especies que se reducen en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y C es la concentración de zinc en el seno de la disolución en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. A partir de la pendiente de la línea recta correspondiente al ajuste lineal de los datos experimentales presentados en la Fig. 2.17 a) y mediante la Ec. 2.20 se puede calcular el coeficiente de difusión del proceso OPD del zinc que presenta un valor de $1.66 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor es muy similar al aportado por la bibliografía consultada [10, 30].

2.4.2- Estudio de las disoluciones de hierro

Una vez determinado el comportamiento electroquímico del zinc, pero antes de abordar el estudio de las mezclas que contienen zinc y hierro, es necesario

realizar un estudio electroquímico de las soluciones que contienen únicamente hierro en medio HCl. La Fig. 2.19 muestra una serie de voltamogramas cíclicos que corresponden a una disolución 0.055M de FeCl_2 para diferentes velocidades de barrido. Para esta disolución, la reacción catódica principal es la reducción de Fe^{+2} a hierro metálico, proceso que aparece representado por el pico C1, situado a -1.25V y su contra-pico anódico A1. Este pico A1 está formado por una combinación de picos que se atribuyen a la disolución de diferentes fases de hierro depositadas durante el proceso de reducción [31] y a la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3}

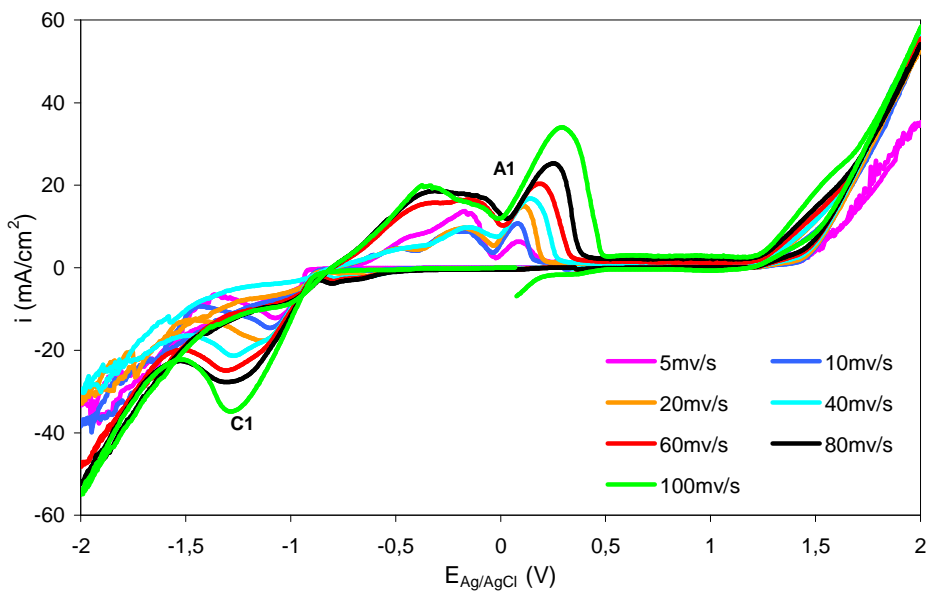


Fig. 2.19: Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de FeCl_2 en función de la velocidad de barrido.

Con el aumento de la velocidad de barrido, se observa un aumento de los picos C1 y A1 junto con un desplazamiento de estos hacia potenciales más y menos catódicos respectivamente. Este es un comportamiento típico de procesos electroquímicos controlados por la transferencia de materia, tal y como se comentó anteriormente para el proceso OPD del zinc [10].

En la Fig. 2.20 se observa el efecto de la adición de HCl sobre una disolución de las mismas características que la presente en la Fig. 2.19. Desde el punto de

vista de la deposición del hierro queda claro que el pH de la disolución es un factor de gran importancia ya que, cuando el electrolito soporte está ausente la reacción catódica predominante es la reducción del Fe^{+2} a hierro metálico, hecho que se observa en la curva a) por la presencia del pico C1. Si se fija la concentración de HCl en 0.01M, la reacción catódica predominante continúa siendo la reducción del hierro, como antes, pero ya se observa la presencia de un pre-pico catódico C2, sobre -0.5V, que corresponde a la HER. El pico A1 de la curva b) continúa siendo un pico complejo que se atribuye a la oxidación de las diferentes fases de hierro depositadas durante el barrido de ida, tal y como se ha comentado anteriormente.

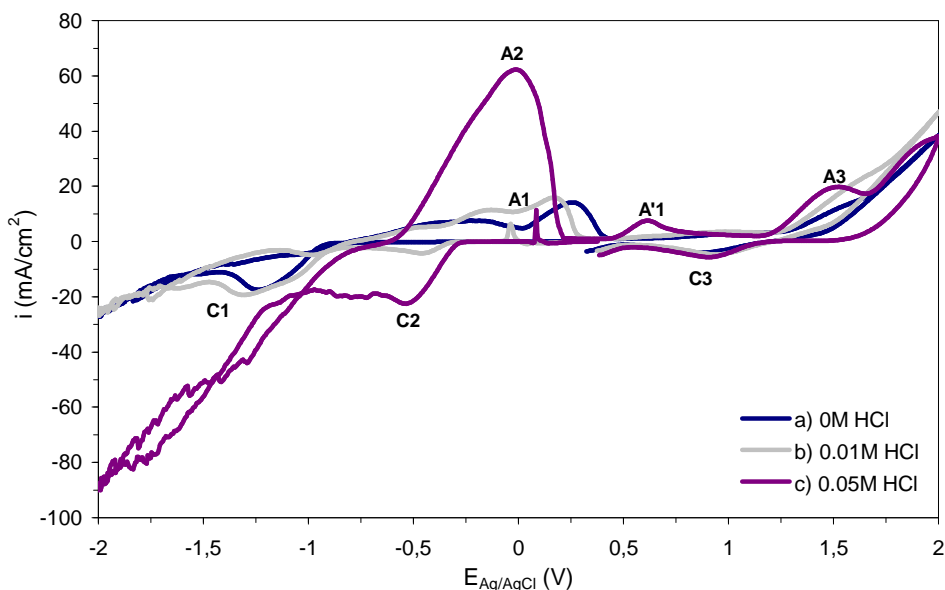


Fig. 2.20: Voltametrías cíclicas de un electrolito compuesto por 0.055M de FeCl_2 en función de la concentración de ácido clorhídrico.

Por el contrario, si la concentración de ácido es de 0.05M o mayor, curva c) de la Fig. 2.20, la HER se hace excesiva y el pico catódico de mayor intensidad pasa a ser el pico correspondiente a la evolución del medio, pico C2. En el barrido anódico de esta curva, se observan diferentes picos: uno muy grande centrado sobre 0V (A2) el cual se asocia a la oxidación de las burbujas de hidrógeno presentes en la superficie del electrodo de platino [20] y un pico más pequeño

(A'1) situado sobre 0.64V que se relaciona con la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} [32]. Es destacable el hecho de que a valores de pH tan bajos no aparece ningún pico anódico complejo (A1) ni ningún pico catódico (C1), ya que se hace virtualmente imposible depositar hierro [33].

Finalmente, en la Fig. 4.21 se presenta el efecto de la adición de hierro en las voltametrías cíclicas en ausencia de electrolito soporte. En ellas se observa que un aumento en la concentración de hierro provoca un aumento en el pico de reducción C1, que se relaciona con un aumento en el ratio de deposición del hierro y en su correspondiente contra-pico complejo A1 que aumenta debido al aumento de la cantidad de depósito generado.

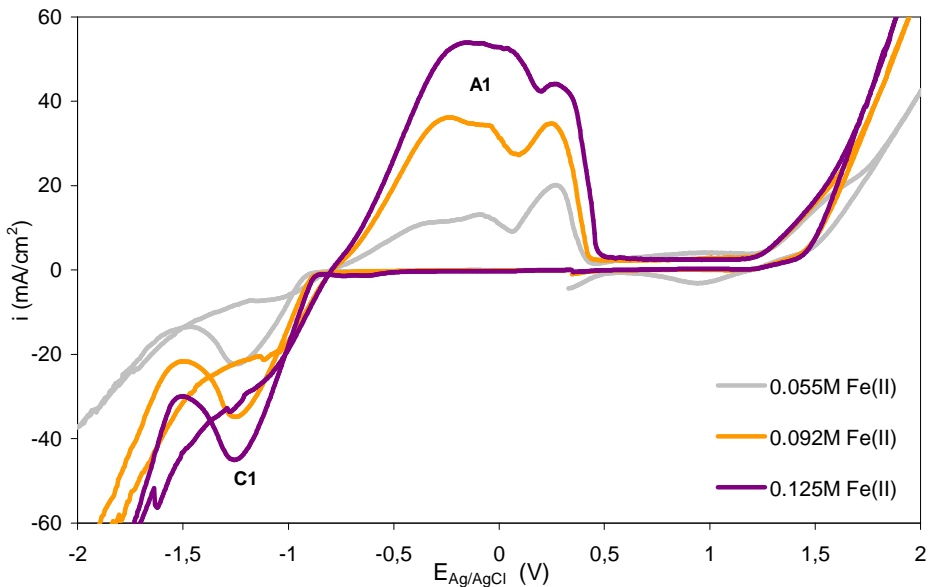


Fig. 2.21: Voltametrías cíclicas a en función de la concentración de hierro.

2.4.3- Estudio de las mezclas de zinc y hierro

Finalizados los estudios electroquímicos de los principales iones presentes en los baños agotados de decapado, Zn y Fe, es el momento de estudiar el comportamiento de las mezclas de zinc y de hierro. Para empezar, la Fig. 2.22

compara la respuesta obtenida para una disolución de zinc, curva a), una disolución de hierro, curva b), y una mezcla de ambos metales en las mismas concentraciones que las disoluciones individuales, curva c). En el caso de la mezcla de ambos metales, se observa un pico de reducción C que está relacionado con la reducción de ambos metales y la formación de una aleación de zinc y hierro [34]. Cabe destacar que este pico presenta valores de potencial más negativos que los obtenidos para disoluciones que contienen únicamente hierro. Este hecho sugiere una inhibición de la deposición del hierro en presencia de zinc en la disolución y se puede relacionar con la electrodeposición de aleaciones ricas en zinc [35]. En el barrido de vuelta aparece, en la curva c), un pico anódico complejo (A) que se atribuye a la disolución de la aleación formada. La forma compleja de este pico sugiere la presencia de hierro en la aleación.

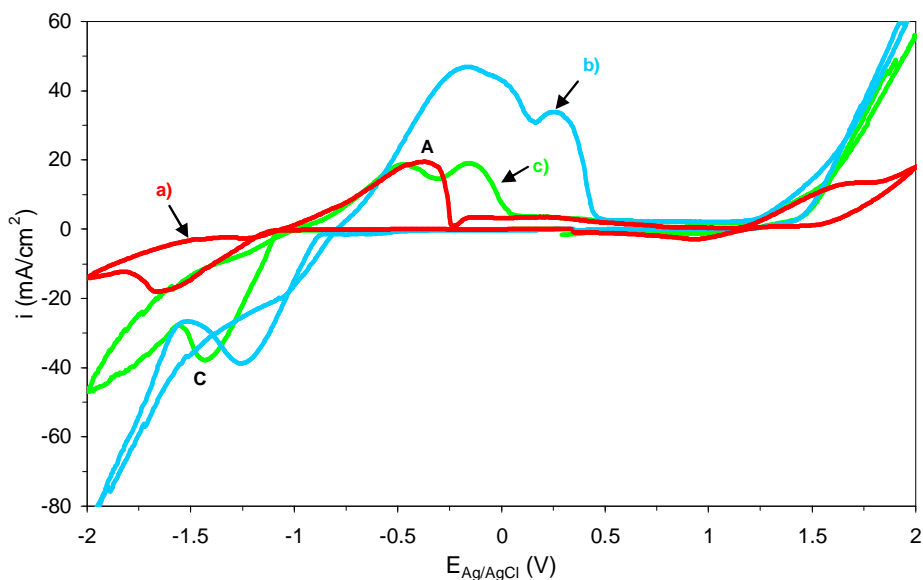


Fig. 2.22: Voltametrías cíclicas obtenidas para diferentes disoluciones: a) 0.055M de $ZnCl_2$; b) 0.11M de $FeCl_2$; c) 0.11M de $FeCl_2$ y 0.055M de $ZnCl_2$.

La Fig. 2.23 representa el efecto de la adición de hierro en las voltametrías cíclicas de las mezclas de hierro y zinc, donde los voltamogramas obtenidos para disoluciones puras de zinc, curva a) y hierro, curva b), están incluidos para facilitar la interpretación de los resultados. Un aumento en la concentración de hierro presente en la disolución promueve la deposición de la aleación,

mediante el desplazamiento del potencial necesario para que empiece su deposición hacia potenciales menos catódicos así como por el aumento del pico catódico de la aleación (C) y su correspondiente contra-pico (A) cuando se comparan las curvas c) y d). Por otro lado, el aumento de la concentración de zinc en las mezclas Zn/Fe que se muestra en la Fig. 2.24, también provoca un aumento en el proceso de deposición de la aleación, pues esta aleación está formada tanto por hierro como por zinc.

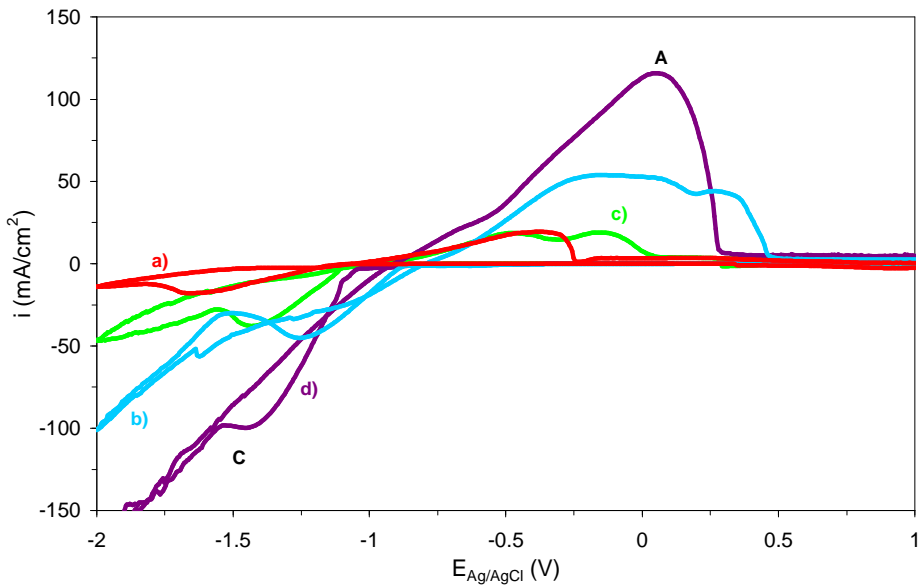


Fig. 2.23: Voltametrías cíclicas obtenidas para diferentes disoluciones: a) 0.055M de ZnCl_2 ; b) 0.11M de FeCl_2 ; c) 0.11M de FeCl_2 y 0.055M de ZnCl_2 ; d) 0.495M de FeCl_2 y 0.055M de ZnCl_2 .

La relación Zn(II)/Fe(II) presente en la disolución tiene una fuerte influencia en la composición de la aleación. Para un ratio Zn(II)/Fe(II) de 1 a 2 en la disolución, curva c) de la Fig. 2.23, la corriente de oxidación del pico A aparece a valores parecidos a los observados para la oxidación del zinc depositado en disoluciones libres de hierro [36]. Estos resultados son consistentes con la teoría propuesta por Dahms et al. [37] sobre la co-deposición anómala de metales según la cual alrededor del cátodo, gracias a aumentos locales del pH producidos por la HER, se forma una película de hidróxido de zinc que inhibe la deposición del hierro, permitiendo la deposición del zinc pese a ser un metal

menos noble. La micrografía del depósito obtenido para mezclas de zinc-hierro en proporción de 1 a 2 y 0.1M de HCl muestran la morfología típica de los depósitos de zinc y, además, presenta un porcentaje de hierro muy pequeño respecto a la cantidad de zinc, tal y como se puede comprobar en la Tabla.2.4. Por tanto, se puede concluir que, en nuestro sistema, el hierro y el zinc se depositan siguiendo un mecanismo de co-deposición anómala tal y como se observa en la Fig. 2.24.

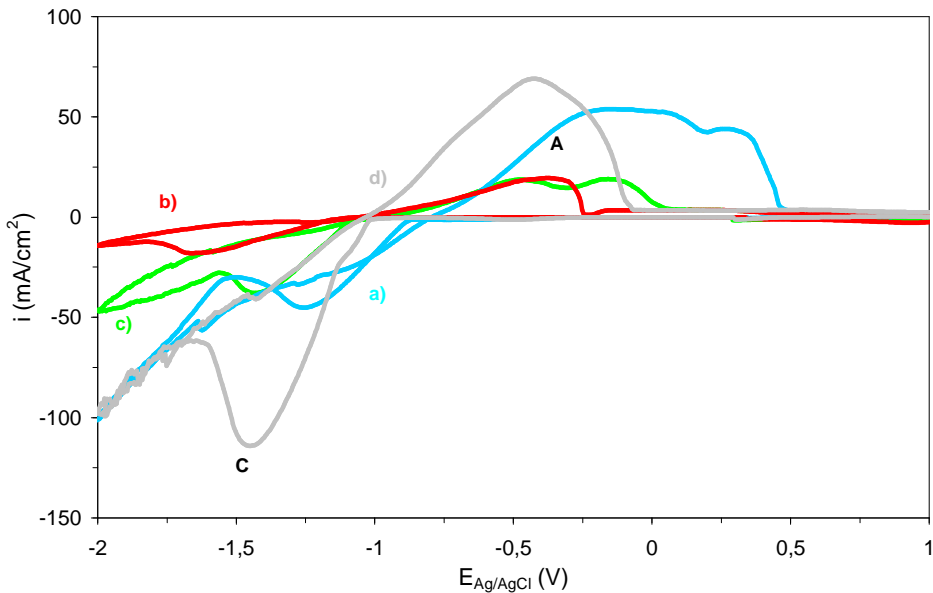


Fig. 2.24: Voltametría cíclica obtenida para diferentes disoluciones: a) 0.11M de FeCl₂; b) 0.055M de ZnCl₂; c) 0.11M de FeCl₂ y 0.055M de ZnCl₂, y d) 0.11M de FeCl₂ y 0.22M de ZnCl₂.

Sin embargo, cuando el ratio Zn(II)/Fe(II) es muy favorable al hierro, el caso de 1 a 9, curva d) de la Fig. 2.23, el potencial de oxidación de la aleación se desplaza hacia valores menos negativos, es decir, el potencial de oxidación de la aleación se acerca, cuando se aumenta el contenido en hierro de la disolución, al obtenido para las disoluciones libres de zinc, curva b).

Tabla 2.4: Composición del depósito obtenido por análisis en el SEM después de 2h de ensayo a -1.4V y 2000rpm de un electrolito compuesto por 0.055M de $ZnCl_2$ y 0.11M de $FeCl_2$ en 0.1M de HCl.

	Zn	Fe
% en peso	92.46	7.54

2.4.4- Estudio de los baños de decapado

Una vez conocido el comportamiento electroquímico de las sustancias mayoritarias que componen los baños agotados de decapado, se puede proceder al estudio de los baños en sí mismos. La Tabla 2.5 muestra la concentración de los componentes principales de la muestra real analizada mediante la técnica de absorción atómica, explicada con mayor detalle en el capítulo siguiente. Este baño fue diluido en razón de 1:50 con el objetivo de que presentara una concentración de zinc tan cercana como fuera posible a las muestras sintéticas analizadas hasta el momento. Todos los voltamogramas están, por tanto, referidos a los baños de decapados diluidos 50 veces.

Tabla 2.5: Caracterización del baño agotado de decapado.

Zn^{+2} (M)	Fe_{total} (M)	H^+ (M)
2.75	1.75	12.3

En la Fig. 2.25, se observan las voltametrías cíclicas correspondientes a disoluciones de Zn y Fe puros por separado, curvas a) y b) respectivamente; a una mezcla sintética de Zn y Fe, curva c), y a la disolución formada a partir del baño agotado de decapado en dilución 1:50 (M.R o Muestra Real), curva d). Los valores de las concentraciones de estas disoluciones son los mismos que los utilizados en el estudio de las mezclas sintéticas, punto 2.4.3.

De acuerdo con los datos de la Tabla 2.5, la concentración de zinc en la muestra real es mayor que la concentración de hierro. Esto hace que el potencial al cual empieza la reducción de la aleación, pico C1, del baño diluido sea parecido al potencial obtenido para disoluciones de zinc puro, tal como explicamos para la

curva d) de la Fig. 2.24. Sin embargo, la presencia de un pico de oxidación complejo, A1, nos sugiere la presencia de hierro en el depósito formado. Cabe destacar que el baño diluido es la única de las disoluciones de la Fig. 2.25 que presenta HCl en su composición por lo que se explica que sea la única curva que presente el pico C2, de reducción del medio, que está ausente en el resto de curvas del voltamograma. Si comparamos el voltamograma obtenido para las curvas c) y d), se puede observar que el potencial de reducción de la aleación es menor para la curva c), pues esta mezcla artificial tiene una relación de Zn(II)/Fe(II) de 1 a 2, cosa que hace que su forma se parezca más a la obtenida por una disolución de hierro puro, curva b), que la obtenida por el baño real, curva d).

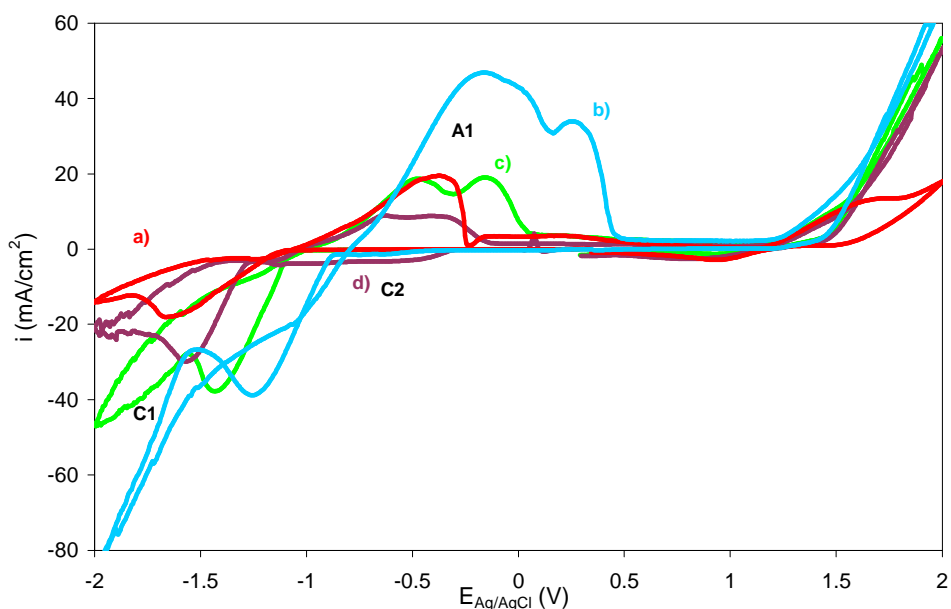


Fig. 2.25: Voltametrías cíclicas obtenidas para diferentes disoluciones: a) 0.055M de $ZnCl_2$; b) 0.11M de $FeCl_2$; c) 0.11M de $FeCl_2$ y 0.055M de $ZnCl_2$, d) baño agotado en dilución 1:50.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la adición de HCl sobre el baño de decapado diluido, se realizaron adiciones de esta especie hasta llegar a unas concentraciones de 0.5M y 1M de HCl. El efecto de estas adiciones sobre el baño agotado de decapado en dilución 1:50 puede observarse en la Fig. 2.26. Se

puede concluir que una vez se aumenta la acidez de la disolución, la reacción de reducción del medio, caracterizada por la presencia del pico C2, enmascara el pico de reducción de la aleación (C1). Por otra parte, al aumentar la concentración de HCl, el pico complejo A1 característico de la presencia de hierro se transforma en el pico A2 que, probablemente, haga referencia a la oxidación del zinc ya que el potencial de este pico es muy similar al que presentan los voltamogramas de zinc puro (ver Fig. 2.11). En este sentido, es probable que un aumento en la concentración de HCl favorezca la deposición del zinc, contrariamente a lo que sucede con el hierro, para el cual un aumento en la concentración de ácido supone una disminución de la velocidad de su reacción de reducción.

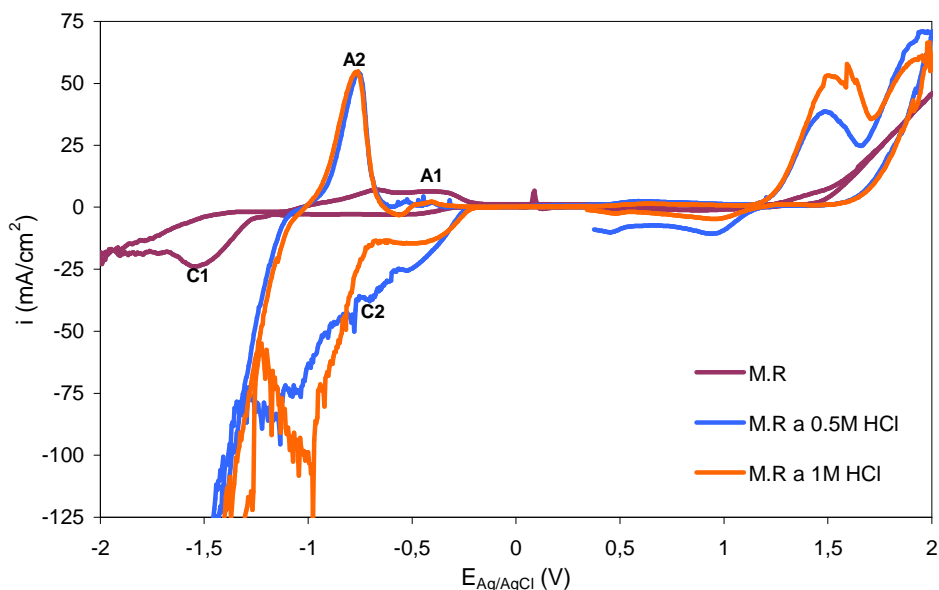


Fig. 2.26: Efecto del pH sobre el baño agotado de decapado diluido 1:50.

Finalmente, en la Fig. 2.27, se observa el efecto de la adición de zinc y hierro sobre el baño de decapado diluido. En ambas adiciones se produce el aumento del pico de reducción, C1, pues como ya hemos comentado anteriormente, el depósito formado es una aleación formada por Zn y Fe y, por lo tanto, el pico C1 se verá aumentado en intensidad sea cual sea el metal añadido a la solución. Por lo que respecta al pico A1 de oxidación, su comportamiento es más

complejo ya que se debe a la oxidación de la aleación Zn-Fe donde, además, intervienen diferentes fases del hierro, así pues según el metal añadido sea zinc o hierro, el pico variará tanto en el área como en su centro y su forma, tendiendo más hacia el obtenido por disoluciones libres de hierro cuando se añade zinc y viceversa.

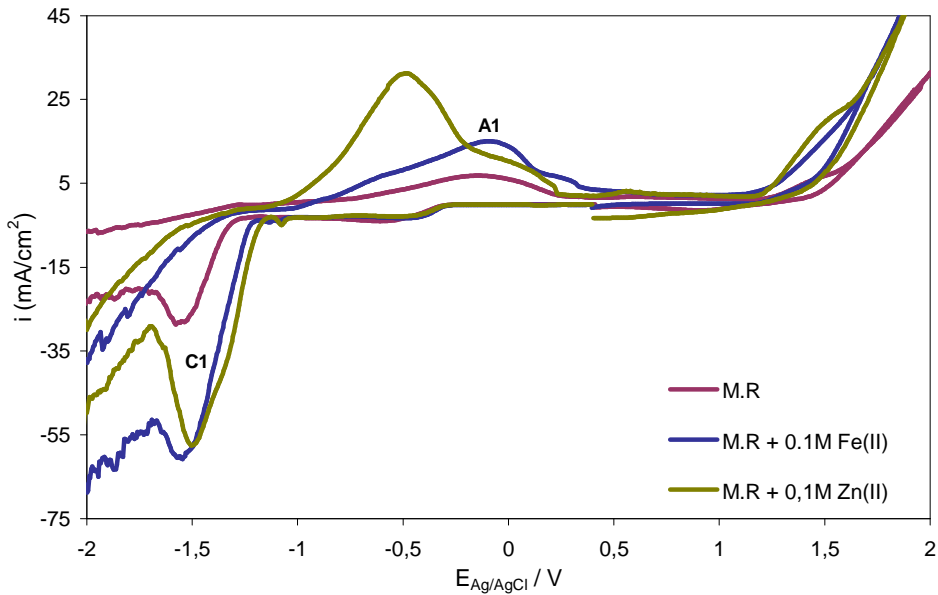


Fig. 2.27: Efecto de las adiciones de hierro y zinc sobre el baño agotado de decapado diluido 1:50.

2.5- Conclusiones

- Del estudio electroquímico de disoluciones sintéticas de zinc se puede concluir que:
 - La deposición en masa del zinc, situada a un potencial, aproximadamente, de $-1.5V$, se da mediante la formación de una película de $Zn(OH)_2$ sobre la superficie del electrodo promovida por aumentos locales del pH asociados a la HER. Es el zinc presente en esta película el que acaba depositado sobre el electrodo. Los rasgos característicos del proceso de deposición que incluye la nucleación se pueden observar en los voltamogramas obtenidos. Del análisis de los mismos se desprende que el proceso de deposición del zinc es un proceso irreversible que está controlado tanto por la transferencia de materia como por la de carga eléctrica. Mediante la expresión teórica de la variación de la corriente con la velocidad de barrido para procesos irreversibles se obtuvo el coeficiente de difusión del zinc, el cual presentó un valor de $1.66 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
 - Previamente a la deposición en masa del zinc aparece un pre-pico que se asocia a la formación de monocapas de zinc. Este pre-pico aparece a un potencial de $-0.2V$, potencial inferior al potencial de equilibrio del zinc. Una vez analizados los potenciales e intensidades de los respectivos picos de reducción y oxidación, se determina que éste es un proceso reversible y controlado, únicamente, por la transferencia de materia.
 - Aumentos en la concentración de ácido clorhídrico aumentan la intensidad del pico OPD del zinc, hecho que sugiere que la

acidez del electrolito favorece la deposición en masa del zinc. Por otra parte, la presencia de ácido, incluso a bajas concentraciones, enmascara el pre-pico UPD del zinc y, si la concentración de HCl se aumenta lo suficiente (0.5M) también acaba enmascarando el pico correspondiente al proceso de deposición en masa.

- Del estudio electroquímico de disoluciones sintéticas de hierro se concluye que:
 - La deposición del Fe se da a unos potenciales cercanos a -1.25V, y su pico de oxidación es un pico complejo formado por la unión de varios picos asociados a diferentes fases de hierro metálico. Es importante destacar que la presencia de ácido en elevadas concentraciones inhibe su deposición, pues desaparece el pico de reducción y el pico de oxidación cambia completamente y toma la forma del pico de desorción y oxidación de las burbujas de hidrógeno. Además, en este caso, aparece otro pico de oxidación relacionado con el paso de hierro (II) a hierro (III).
- Del estudio de las mezclas sintéticas de Zn(II) y Fe(II) se desprende que:
 - El zinc, pese a ser un metal menos noble que el hierro, se deposita antes que éste pues ambos siguen un proceso conocido como *co-deposición anómala*, donde el zinc forma una fina capa de hidróxido alrededor del cátodo que inhibe la deposición del hierro. Un factor determinante de esta codeposición es el ratio existente entre la concentración de Zn(II) y de Fe(II). Esta teoría se puede confirmar para nuestro caso pues mientras el zinc tan sólo necesita una relación Zn(II)/Fe(II) de 1:2 para que los voltamogramas obtenidos sean como los de una disolución de zinc libre de hierro, en el caso del hierro este ratio debe ser de 1:9 para obtener voltamogramas

similares a los obtenidos con disoluciones de hierro libres de zinc.

- Finalmente, del estudio del comportamiento electroquímico del baño agotado de decapado en dilución 1:50 se observa que:
 - El comportamiento de los baños agotados en dilución 1:50 es muy parecido al de las mezclas sintéticas estudiadas anteriormente. Como el ratio de Zn(II)/Fe(II) del baño es favorable al zinc, la zona de reducción del voltamograma se asemeja a la de una disolución de zinc libre de hierro. No obstante, la aparición de un pico de oxidación complejo corrobora la presencia de hierro en la aleación depositada. Aumentos en la concentración de HCl modifican la forma del pico de oxidación transformándolo en uno similar al obtenido en ausencia de hierro en disolución.
 - Por tanto, se puede concluir que para poder separar los dos metales de forma individual se deberá tener en cuenta, como factores muy importantes, el ratio de concentraciones entre ambos metales y la concentración de ácido presente en la disolución, pues así se podrá conseguir la deposición preferencial del zinc y, posteriormente, la del hierro.

2.6- Referencias

- [1] University of Southampton: Instrumental methods in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1990; 280:457.
- [2] T. Boiadjieva, M. Monev, A. Tomandl, H. Kronberger, G. Fafilek. Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009; 13:671-677.
- [3] G. Roventi, R. Fratesi, R.A. Della Guardia, G. Barucca. Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999; 30:173-179.
- [4] G. Roventi, T. Bellezze, R. Fratesi. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2006; 51:2691-2697.
- [5] A. Aramata, M. Quaiyyum, W. A. Balais, T. Atoguchi, M. Enyo. UPD of zinc on polycrystalline platinum in various pH solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992; 338:367-372.
- [6] K. Igarashi, A. Aramata, S. Taguchi. Underpotential deposition of zinc ions and specific adsorption of hydroxyl species at Pt(111) in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2001; 46:1773-1781.
- [7] P. F. Méndez, J. R. López, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado, G. Trejo. Effect of Cl⁻ ions and benzylideneacetone/ethanol on the underpotential deposition of zinc in acidic media: cyclic voltammetry and EQCM studies. *Electrochimica Acta*. 2005; 50:2815-2822.
- [8] A. R. Despic, M. G. Pavlovic. Deposition of zinc on foreign substrates. *Electrochimica Acta*. 1982; 27:1539-1549.
- [9] M. Quaiyyum, A. Aramata, S. Moniwa, S. Taguchi, M. Enyo. Underpotential deposition of Zn²⁺ ions on platinum, palladium and gold at various pH values. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994; 373:61-66.
- [10] E. Guerra, G. H. Kelsall, M. Bestetti, D. Dreisinger, K. Wong, K. A. R. Mitchell, D. Bizzotto. Use of Underpotential Deposition for Evaluation of

- Overpotential Deposition Kinetics of Reactive Metals. *Journal of Electrochemical Society*. 2003; 151:E1-E6.
- [11] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Ed. John Willey and sons, 1980.
- [12] J. E. B. Randles. A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves. *Transactions Faraday Society*. 1948; 44:327-338.
- [13] R. S. Nicholson, I. Shain. *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. *Analytical Chemistry*. 1964; 36:706-723.
- [14] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1983; 159:267-285.
- [15] S. Fletcher. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision. *Electrochimica Acta*. 1983; 28:917-923.
- [16] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro. Electrochemical nucleation: Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1982; 138:241-254.
- [17] T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, J. Crousier. Hydrogen absorption during zinc plating on steel. *Corrosion Science*. 1997; 39:529-537.
- [18] K. Raeissi, A. Saatchi, M. A. Golozar, J. A. Szpunar. Effect of surface preparation on zinc electrodeposited texture. *Surface and Coatings Technology*. 2005; 197:229-237.
- [19] C. Cachet, R. Wiart. Zinc Electrowinning in Acidic Sulfate Electrolytes: Impedance Analysis and Modeling of the Influence on Nickel Impurities. *Journal of Electrochemical Society*. 1994; 141:131-140.
- [20] D. J. Walton, L. D. Burke, M. M. Murphy. Sono-electrochemistry: Chlorine, hydrogen and oxygen evolution at platinised platinum. *Electrochimica Acta*. 1996; 41:2747-2751.

- [21] L. D. Burke, K. J. O'Dwyer. Mediation of oxidation reactions at noble metal anodes by low levels of in situ generated hydroxy species. *Electrochimica Acta*. 1989; 34:1659-1664.
- [22] S. C. Das , P. Singh , G. T. Hefter . The effects of 4-ethylpyridine and 2-cyanopyridine on zinc electrowinning from acidic sulfate solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997; 27:738-744.
- [23] G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, P. Ozil, E. Chainet, B. Nguyen. Nucleation and Growth of Zinc from Chloride Concentrated Solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 1998; 145:4090-4097.
- [24] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira. Zn electrodeposition in the presence of surfactants: Part I. Voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*. 2006; 52:863-871.
- [25] V. Sudha, M. V. Sangaranarayanan. Underpotential Deposition of Metals: Structural and Thermodynamic Considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002; 106:2699-2707.
- [26] S. Taguchi, A. Aramata, M. Quaiyyum, M. Enyo. UPD Zn²⁺ on low index single crystal platinum electrodes in acidic solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994; 374:275-277.
- [27] J. B. Craig. *Fundamentals of electrochemical analysis-second edition*. Eds. Z. Galus and Ellis Horwood. (PWN, Poland) Talanta. 1994.
- [28] J. Koryta. *Physical methods of chemistry. Vol. 2. Electrochemical methods*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1988; 255:337-338.
- [29] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan. Electrochemical behavior of rhodium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid *Electrochimica Acta* 2008; 53:2794-2801.
- [30] L. Marder, E. M. Ortega Navarro, V. Pérez-Herranz, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira. Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. *Journal of Membrane Science*. 2006; 284:267-275.

- [31] E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés. Electrodeposition of zinc+iron alloys: II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999; 475:66-72.
- [32] J. J. Bard, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Ed. I. Marcel Dekker, New York. 1985.
- [33] G. Csicsovski, Tamás Kékesi, Tamás I.Török. Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*. 2005; 77:19-28.
- [34] E. Gómez, E. Pelaez, E. Vallés. Electrodeposition of zinc+iron alloys: I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999; 469:139-149.
- [35] P. Díaz-Arista, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. J. Fabri Miranda. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*. 2002; 47:4091-4100.
- [36] E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001; 505:54-61.
- [37] H. Dahms, I. M. Croll. *The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys*. *Journal of Electrochemical Society*. 1965; 112:771-775.

***3- Estudio del
reactor
electroquímico***



3.1- Introducción

Los baños agotados provenientes del proceso de decapado de las industrias de galvanizado de zinc en caliente deben ser tratados previamente a su vertido para disminuir la concentración de iones metálicos a niveles aceptados por los límites fijados por la administración. Una opción muy buena es, tal y como hemos explicado anteriormente, la electrólisis pues permite la recuperación del zinc como metal de mayor valor añadido. Posteriormente, se podría utilizar una técnica capaz de separar el cloruro ferroso del ácido clorhídrico y, así, no se tendría más vertido que el residual de los métodos de separación. Además se podría reincorporar tanto el ácido como el zinc a las diferentes etapas del proceso de galvanizado donde se utilizan, mientras que el cloruro ferroso se podría acabar vendiendo, una vez transformado en cloruro férrico, como coagulante [1-3].

Para el caso estudiado en esta Tesis Doctoral, se utiliza un reactor electroquímico con cátodo y ánodo de grafito, el comportamiento del cual se estudiará en régimen galvanostático y potencioestático, con el objetivo de obtener las mejores condiciones de funcionamiento para la recuperación electroquímica del zinc. Las condiciones de operación óptimas se evaluarán mediante algunas de las “figuras de mérito” [4] características de los reactores electroquímicos, como son la conversión, el rendimiento eléctrico, la productividad específica y la energía específica consumida.

En el modo de operación galvanostático se trabaja bajo una intensidad total constante. El potencial de cada electrodo evolucionará con el tiempo de acuerdo con las reacciones electroquímicas que se den. Como la velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad total aplicada, la operación galvanostática se corresponde con una velocidad total de reacción impuesta (suma de las velocidades de reacción de todos y cada uno de los procesos que se dan). En el modo de operación potencioestático, por el contrario, se trabaja a un potencial de electrodo constante mientras que la intensidad irá disminuyendo con el tiempo. La imposición de un potencial de electrodo equivale a fijar la selectividad del proceso, en el caso que se den diferentes reacciones electroquímicas.

Aunque lo ideal sería trabajar, a escala industrial, en modo potencioestático puesto que eso permitiría fijar la selectividad y, por tanto, favorecer la reacción deseada; este modo de trabajo no es viable a escala industrial debido a la ausencia de electrodos de referencia fiables y por el elevado coste de los potencioestatos de elevada potencia. Por tanto, el modo potencioestático es el más utilizado a nivel de laboratorio mientras que el modo galvanostático es el más común a escala industrial. Una vez descritos los modos de operación en los que puede trabajar el reactor electroquímico se procede a describir las figuras de mérito citadas anteriormente:

1. La conversión, $X(t)$, se define como la relación entre los moles del catión de interés que han reaccionado y los moles iniciales de este. Por tanto:

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde C_0 es la concentración inicial del catión de interés y $C(t)$ es la concentración del mismo en un instante de tiempo determinado.

2. El rendimiento eléctrico o rendimiento farádico, $\phi(t)$, se define como el cociente entre la carga eléctrica teórica invertida en hacer reaccionar el compuesto de interés y la carga eléctrica realmente aplicada. Es una forma de medir el rendimiento del proceso donde el electrón se considera el reactivo principal. Por tanto, de acuerdo con esta definición:

$$\phi(t) = \frac{n \cdot F \cdot (C_0 - C(t)) \cdot V}{\int_0^t I(t) \cdot dt} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde n es el número de equivalentes intercambiados por mol, V es el volumen de la disolución, F es la constante de Faraday e $I(t)$ es la intensidad aplicada en cada momento.

3. La productividad específica, $\eta(t)$, se define como la masa formada del compuesto de interés por unidad de tiempo y de volumen. Este parámetro hace referencia a la relación entre la productividad y el coste de inversiones y, por tanto, es un elemento de apreciación económica. De acuerdo con esta definición:

$$\eta(t) = \frac{M \cdot (C_0 - C(t))}{t} \quad (\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde M es el peso atómico o molecular del compuesto formado (en g/mol)

4. La energía específica consumida, $E_s(t)$, se define como el consumo energético del reactor electroquímico por kilogramo de producto de interés obtenido y por unidad de tiempo. Por tanto, se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_s(t) = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{M \cdot V \cdot C_0 \cdot X(t) \cdot 3600} \quad (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde $U(t)$ es el potencial de celda en función del tiempo.

Para los reactores electroquímicos existen, igual que para los reactores en general, diferentes clasificaciones en función de la circulación de la mezcla de reacción, de la influencia del tiempo, etc. Por lo que respecta al reactor que se utilizará a lo largo de este capítulo, éste se clasifica como un RDTA (reactor discontinuo de tanque agitado) [4], pues este tipo de reactores se cargan con los reactivos y el electrolito y se mantienen en agitación durante toda la reacción. Durante la operación, la concentración de los reactivos y de los

productos varía con el tiempo en función de la cinética de la reacción, la geometría del electrodo y las condiciones de agitación. En este tipo de reactores, no existen gradientes macroscópicos de concentración ni de temperatura en todo el volumen de reacción, excepto en las proximidades de la superficie de los electrodos.

Los RDTA son los reactores más utilizados a escala de laboratorio [4] a causa de su simplicidad y de la posibilidad de realizar estudios de velocidad de reacción sobre un amplio rango de concentraciones. A escala industrial sólo se usan cuando la concentración de producto no es suficientemente elevada como para trabajar en continuo, aunque necesita grandes superficies de electrodo y, por tanto, elevadas inversiones.

En el cátodo se dará, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, la reducción del zinc y/o del hierro presentes en la disolución, los cuales se quedarán adheridos a la superficie del electrodo. Al mismo tiempo se producirá la reducción del medio (HER) con la consecuente generación de burbujas de hidrógeno. La presencia de este gas en los depósitos formados afectará a la estructura superficial de los mismos, pues adquirirán una estructura menos compacta. Esta estructura esponjosa de los depósitos puede resultar beneficiosa en el proceso de oxidación posterior, ya que facilitará la eliminación de los depósitos de la superficie del electrodo [5]. Por el contrario, en el ánodo se da la oxidación del medio con el consecuente aumento de acidez que genera y, también, se dará la oxidación de los iones cloruro a cloro gas.

Otro parámetro que varía en función del tipo de reactor, así como del modo de funcionamiento y del valor de la intensidad aplicada es la velocidad de reacción. Si se asume que el reactor electroquímico utilizado, funcionando en modo galvanostático, discontinuo y agitado como el de la Fig. 3.1, se comporta de forma ideal, es decir, que no existen gradientes macroscópicos de concentración y el rendimiento eléctrico es del 100% [6], es posible modelizar su comportamiento en función de la evolución de la concentración del catión que se deposita en el reactor, en este caso el zinc, mediante la aplicación de un balance de materia en régimen no estacionario. Un balance de materia de este

tipo viene dado, para un reactor como el descrito anteriormente, por la siguiente expresión:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = -r \cdot A_e \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde V es el volumen del reactor, C es la concentración del reactivo de interés, en el presente caso el zinc, r es la velocidad de reacción electroquímica heterogénea ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) del reactivo de interés y A_e es la superficie del electrodo de trabajo (m^2).

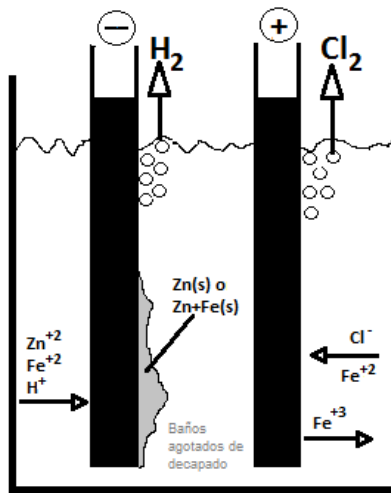


Fig. 3.1: Esquema del RDTA para el tratamiento de los baños agotados de decapado.

Teniendo en cuenta la ley de Faraday, Ec. 3.6, donde i es la densidad de corriente ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) aplicada en el reactor, y si se trabaja en condiciones tales, que la reducción electroquímica esté totalmente controlada por la etapa de difusión, es decir, a densidad de corriente límite, i_L , la velocidad de la reacción electroquímica será proporcional a la concentración de reactivo, ya que i_L está relacionada con la concentración mediante la siguiente expresión, Ec. 3.7:

$$r = \frac{i}{n \cdot F} \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$i_L = n \cdot F \cdot k \cdot C \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde k es el coeficiente de transferencia de materia.

Por lo tanto, si se tienen en cuenta las ecuaciones 3.6 y 3.7 sobre el balance de materia anteriormente presentado, Ec. 3.5, éste quedará:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot a_e \cdot C \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde a_e es la superficie específica del electrodo, cociente entre la superficie de éste, A_e , y el volumen de reacción, V .

Integrando la Ec. 3.8 se obtiene que la concentración del reactivo de interés disminuirá de forma exponencial según la siguiente expresión:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k \cdot a_e \cdot t} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Si además se tiene en cuenta la Ec. 3.1, el grado de conversión evolucionará con el tiempo de la siguiente forma:

$$X(t) = 1 - e^{-k \cdot a_e \cdot t} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Por tanto, en un reactor electroquímico discontinuo que opera en las condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir, a una densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumentará de forma exponencial con el tiempo y dependerá del coeficiente de transferencia de materia, k , y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión de la Ec. 3.10.

El producto entre la superficie específica y el coeficiente de transferencia de materia, $k \cdot a_e$, representa un factor fundamental para el dimensionamiento de los reactores electroquímicos [7]. La superficie específica, a_e , es la relación entre el área de electrodo y el volumen de reacción, mientras que el coeficiente de transferencia de materia, k , se define como:

$$k = \frac{D_j}{\delta}$$

Ec. 3.11

donde D_j es el coeficiente de difusión de la especie j que reacciona en la disolución y δ se corresponde con el espesor de la capa límite de difusión en las proximidades del electrodo.

Por tanto, el coeficiente de transferencia de materia depende del tipo de catión que se deposita, así como de la geometría y de las condiciones hidrodinámicas del proceso. Para un proceso determinado, tanto el coeficiente de difusión como la geometría y las condiciones hidrodinámicas se mantienen prácticamente constantes, por lo tanto el coeficiente de transferencia de materia se mantendrá constante siempre y cuando se mantengan las mismas condiciones de trabajo en el proceso.

Para la determinación del producto $k \cdot a_e$, se representa $\ln(1-X)$ en función del tiempo. Esta representación dará como resultado una línea recta (siempre y cuando la intensidad aplicada sea superior o igual a la límite), a partir de la pendiente de la cual se obtendrá el valor del producto $k \cdot a_e$. En un sistema determinado es posible mejorar el valor de este producto aumentando el valor de k , cosa que se puede conseguir mediante la disminución del espesor de la capa límite ya sea con una mayor agitación [8], con promotores de turbulencia [9] o con electrodos rotatorios [10], es decir, la mejora se conseguirá siempre y cuando se trabaje a un régimen hidrodinámico más turbulento. También se puede aumentar este producto con el uso de electrodos con una gran superficie específica como electrodos tridimensionales [11], electrodos de lecho fluidizado [12] y lechos fluidizados de esferas inertes [13, 14].

Para el caso de una electrólisis realizada bajo una intensidad constante [6], cuando se trabaja a intensidades inferiores a la límite, la reacción electroquímica no estará controlada por la etapa difusiva [15] y el aumento de la conversión del reactivo seguirá una dependencia lineal con el tiempo de acuerdo a la Ec. 3.12:

$$X(t) = \frac{I}{n \cdot F \cdot C_0 \cdot V} \cdot t \quad \text{Ec. 3.12}$$

Según transcurre la reacción se llega a un momento donde la concentración de reactivo será muy pequeña, y como la intensidad límite de un proceso es proporcional a la concentración del catión involucrado en el mismo, el valor de esta intensidad disminuirá hasta que sea igual o inferior al valor de la intensidad aplicada. A partir de este instante, llamado tiempo crítico (t_c), en el electrodo empezarán a producirse las reacciones secundarias. Esto implica que la carga aplicada no se usa íntegramente en la reacción de interés. A partir de este instante, por tanto, la conversión aumentará de forma exponencial con el tiempo según la Ec. 3.10 modificada:

$$X(t) = 1 - e^{-k \cdot a_c \cdot (t - t_c)} \quad \text{para } t > t_c \quad \text{Ec. 3.13}$$

donde t_c es el instante en el cual la intensidad aplicada iguala a la límite.

Por tanto, la conversión aumentará de manera lineal con el tiempo mientras que la intensidad aplicada no supere a la límite y, una vez se igualen ambos valores, la conversión aumentará exponencialmente con el tiempo cumpliendo la Ec. 3.13. Si desde el principio de los experimentos la intensidad aplicada es superior al valor límite, la evolución de la conversión con el tiempo seguirá la misma tendencia que cuando se trabaja a potencial de electrodo constante y a densidad de corriente límite, i_L viene dada por la Ec. 3.10.

En este capítulo, se evaluará el comportamiento del reactor bajo diferentes potenciales de electrodo, pues éste fija la selectividad del proceso, con el objetivo de estudiar la influencia de la reducción del medio sobre las figuras de mérito, como el rendimiento farádico. Estos valores de potencial se eligen a partir de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, pues de él se determinan los potenciales a partir de los cuales se produce la deposición del zinc, además de localizar el pico de reducción del mismo. Posteriormente, de las experiencias potencioestáticas se seleccionarán los valores de intensidad que se aplicarán en el modo galvanostático, el cual fija la velocidad de reacción total, pues este es el modo de operación que se puede llevar a cabo a nivel

industrial. Para ello se utilizarán disoluciones sintéticas de zinc y hierro de concentraciones similares a los baños agotados de decapado en dilución 1:50, los cuales también serán objeto de nuestro estudio.

3.2- Descripción de la técnica de análisis utilizada: Espectrofotometría de absorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es un método instrumental donde el parámetro correlacionable con la concentración de un analito en disolución es la relación entre la energía radiante con la cual se excita una muestra y la energía que ésta absorbe [16].

Cuando una radiación pasa a través de una capa de sólido, líquido o gas, algunas frecuencias determinadas del espectro electromagnético se eliminan selectivamente por absorción, un proceso en el cual la energía se transfiere a los átomos, iones o moléculas. Este proceso facilita que estas partículas pasen de su estado normal o fundamental a uno o más estados excitados de energía superior. De acuerdo con la teoría cuántica, estas partículas presentan un número limitado de niveles discretos de energía. Por tanto, para que se produzca la absorción, la energía de los fotones excitados debe coincidir con la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado de la especie absorbente. De esta manera se puede identificar un componente en función del tipo de energía radiante que absorbe y cuantificarlo de acuerdo a la cantidad de radiación absorbida.

En el proceso de análisis se trata, fundamentalmente, de determinar la cantidad de luz, a una longitud de onda resonante, que es absorbida por los átomos nebulizados. La luz incidente, I_{R0} , es enfocada sobre la llama que contiene al analito. I_{R0} disminuye como consecuencia de la absorción de energía que ocurre al atravesar la llama y, por tanto, sale con una intensidad menor, I_R . Se define entonces la transmitancia, T , como la relación entre las intensidades de la radiación de entrada y de salida de la llama, de forma que:

$$T = \frac{I_R}{I_{R0}} \quad \text{Ec. 3.14}$$

El concepto de absorbancia, A, vendrá expresado a través de la Ec. 3.15:

$$A = -\log \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 3.15}$$

Beer [17] demostró que la absorbancia sigue una relación lineal con la concentración de analito en la muestra, tal y como se observa en la Ec. 3.16:

$$A = a \cdot b \cdot C \quad \text{Ec. 3.16}$$

donde a es el coeficiente de absortividad (o absortividad molar, si la concentración se expresa en moles de analito por litro de disolución) que es una constante característica de la especie a una determinada longitud de onda, b es el paso óptico, es decir, la longitud que recorre la radiación en interacción con la muestra y C es la concentración de analito.

Para disoluciones diluidas, la linealidad entre la absorbancia y la concentración de analito permite la elaboración de rectas de calibrado. Estas rectas son una herramienta muy valiosa para la determinación de la concentración de una determinada substancia presente en una disolución problema.

3.2.1- Curvas de calibrado

En teoría, tal y como se ha comentado anteriormente, las medidas de absorción atómica deben cumplir con la ley de Beer, por tanto, la absorbancia será directamente proporcional a la concentración del analito. No obstante, la realidad es que se encuentran desviaciones de la linealidad, y es arriesgado realizar un análisis de absorción atómica sin determinar experimentalmente si existe o no una relación lineal. Consecuentemente, se ha de preparar periódicamente una curva de calibrado que cubra el rango de concentraciones donde se encuentra la muestra. Además, en la atomización y en la medida de la

absorbancia existen un gran número de variables incontroladas que justifican la medida de una disolución patrón cada vez que se realiza un análisis. Cualquier desviación de un patrón respecto a la curva de calibrado original, se puede utilizar para corregir el resultado analítico.

La determinación de los dos metales mayoritarios de los baños agotados de decapado (zinc y hierro) se ha llevado a cabo mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo AA Analyst 100. Para el caso del zinc las medidas se han realizado con una lámpara de cátodo hueco de zinc a una longitud de onda de 213.9nm, una amplitud de la rendija de 0.7nm y una intensidad de trabajo de 5mA. Para las medidas de hierro se ha usado una lámpara de cátodo hueco de hierro, una longitud de onda de 248.3nm, una amplitud de rendija de 0.2nm y una intensidad de 5mA.

En la Fig. 3.2 se muestra una curva de calibrado para la determinación del zinc presente en las disoluciones, tanto sintéticas como reales. Los patrones de zinc se han preparado en medio HCl 0.1M y a unas concentraciones de zinc que varían de 10^{-5} a $1.4 \cdot 10^{-4}$ M.

Por otro lado, la Fig. 3.3 representa una curva de calibrado para el hierro. Los patrones de hierro se han preparado en medio HCl 0.1M, y a unas concentraciones de hierro que varían de 10^{-5} a $1.4 \cdot 10^{-4}$ M.

Tanto para el caso del zinc como para el hierro se utilizó como blanco una disolución de agua destilada con la misma concentración de HCl que la utilizada en los patrones de zinc y hierro.

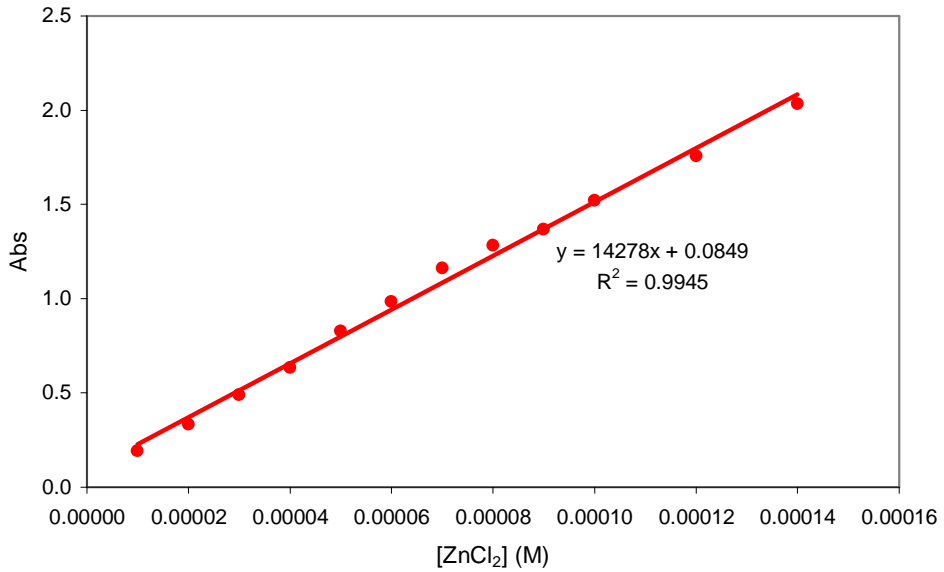


Fig. 3.2: Curva de calibrado para la determinación del zinc.

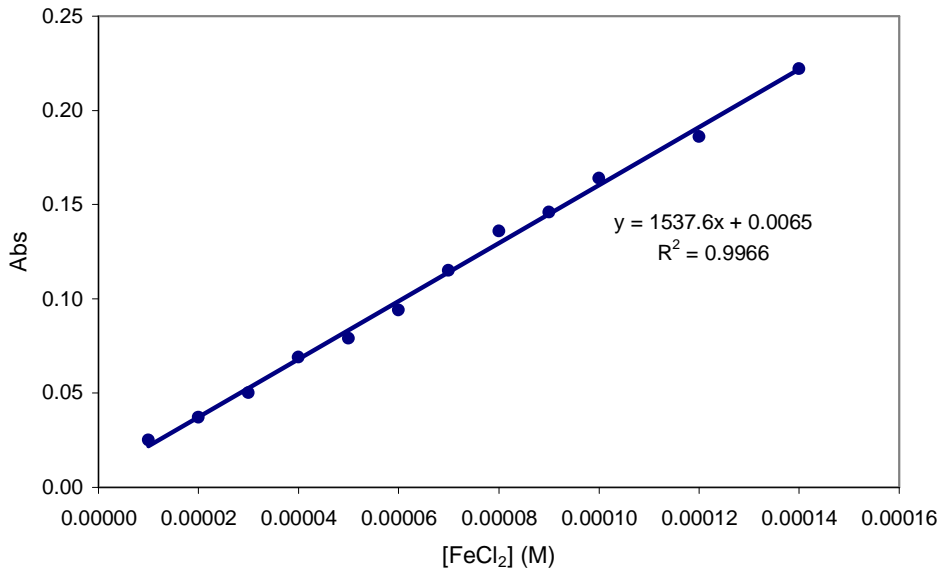


Fig. 3.3: Curva de calibrado para la determinación del hierro.

3.3- Procedimiento experimental

Como reactor electroquímico se utilizó un vaso de precipitados Pyrex de 100ml con dos electrodos de grafito como electrodo de trabajo y como contra-electrodo, con un área efectiva total de 28.3 cm^2 cada uno. El electrodo de referencia utilizado fue uno de Ag/AgCl saturado en KCl 3M y, por tanto, todos los potenciales estarán referidos a éste. Todas las experiencias se realizaron con un potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT20*. Las experiencias se realizaron en una campana de extracción de gases para eliminar el cloro generado en el ánodo. En la Fig. 3.4 se puede observar una fotografía del montaje utilizado.

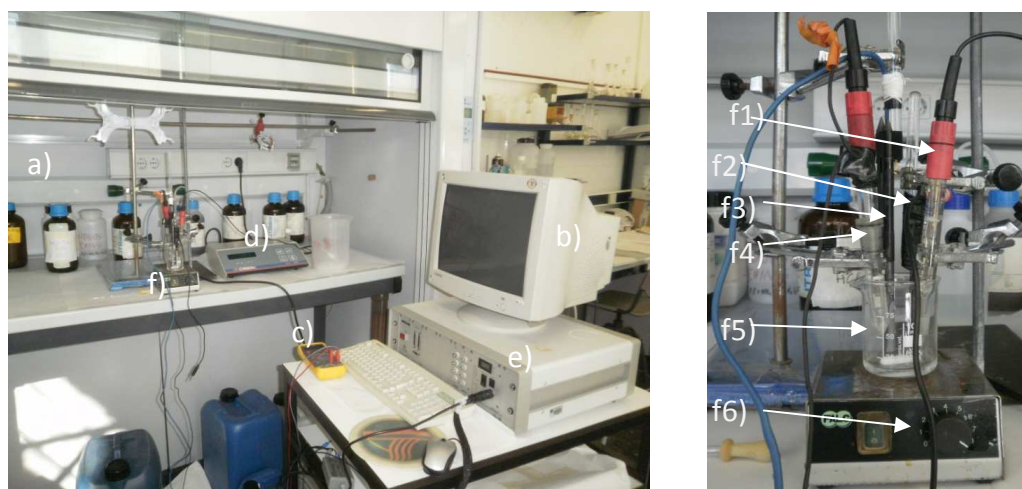


Fig. 3.4: Montaje experimental. a) campana extractora, b) ordenador, c) multímetro, d) pH-metro, e) potenciostato-galvanostato, f) reactor (en detalle en la fotografía de la derecha); f1) electrodo de medida de pH, f2) contra-electrodo de grafito, f3) electrodo de trabajo de grafito, f4) electrodo de referencia de Ag/AgCl, f5) vaso de precipitados de 100ml, f6) agitador magnético.

El volumen inicial introducido en el reactor electroquímico fue de 100ml. Las muestras, de un mililitro, se tomaron directamente del reactor cada 30min, y los valores de la corriente eléctrica y del potencial, tanto de celda como de electrodo, se registraron cada 10s en el ordenador que controla el potenciostato. La determinación del zinc y del hierro se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica tal y como se ha descrito

anteriormente en el punto 3.2. Las muestras se diluyeron con un factor 1:500 con el objetivo de que la concentración estimada de las mismas estuviera dentro del rango de las curvas de calibrado del zinc y del hierro.

Para la preparación de todas las disoluciones sintéticas se utilizaron compuestos de pureza analítica y agua destilada. Los experimentos se han realizado para un electrolito compuesto por 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl y con 0.035M $FeCl_2$ en los casos en los que se estudiaron disoluciones sintéticas de zinc y hierro y, para la disolución real se practicó una dilución 1:50 para trabajar en el mismo rango de concentraciones que con las disoluciones sintéticas. Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente.

Tal y como se ha explicado anteriormente, los valores de potencial de electrodo aplicado en el modo de operación potenciostático se seleccionaron a partir de los resultados obtenidos en las curvas voltamétricas tanto para la disolución sintética como para la real. Posteriormente, las intensidades aplicadas en el modo de operación galvanostático se seleccionaron a partir de los valores medios de corriente de las experiencias potenciostáticas con el objetivo de que los resultados fueran comparables. Los potenciales seleccionados para los experimentos en modo potenciostático variaron entre -1V y -1.75V mientras que en el modo galvanostático, las intensidades variaron entre -150mA y -700mA.

3.4- Resultados y discusión

3.4.1- Disoluciones sintéticas.

3.4.1.1- Modo Potenciostático.

El modo de operación potenciostático se corresponde con la imposición del potencial de electrodo respecto a un electrodo de referencia. Fijar el potencial de electrodo equivale a fijar las posibles reacciones de reducción que se pueden dar sobre la superficie del cátodo. Este método constituye, por lo tanto, un método de operación muy conveniente pues se seleccionan las condiciones del proceso de manera que sólo se genere el producto de interés.

Inicialmente, en este punto se tratan disoluciones sintéticas de Zn en HCl puesto que, al ser las de menor complejidad, permitirán el estudio de la deposición del zinc sin más reacción secundaria que la de evolución del hidrógeno. Posteriormente, se añadirá hierro para determinar el efecto de éste sobre la deposición del zinc y, finalmente, se tratarán los baños agotados de decapado. Los valores de potencial de electrodo, -1.125V, -1.25V, -1.375V y -1.5V, han sido elegidos de acuerdo con el pico de reducción del zinc (C1) que aparece en la Fig. 2.11. En la Fig. 3.5 se representa la evolución de la concentración de zinc en función del tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados y para un electrolito compuesto por 0.055M de ZnCl₂ en 0.1M de HCl. Para el valor menos catódico de potencial, -1.125V, la concentración de zinc en la disolución permanece prácticamente constante durante toda la experiencia. Esto se debe a la baja velocidad de deposición que se da para potenciales de este orden o inferiores. Para el resto de potenciales, el perfil de concentración decae exponencialmente con el tiempo según el zinc es eliminado de la disolución, siguiendo el comportamiento típico de un reactor discontinuo agitado [6]. Por otro lado, se observa también que la velocidad de la reacción de reducción aumenta según el potencial aplicado se desplaza hacia valores más catódicos, pues cada uno de estos potenciales tiene asociada una intensidad mayor. Consecuentemente, según el potencial aplicado se desplace hacia valores más catódicos, la concentración de zinc presente en la disolución será, para un mismo tiempo, menor.

Cabe destacar el aumento de concentración que se aprecia en el caso del potencial de electrodo más catódico, -1.5V, en los últimos instantes de la electrólisis. Este hecho se asocia al ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas que, generado por la oxidación de los cloruros presentes en la disolución en el ánodo, se encuentra disuelto en la disolución [18, 19]. Este hecho tan sólo se observa para el potencial más catódico pues a mayor potencial de electrodo aplicado, mayor intensidad obtenida y, consecuentemente, mayor generación de cloro.

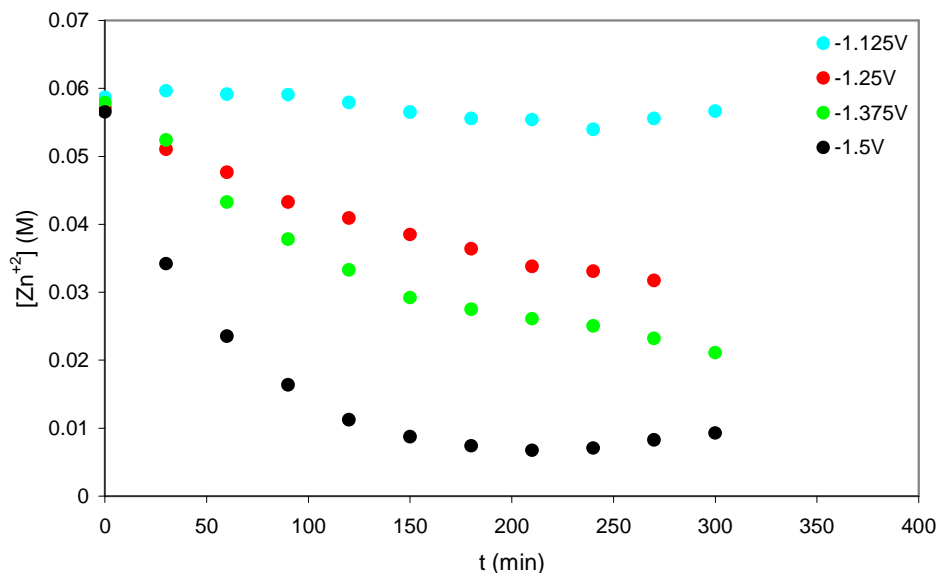


Fig. 3.5: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo como función del potencial de electrodo aplicado. $[ZnCl_2]_0=0.055M$; $[HCl]_0=0.1M$.

La Fig. 3.6 representa la evolución de la intensidad frente al tiempo para las mismas condiciones que las de la Fig. 3.5. En todos los casos, la intensidad muestra un máximo, aunque éste es mucho más pronunciado para el potencial más catódico, -1.5V, ya que la velocidad de las reacciones es mayor a este potencial. Este máximo es consecuencia de dos efectos opuestos. Inicialmente, la corriente aumenta a causa de la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito, hecho que provoca un aumento de la rugosidad y, por lo tanto, de la corriente eléctrica total [20]. Por otra parte, según transcurre el tiempo de la electrólisis, la deposición del zinc empieza a estar controlada por la transferencia de materia, pues este factor se hace predominante a tiempos elevados del experimento, cuando la concentración disminuye lo suficiente como para que la intensidad se convierta en la límite. A partir de este momento la intensidad se hace directamente proporcional a la concentración de zinc presente en la disolución por lo que al disminuir ésta, la intensidad disminuye proporcionalmente.

Si comparamos la evolución de la intensidad en función del potencial de electrodo, se puede corroborar que según aumenta el potencial aplicado, en valor absoluto, la intensidad aumenta (también en valor absoluto) para un mismo tiempo. Este aumento es especialmente importante para el potencial más catódico, -1.5V, pues en este potencial estamos situados en el máximo del pico de reducción del zinc, donde la velocidad de reducción de este elemento es máxima.

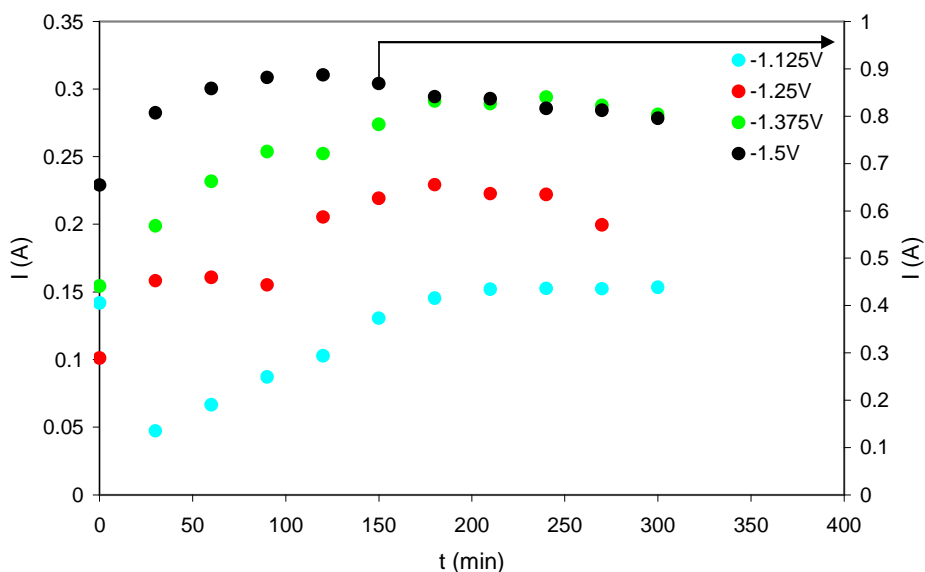


Fig. 3.6: Evolución de la intensidad de corriente con el tiempo como función del potencial de electrodo aplicado. $[ZnCl_2]_0=0.055M$; $[HCl]_0=0.1M$.

La Fig. 3.7 muestra el efecto del potencial aplicado sobre la conversión del zinc, X_{Zn} , para un electrolito compuesto por 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl. Estos valores se han obtenido a partir de los datos de concentración registrados en la Fig. 3.5 y la aplicación de la Ec. 3.1. Cuando el potencial aplicado es de -1.125V, la deposición del zinc es despreciable, sobre todo en los primeros instantes de la electrólisis, tal y como se observa en la Fig. 3.5. Para el resto de valores de potencial, la conversión del zinc aumenta según el potencial se hace más catódico. Como era de esperar, la curva de -1.5V muestra una disminución de la conversión con el tiempo en los últimos instantes de la electrólisis debido al

proceso de redisolución del zinc depositado en presencia del cloro formado en el ánodo, fenómeno explicado anteriormente.

A partir de la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo y de la aplicación de la Ec. 3.10, se puede obtener el producto $k \cdot a_e$ como la pendiente de la recta que aparece del ajuste de los datos. Como ejemplo, en la Fig. 3.8, se presenta el cálculo de este coeficiente para el potencial de $-1.5V$, que da como resultado una $k \cdot a_e$ de $1.161 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$. Una vez determinado el valor del producto, se introduce este en la Ec. 3.10 y se obtiene el ajuste de los datos experimentales de conversión mediante el modelo teórico, que viene representado en la Fig. 3.7 para cada valor de potencial como una línea continua. Para el potencial menos catódico, $-1.125V$, no se ha podido calcular el parámetro $k \cdot a_e$, ya que a este potencial la reducción del zinc es despreciable. Por otra parte, para el resto de los potenciales se observa un ajuste aceptable de los datos experimentales al modelo teórico, a excepción de los últimos puntos del potencial de $-1.5V$, a causa del fenómeno de redisolución del zinc.

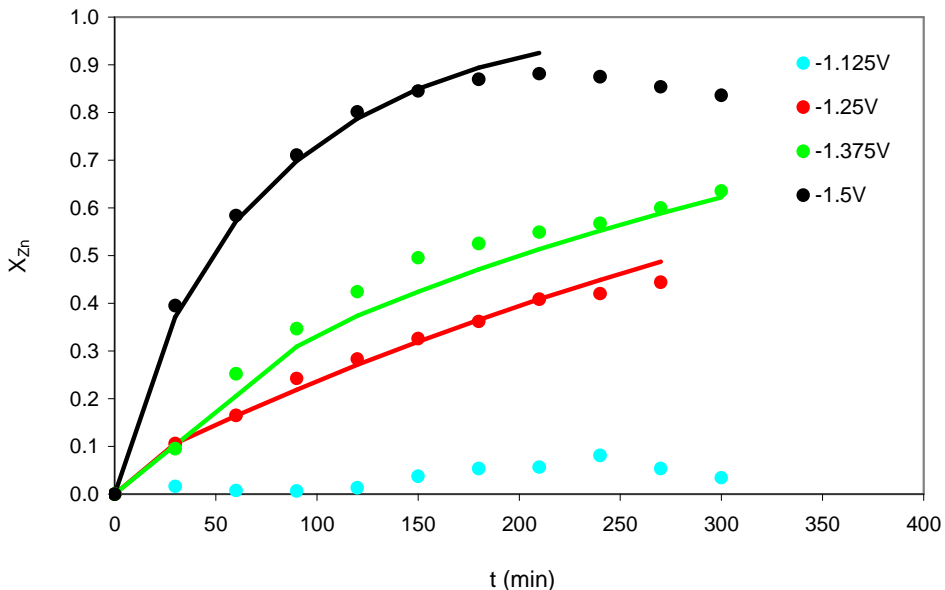


Fig. 3.7: Evolución de la conversión del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. $[\text{ZnCl}_2]_0=0.055\text{M}$; $[\text{HCl}]_0=0.1\text{M}$. (Los puntos son los valores experimentales, calculados a partir de la Ec. 3.1 y las líneas son los valores obtenidos utilizando el coeficiente $k \cdot a_e$ y la Ec. 3.10)

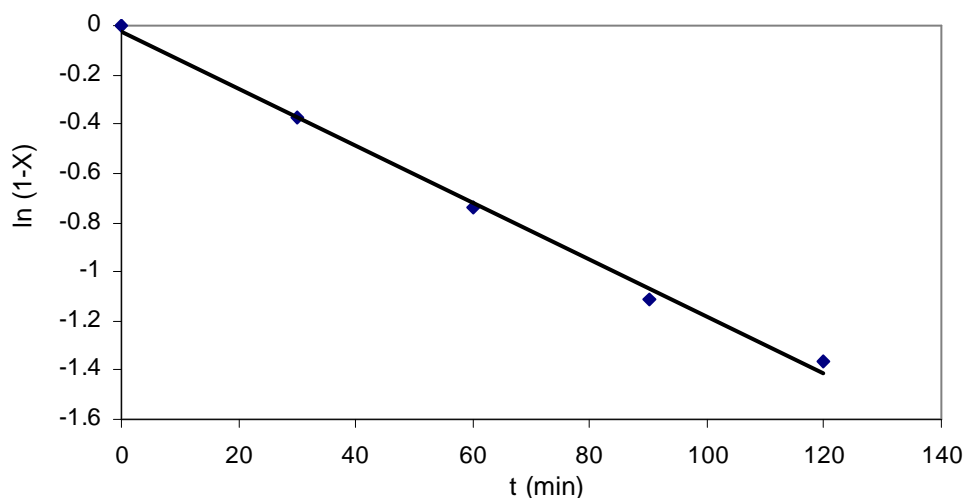


Fig. 3.8: Cálculo del coeficiente $k \cdot a_e$ para -1.5V.

En la Tabla 3.1 se incluyen los valores del parámetro $k \cdot a_e$ para todos los potenciales de electrodo aplicados. Tal y como se observa en esta Tabla, el producto $k \cdot a_e$ aumenta con el potencial aplicado debido, probablemente, a un aumento de sus dos parámetros. En la práctica es muy difícil separar el valor de los parámetros que conforman el producto $k \cdot a_e$. No obstante, los depósitos obtenidos cuando se trabaja por encima de la intensidad límite suelen ser más rugosos con lo que se conseguiría un aumento en el área específica del electrodo, a_e , con el aumento del potencial aplicado. Por otro lado, el aumento del potencial viene acompañado de una mayor generación de burbujas de hidrógeno (tal y como vimos en el capítulo anterior) y, por lo tanto, produce un aumento de la turbulencia en las proximidades del cátodo que supone un aumento del coeficiente de transferencia de materia [20].

La generación de hidrógeno se convierte en un factor importante cuando se comparan los depósitos de zinc a diferentes potenciales. Para los potenciales menos catódicos, los depósitos obtenidos son finos, grises, suaves y compactos, mientras que para valores más catódicos de potencial, la superficie del depósito crece, se hace más esponjosa, más rugosa y más brillante. Todo esto se puede apreciar en la Fig. 3.9.



Fig. 3.9: Imágenes de los depósitos obtenidos a $-1.25V$, izquierda, y a $-1.5V$, derecha.

En las Fig. 3.10-Fig. 3.12, se muestran, respectivamente, la evolución con el tiempo del rendimiento eléctrico, de la productividad específica y de la energía específica consumida para los diferentes potenciales aplicados y para un electrolito $0.055M$ de $ZnCl_2$ y $0.1M$ de HCl . Para el valor de potencial menos catódico, $-1.125V$, el rendimiento eléctrico (Fig. 3.10) es el menor de todos a causa de la baja velocidad de la reacción de reducción del zinc [21]. El rendimiento eléctrico, ϕ , aumenta según el potencial de electrodo se hace más negativo ya que la contribución de la intensidad correspondiente a la reacción de reducción del zinc respecto a la intensidad total del sistema se hace cada vez mayor (el valor de potencial está próximo al del pico C1 de la Fig. 2.11). No obstante, para el potencial aplicado más catódico, $-1.5V$, se observa una disminución de ϕ , respecto a los valores mostrados por los potenciales intermedios, puesto que la reacción de reducción del hidrógeno vuelve a ganar importancia respecto a la reacción de reducción del zinc. Además, cabe tener en cuenta que este potencial es el único en el que se observa el fenómeno de redisolución del zinc que también puede estar relacionado con el bajo rendimiento eléctrico obtenido para dicho valor de potencial de electrodo.

Para cualquiera de los potenciales aplicados se observa que el rendimiento eléctrico presenta los valores más altos durante los instantes iniciales pero decae según aumenta el tiempo de reacción debido a la disminución de la concentración de zinc y a la reacción de evolución del hidrógeno. Como consecuencia de la elevada acidez del medio empleado como electrolito, la reacción de evolución del medio aparece desde los primeros momentos de la electrólisis, hecho que se manifiesta en el pico C2 presente en la Fig. 4.11. Todo esto hace que el máximo valor de rendimiento eléctrico obtenido no supere, en ningún momento, el 45%.

Para el potencial menos catódico, -1.125V , la productividad específica, η , es despreciable y permanece prácticamente constante a causa de la baja velocidad de la reacción de reducción del zinc (Fig. 3.11). Para los potenciales más negativos que éste, se observan valores iniciales más elevados que se pueden atribuir a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito. Posteriormente se observa, para los mismos potenciales, que la η disminuye con el tiempo debido a la eliminación de los iones de zinc de la disolución. Para un valor de tiempo determinado, la productividad específica aumenta con el potencial, en valor absoluto, debido a la acción promotora de la turbulencia que supone la reacción de reducción del medio, al aumento de la rugosidad de la superficie del electrodo por la mayor deposición del zinc y a la mayor velocidad de las reacciones electroquímicas [20].

Tal y como se observa en la Fig. 3.12, cuando el potencial de electrodo es -1.125V la energía específica, E_s , presenta valores muy elevados porque, como ya se ha comentado anteriormente, la velocidad de la reacción de reducción del zinc es prácticamente despreciable. No obstante, cuando se desplaza el potencial aplicado hacia valores más catódicos, -1.25V y -1.375V , E_s disminuye a causa de la mayor contribución de la reacción de reducción del zinc. Por otro lado, si se sigue aumentando el potencial hasta el valor de -1.5V , la contribución de la reacción de evolución del hidrógeno se hace considerable desde el principio de la electrólisis y, consecuentemente, E_s aumenta. Además, como ya se ha explicado anteriormente, para el potencial más catódico se observa el fenómeno de redisolución del zinc. Este fenómeno aumentará el consumo energético pues se consumirá una cantidad de energía adicional para volver a depositar el zinc redisoluto por el ataque del cloro. Cabe destacar que si se comparan las Fig. 3.10 y Fig. 3.12 se puede comprobar que el comportamiento de la energía específica y del rendimiento eléctrico es, como cabía esperar, inverso.

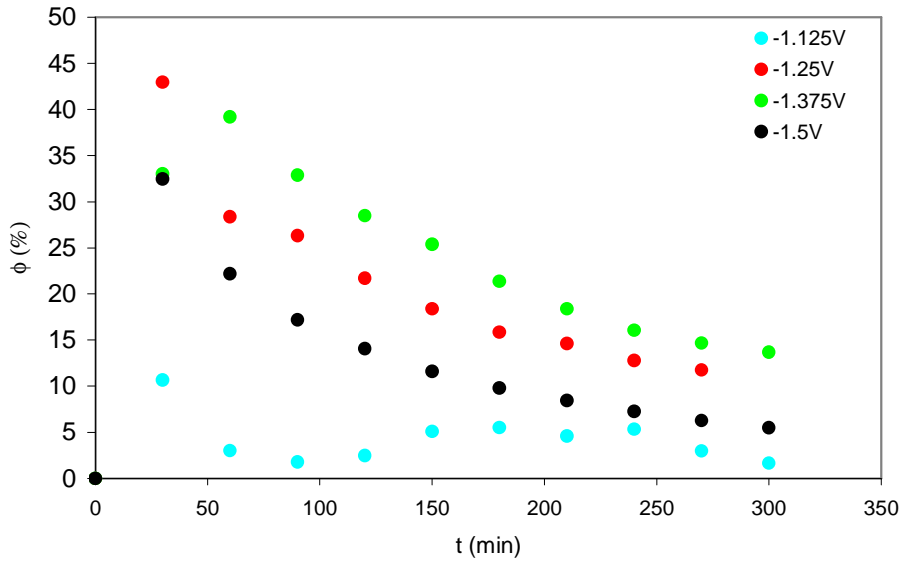


Fig. 3.10: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. $[ZnCl_2]_0=0.055M$; $[HCl]_0=0.1M$.

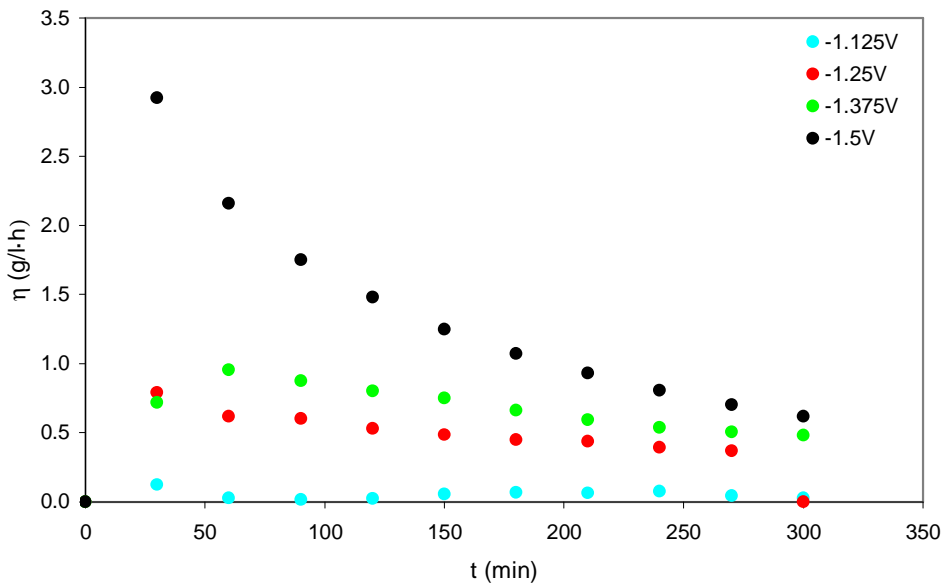


Fig. 3.11: Evolución de la productividad específica del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. $[ZnCl_2]_0=0.055M$; $[HCl]_0=0.1M$.

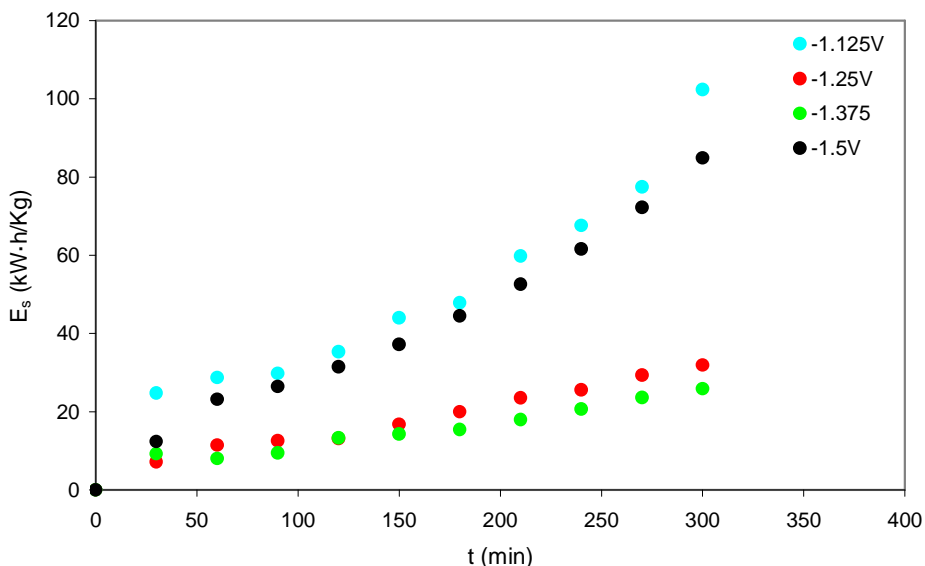


Fig. 3.12: Evolución de la energía específica del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. $[ZnCl_2]_0=0.055M$; $[HCl]_0=0.1M$.

Con la finalidad de comparar la actuación del reactor electroquímico para los diferentes potenciales de electrodo se ha calculado el tiempo al cual se consigue el 100% de la conversión del zinc, con el supuesto de una eficacia de corriente del 100% (t_{100}) a partir de la expresión siguiente [22]:

$$\int_0^{t_{100}} I \cdot dt = n \cdot F \cdot V \cdot C_0 \quad \text{Ec. 3.17}$$

donde t_{100} representa el tiempo para el cual la carga transmitida al reactor se corresponde con el valor estequiométrico. Para este valor de tiempo se han calculado las cuatro figuras de mérito, los valores de las cuales se presentan en la Tabla 3.1. En esta tabla se incluye también el valor del producto $k \cdot a_e$.

Tabla 3.1: Figuras de mérito del reactor electroquímico para la recuperación del zinc correspondientes al t_{100} para una solución sintética 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl. Modo potencioestático.

E (V)	$k \cdot a_e$ (min^{-1})	t_{100} (min)	X_{Zn}	Φ (%)	η ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	E_s ($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)
-1.125	---	200.15	0.077	6.72	0.088	43.098
-1.25	0.002	98.6	0.256	25.15	0.582	17.723
-1.375	0.0028	87.8	0.342	33.76	0.884	14.392
-1.5	0.0116	23.86	0.323	33.1	3	18.228

Como consecuencia del aumento en la corriente asociada al potencial aplicado, Fig. 3.6, el valor de t_{100} disminuye según el potencial se hace más catódico. Para los potenciales más elevados, -1.375V y -1.5V, y para el t_{100} se consiguen conversiones de zinc cercanas al 34% con rendimientos eléctricos que se acercan, también, al 34%. Por otra parte, para los potenciales menos catódicos, -1.125V y -1.25V, la conversión y el rendimiento eléctrico disminuyen considerablemente a causa del bajo ratio de deposición del zinc, sobre todo para el potencial menos catódico, donde no se llega ni a un 10% de conversión. Para el t_{100} , la productividad específica aumenta cuando el potencial de electrodo se desplaza hacia potenciales más catódicos como consecuencia de la promoción de la turbulencia asociada a la reducción del medio, del aumento de la rugosidad de la superficie del electrodo y de la intensidad. Por otra parte, la energía específica disminuye inicialmente por el aumento de la conversión de zinc pero, para el potencial más catódico, ésta aumenta ligeramente debido a la mayor influencia de la HER y al proceso de redisolución del zinc a causa del cloro.

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 3.1, se puede concluir que el potencial de -1.375V proporcionaría las mejores condiciones de operación a la hora de recuperar el zinc presente en la disolución puesto que presenta los mayores valores de conversión, rendimiento eléctrico así como el menor valor de la energía específica consumida. Aunque el potencial más catódico, -1.5V, presenta un valor mucho mayor de productividad específica, el resto de los valores obtenidos son menores, esto se relaciona con dos fenómenos. Por un lado éste es el único potencial donde se observa el fenómeno de redisolución del zinc, cosa que explicaría la menor conversión obtenida. Por otra parte, el

menor valor de ϕ junto con el mayor valor de E_s , se asocian a la mayor importancia de la reacción de evolución del hidrógeno observada para este potencial.

Efecto de la presencia de hierro

Para evaluar el efecto de la presencia de hierro en la electrodeposición del zinc se preparó una disolución sintética con la misma concentración de zinc y de HCl que las estudiadas anteriormente y el mismo ratio zinc/hierro que el de las muestras reales, es decir, se preparó una disolución 0.055M de $ZnCl_2$ y 0.035M de $FeCl_2$ en 0.1M de HCl.

La Fig. 3.13 muestra la evolución de la concentración de zinc en presencia y ausencia de hierro para los valores de potencial de -1.25V y -1.5V. Es destacable el hecho que, mientras para el potencial de electrodo menos catódico de -1.25V los resultados obtenidos en presencia o ausencia de hierro en la disolución son muy similares; para el potencial más catódico de -1.5V la velocidad de reducción del zinc se vuelve despreciable en presencia de hierro. Este hecho se asocia con el fenómeno de redisolución del zinc, el cual está favorecido por la presencia de hierro en la disolución [18, 19]. Que este fenómeno se produzca de forma más acusada para el potencial más catódico se debe a la mayor generación de cloro asociada a este potencial que provocará un mayor ataque de los depósitos de zinc. Por último, cabe comentar que las intensidades obtenidas en presencia de hierro fueron mayores que las obtenidas en su ausencia, resultado que se relaciona con el incremento del proceso HER en presencia de hierro en la disolución [23, 24].

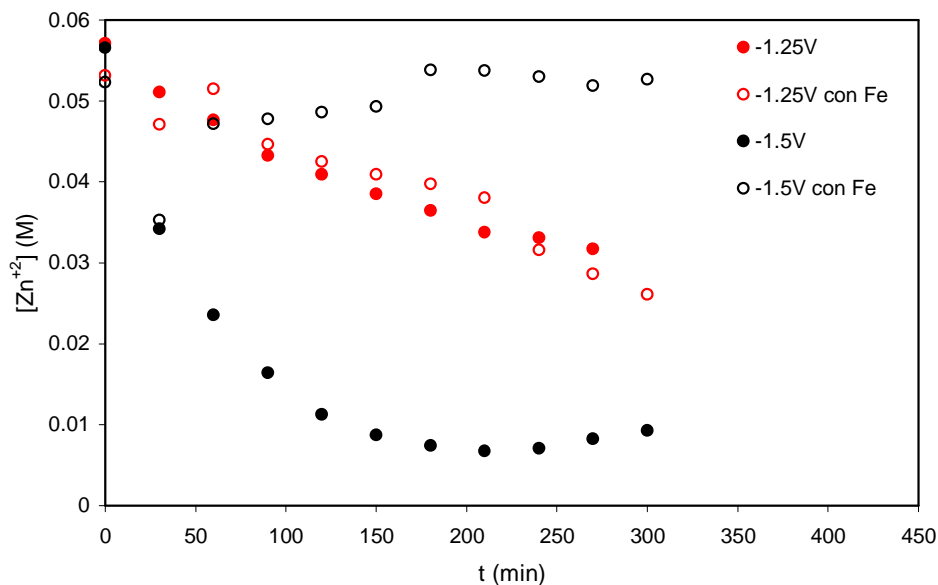


Fig. 3.13: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo en función del potencial aplicado. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{FeCl}_2]_0 = 0.035\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

La concentración de hierro también se midió y resultó invariable para todos los potenciales estudiados. Esto se asocia con la elevada acidez de la disolución y a la presencia de zinc, factores ambos que inhiben la deposición del hierro [25, 26]. Es destacable que aunque la deposición de hierro no se llega a dar, su presencia en la disolución afecta negativamente no sólo a la deposición del zinc, tal y como hemos visto en la Fig. 3.13, sino también al rendimiento eléctrico de la deposición del zinc tal y como se puede apreciar en la Fig. 3.14, donde se evalúa el ϕ de la deposición de zinc a -1.25V y -1.5V con y sin hierro en la disolución. La disminución del rendimiento eléctrico observado para ambos potenciales en presencia de hierro se relaciona con el sistema redox reversible formado por el par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ que se da entre ambos electrodos y consumirá parte de la energía aplicada [27], así como por el fenómeno de redisolución del zinc [18, 19], el cual provoca rendimientos eléctricos próximos al 0% durante los últimos instantes de la electrólisis para el potencial de -1.5V, donde se ha visto que el fenómeno de redisolución era más acusado.

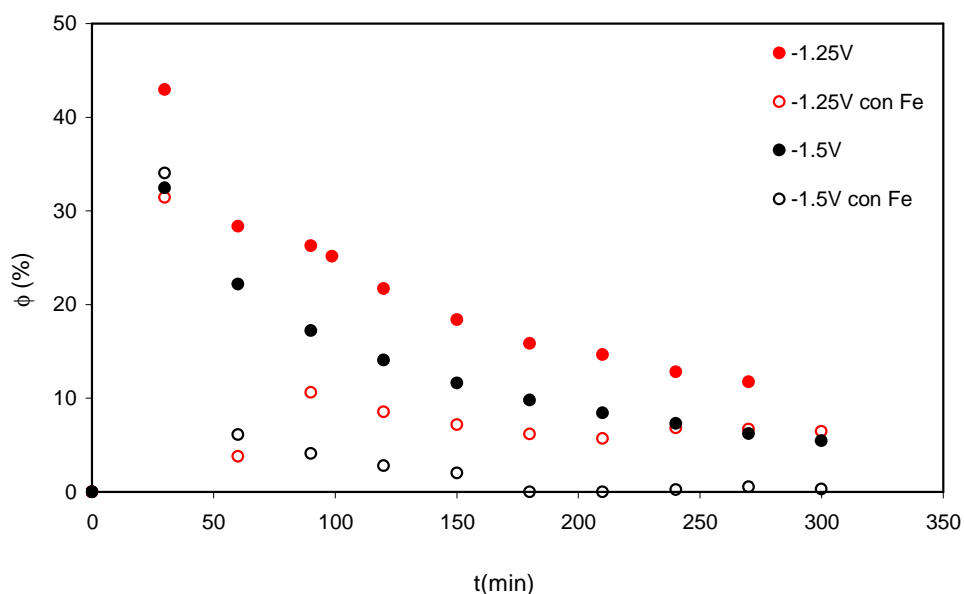


Fig. 3.14: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo en función del potencial aplicado. $[ZnCl_2]_0 = 0.055M$, $[FeCl_2]_0 = 0.035M$, $[HCl]_0 = 0.1M$.

3.4.1.2- Modo galvanostático

Tal y como se ha comentado anteriormente, el modo de trabajo potencioestático es inoperable desde el punto de vista industrial debido a la ausencia de electrodos de referencia fiables y también por el alto coste de los potencioestatos de elevada potencia [7]. Por lo tanto, resulta interesante estudiar la recuperación del zinc en modo de trabajo galvanostático.

La Fig. 3.15 representa la variación de la concentración del zinc en función del tiempo para las diferentes intensidades aplicadas y para un electrolito formado por 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl. Los valores de la intensidad aplicada en las experiencias galvanostáticas han sido seleccionados a partir de los valores obtenidos en los experimentos realizados en modo potencioestático. Para la intensidad aplicada menos catódica, -150mA, la velocidad de reducción del zinc es muy baja y la concentración de zinc se mantiene prácticamente constante durante toda la electrólisis. Para el resto de intensidades aplicadas excepto

para la más catódica (-700mA), la concentración de zinc disminuye, inicialmente, de forma lineal con el tiempo porque la corriente aplicada es menor al valor de la corriente límite, entonces, cuando la intensidad límite es superada (debido a la disminución de la concentración de zinc), se observa una disminución de tipo exponencial. Para el caso de -700mA, la disminución es, desde el principio, exponencial pues la intensidad límite es superada desde los primeros instantes de la experiencia. No obstante, a partir de los 180min la concentración de zinc se mantiene prácticamente constante rompiendo la tendencia exponencial. Este hecho se asocia, al igual que se explicó en el modo potencioestático, al ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro generado en el ánodo. Para un instante de tiempo determinado, según se hace más catódica la intensidad aplicada, más rápidamente disminuye la concentración de zinc presente en la disolución pues aumenta la velocidad de reducción del zinc. Este hecho es característico de un reactor discontinuo agitado que opera en modo galvanostático.

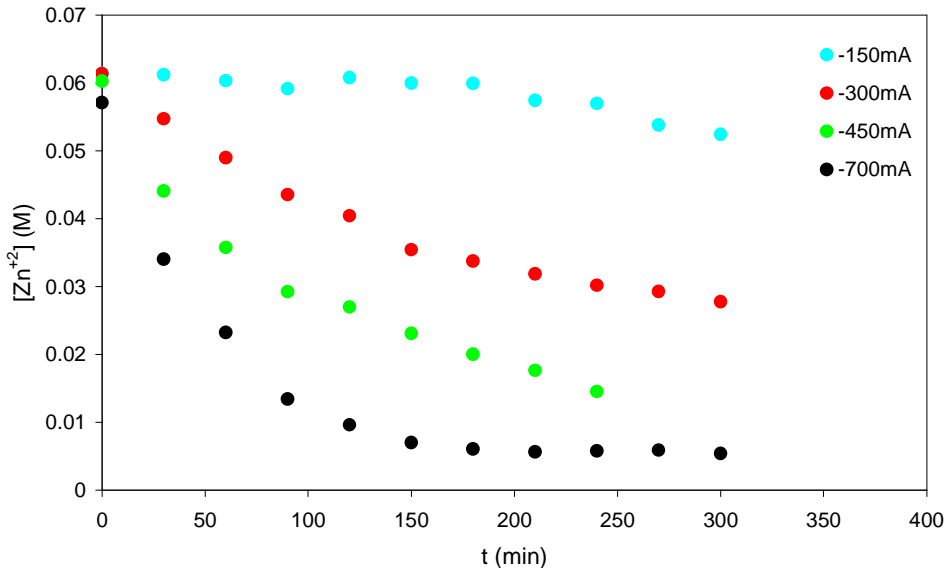


Fig. 3.15: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

La evolución del potencial de electrodo, E , y del potencial de celda, U , con el tiempo para la misma concentración de electrolito que la presentada en la Fig. 3.15 se muestra en Fig. 3.16 para un valor de intensidad aplicada de -700mA . Inicialmente, el potencial de electrodo es muy catódico, -2.3V , pues la resistencia del electrodo a la deposición del zinc es muy elevada. Según el electrodo de grafito se recubre con el depósito de zinc, esta resistencia disminuye y, en consecuencia, el potencial de electrodo se vuelve menos negativo, llegando al valor de -1.95V . Finalmente, según el zinc es eliminado de la disolución, aumenta la formación de hidrógeno con el objetivo de mantener la corriente total constante. La reacción de evolución del hidrógeno, gana importancia a partir de tiempos no demasiado elevados y hace que el potencial de electrodo se desplace hacia valores más catódicos hasta llegar a un valor final de -2.41V .

Si se observa el potencial de celda, U , este presenta, inicialmente, un valor de 4.89V , que se corresponde con el valor del potencial de celda mínimo para que empiece a darse la electrodeposición del zinc sobre el electrodo de grafito. Como consecuencia de la activación del electrodo y la disminución del sobrevoltaje del electrodo a causa del recubrimiento del cátodo con el zinc depositado, el potencial de celda disminuye hasta un valor mínimo de 4.27V a los 60min de electrólisis. Entonces, el potencial de celda empieza a aumentar porque tanto el sobrevoltaje del electrodo como la resistencia de la celda aumentan debido a la reacción HER y a la eliminación del zinc presente en la disolución.

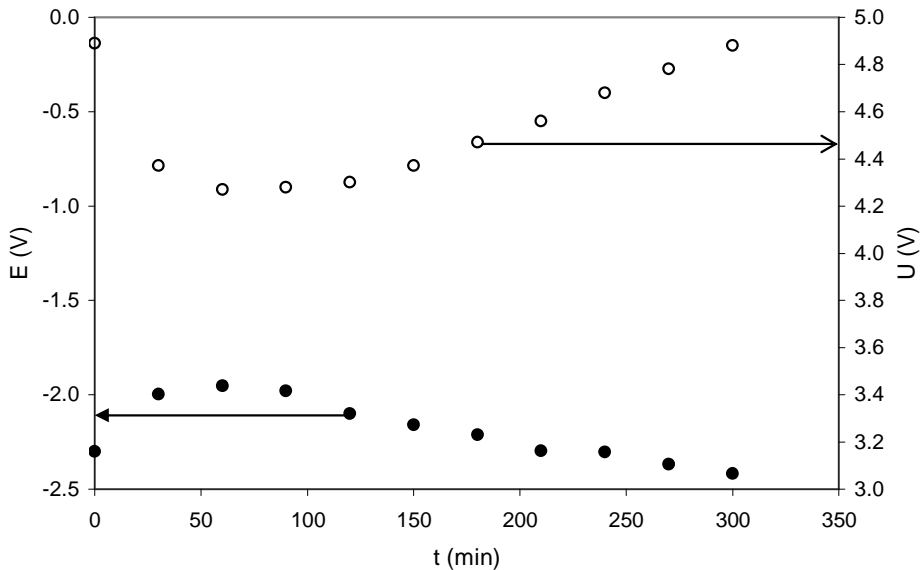


Fig. 3.16: Evolución del potencial de electrodo y de celda con el tiempo para una intensidad de -700mA. $[ZnCl_2]_0 = 0.055M$, $[HCl]_0 = 0.1M$.

El efecto de la intensidad aplicada sobre la conversión del zinc para el mismo electrolito que el presentado en la Fig. 3.15 aparece en Fig. 3.17. En esta figura se observa que según la intensidad aplicada se hace más catódica, la conversión del zinc aumenta ya que la intensidad aplicada es directamente proporcional a la velocidad de reducción del zinc. No obstante, cabe destacar que para la intensidad más catódica, -700mA, no se observan prácticamente variaciones en la conversión a partir del minuto 180. Este hecho sugiere, de nuevo, la aparición del fenómeno de redisolución del zinc. Por otro lado, los datos experimentales no se han podido ajustar al modelo teórico explicado en el punto 3.1 para un modo de operación galvanostático ya que estas ecuaciones teóricas tan solo son válidas cuando hay una zona bien clara de predominio de la reacción de reducción del metal frente a la reducción del medio, tal y como sucede en el caso de otros estudios como el basado en la recuperación del estaño [22], donde el “plateau” de reducción del estaño se sitúa en una zona de potencial bien definida, y a continuación se produce la reacción del medio. En el caso objeto de estudio, la reacción de evolución del hidrógeno se produce de forma simultánea a la reducción del zinc en todas las situaciones. Otro factor que

puede dificultar el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico es el fenómeno de redisolución del zinc que, tal y como vimos en el modo de funcionamiento potencioestático, provocaba diferencias notables entre los valores obtenidos mediante el modelo teórico y los datos experimentales.

Además, para el caso del zinc, es difícil obtener el valor de la intensidad límite correspondiente a su reducción puesto que se debería restar al valor de la intensidad del pico de reducción del Zn^{+2} (pico C1 de la Fig. 2.11), el valor del pico correspondiente a la reducción del medio (pico C2 de la Fig. 2.11). Como consecuencia, el parámetro $k \cdot a_e$ tampoco se ha podido calcular para el modo de trabajo galvanostático.

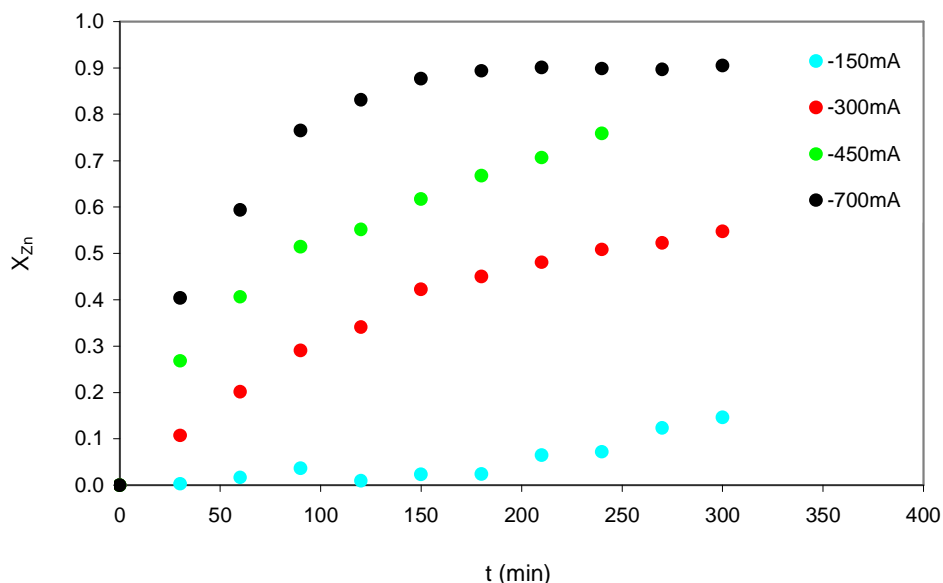


Fig. 3.17: Evolución de la conversión del zinc frente al tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[ZnCl_2]_0 = 0.055M$, $[HCl]_0 = 0.1M$.

Igual que para el modo potencioestático, es importante analizar la variación del valor de las diferentes figuras de mérito: rendimiento eléctrico (Ec. 3.2), productividad específica (Ec. 3.3) y energía específica consumida (Ec. 3.4). En las Figs. 3.18-3.20, se representan estas figuras de mérito para todas las intensidades aplicadas y para un electrolito formado por 0.055M de $ZnCl_2$ y 0.1M de HCl . Según muestra la Fig. 3.18, para la intensidad menos negativa, -

150mA, el rendimiento eléctrico, es muy bajo a causa de que prácticamente no hay deposición de zinc, y porque la reducción del medio está presente desde el inicio de los experimentos. Para el resto de las intensidades, el rendimiento eléctrico aumenta con la intensidad aplicada, consecuencia de la mayor velocidad de deposición del zinc, pero este parámetro vuelve a disminuir en la experiencia a -700mA ya que, de nuevo, la evolución del hidrógeno es considerable desde el principio de la electrólisis. Para un valor determinado de intensidad, excepto los -150mA, ϕ presenta inicialmente los valores más elevados porque la reacción de reducción del zinc es la principal. No obstante, según avanza la electrólisis, los valores del rendimiento eléctrico decaen como consecuencia de la, cada vez mayor, contribución del proceso HER junto con la disminución de la concentración de zinc presente en la disolución.

Igual que sucedía en el modo potencioestático de funcionamiento, los valores de ϕ obtenidos no superan el 40% debido, como se comentó anteriormente, a la alta acidez del medio que hace que la reacción de reducción del mismo esté presente desde los primeros momentos de la electrólisis, consumiendo parte de la energía aplicada y evitando la obtención de elevados rendimientos.

La Fig. 3.19 muestra la evolución de la productividad específica con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. η presenta valores iniciales elevados debido a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito que provoca una disminución de la resistencia del mismo. Entonces, η empieza a disminuir poco a poco con el tiempo a causa de la eliminación de los iones Zn^{+2} de la disolución. Para la corriente menos catódica, η es prácticamente nula y se mantiene prácticamente constante debido a la baja velocidad de reacción asociada a esta intensidad. Para el resto de intensidades, η aumenta con la intensidad aplicada puesto que aumenta la velocidad de reducción del zinc, se produce un aumento de la turbulencia promovida por la acción del proceso HER y, también, un aumento en la rugosidad de la superficie del electrodo.

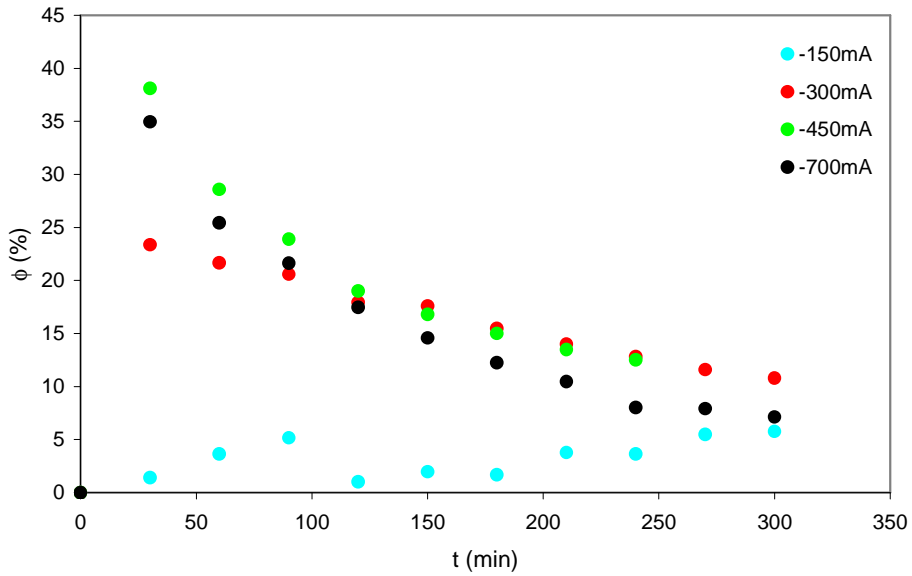


Fig. 3.18: Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

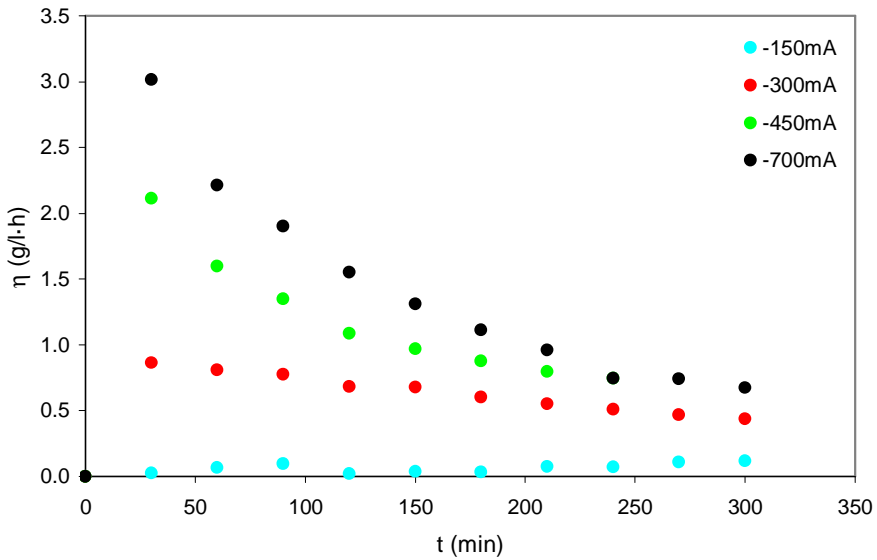


Fig. 3.19: Evolución de la productividad específica con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

El efecto de la intensidad aplicada sobre la evolución de la energía específica con el tiempo se muestra en la Fig. 3.20. Para todas las intensidades aplicadas, E_s aumenta con el tiempo como resultado de la mayor contribución del proceso HER sobre la velocidad de reacción total junto con la menor presencia de zinc en la disolución. Para -150mA , la energía específica presenta los mayores valores ya que esta corriente presenta la menor velocidad en la reacción de reducción del zinc. Según la corriente aplicada se hace más catódica, E_s disminuye debido a la mayor contribución de la reacción de reducción del zinc sobre el proceso global. Sin embargo, si la intensidad aplicada es muy catódica, -700mA , E_s inicialmente presenta valores menores debido al aumento de la velocidad de reducción del zinc. Por otra parte, según la cantidad de zinc se va agotando, el consumo energético aumenta considerablemente debido a la mayor importancia de la reacción de evolución del hidrógeno.

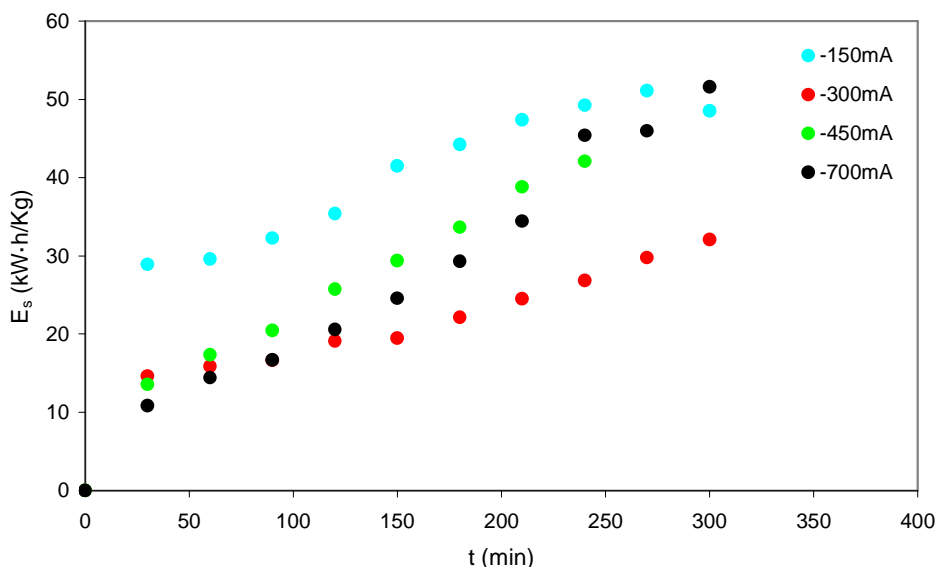


Fig. 3.20: Evolución de la energía específica con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

Igual que en el modo potencioestático, el valor de t_{100} (tiempo en el cual se consigue un 100% de conversión si se supone un 100% de rendimiento eléctrico) es necesario para comparar el comportamiento del reactor bajo las diferentes

intensidades aplicadas. En el modo galvanostático el parámetro t_{100} se puede calcular de acuerdo con la Ec. 3.18. Para este tiempo, se han calculado las 4 figuras de mérito (X_{Zn} , Φ , η y E_s) y aparecen resumidas en la Tabla 3.2.

$$t_{100} = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot C_0}{I} \quad \text{Ec. 3.18}$$

Tabla 3.2: Figuras de mérito del reactor electroquímico para la recuperación de zinc correspondientes al t_{100} para una disolución sintética 0.055M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl. Modo galvanostático.

I (mA)	t_{100} (min)	X_{Zn}	Φ (%)	η ($g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$)	E_s ($kW \cdot h \cdot kg^{-1}$)
-150	131.66	0.018	1.73	0.033	34.39
-300	65.77	0.255	24.87	0.934	13.83
-450	43.05	0.346	34.08	1.900	14.81
-700	26.24	0.353	35	3.014	10.86

Según aumenta la intensidad aplicada, el parámetro t_{100} disminuye puesto que, como ya se ha dicho, la corriente es directamente proporcional a la velocidad de reacción. Para los valores más catódicos de -450mA y -700mA, y para t_{100} , se obtiene una recuperación de zinc cercana al 35% con un rendimiento eléctrico que ronda, también, el 35%. No obstante, para los valores menos catódicos de -150mA y -300mA, la conversión y el rendimiento eléctrico obtenidos para el t_{100} son menores, especialmente para -150mA, a causa de la lenta velocidad de deposición del zinc. Para el caso de la productividad específica, ésta aumenta cuando la corriente aplicada se desplaza hacia valores más catódicos porque se produce un aumento de la velocidad de la reacción de reducción del zinc, un aumento de la turbulencia promovida por la acción del proceso HER y un aumento en la rugosidad de la superficie del electrodo. Por otra parte, la energía específica disminuye según aumenta la corriente aplicada a causa del aumento de la velocidad de deposición del zinc en relación a las reacciones parásitas.

En el modo de trabajo galvanostático, al contrario de aquello observado para el modo potencioestático, es la intensidad aplicada más catódica, -700mA, la que presenta los valores óptimos de operación. Esto se relaciona con un menor ataque por parte del cloro puesto que aunque esta especie es la responsable de que la conversión se mantenga constante sobre el 90% durante los últimos

instantes de la electrólisis, X no disminuye, al contrario de lo que se observó para el potencial más catódico de -1.5V.

Efecto de la presencia de hierro.

Al igual que para el modo potencioestático, si se quiere garantizar una mayor comprensión del comportamiento de la muestra real, es necesario evaluar el efecto del hierro sobre la electrodeposición del zinc. Para este propósito, se utilizó una disolución sintética de zinc y hierro como la descrita en el modo potencioestático de trabajo. La Fig. 3.21 muestra la comparación de la evolución de la concentración de zinc en presencia y ausencia de hierro para los valores de intensidad de -300mA y -700mA. Para el valor de intensidad de -300mA, inicialmente la velocidad de deposición del zinc es ligeramente superior en presencia de hierro, pero a partir del minuto 50 se observa el fenómeno de redisolución del zinc debido a la presencia de cloro gas disuelto que junto con el hierro presente en la disolución causan la redisolución de los depósitos de zinc formados [18, 19]. Por otra parte, para el valor más catódico de intensidad, -700mA, la velocidad de reducción del zinc es despreciable durante los primeros momentos de la electrólisis cuando la disolución contiene hierro, debido a la mayor generación de cloro asociada a la mayor intensidad aplicada [18, 28, 29]. Para tiempos superiores a 210min, la concentración de zinc empieza a disminuir ya que la velocidad de reducción del zinc se hace mayor que la de redisolución del mismo, aunque esta velocidad de reducción continúa siendo inferior si se compara con la conseguida en ausencia de hierro. Es necesario mencionar que los valores de potencial obtenidos en presencia de hierro son más catódicos que aquellos obtenidos en su ausencia, lo cual indica el aumento de la reacción de reducción del medio en presencia de hierro [23, 24].

En esta disolución sintética, al igual que en el modo potencioestático de operación, la concentración de hierro se midió y resultó invariable para todas las experiencias analizadas. Este hecho se relaciona, tal y como se comentó anteriormente, con la inhibición de la deposición del hierro debido a la elevada acidez de la muestra así como con el fenómeno de co-deposición anómala que se da entre el zinc y el hierro.

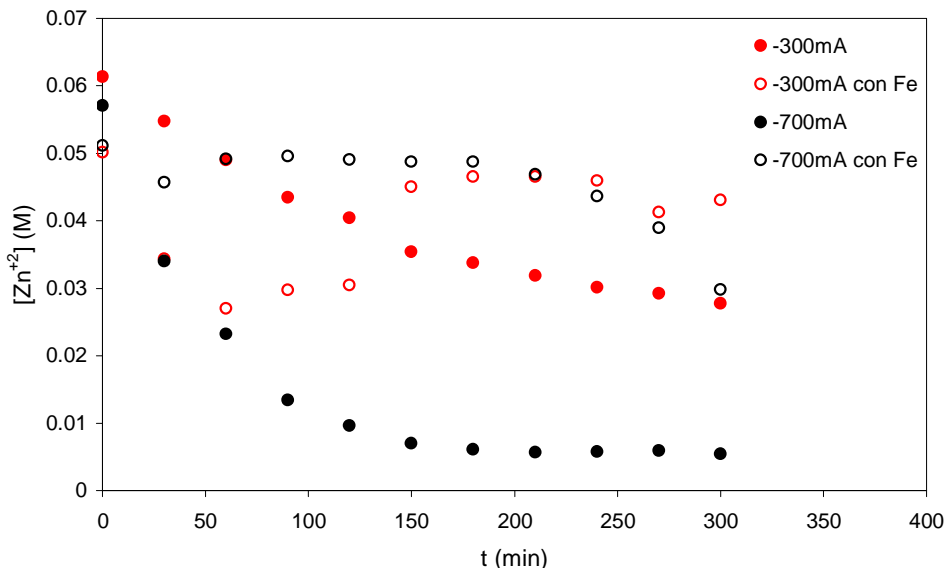


Fig. 3.21: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo en función de la corriente aplicada. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{FeCl}_2]_0 = 0.035\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

El rendimiento eléctrico de la deposición del zinc (ϕ) se ve enormemente influenciado por la presencia de cloro libre disuelto en el electrolito en conjunción con la presencia de hierro tal y como se desprende de la Fig. 3.22, donde se compara el rendimiento eléctrico de la deposición del zinc a -300mA y -700mA con y sin hierro presente en la disolución. Este efecto negativo de la presencia de cloro gas disuelto junto con hierro en la disolución también ha sido observado por otros autores [18, 19]. La disminución de éste parámetro en presencia de hierro para ambos valores de corriente [30-32], se asocia con varios procesos. Por un lado está la mayor importancia del proceso HER debido a la presencia de hierro [23, 24], el cual también compite con la electrodeposición de zinc y con la reacción reversible del par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ que se da entre ambos electrodos y, finalmente, el efecto negativo de la redisolución del zinc.

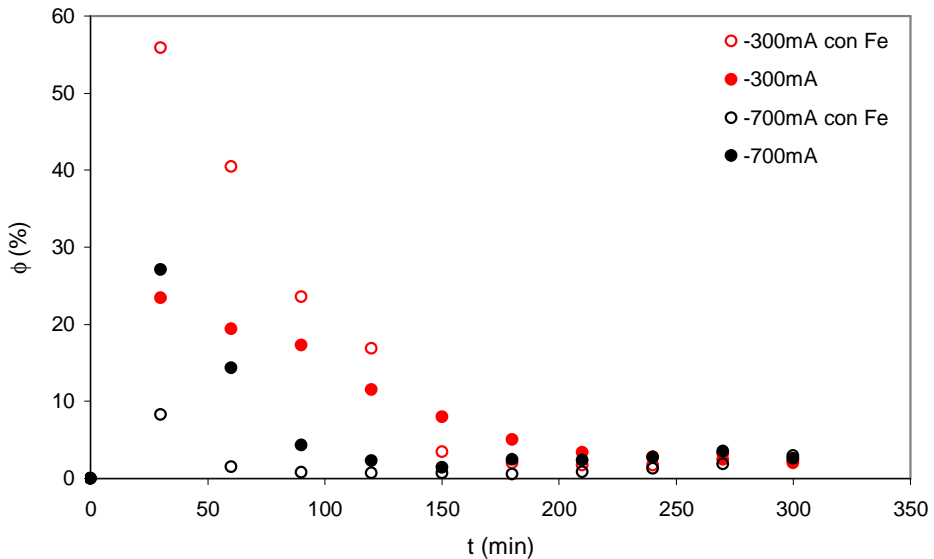


Fig. 3.22: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo en función de la corriente aplicada. $[\text{ZnCl}_2]_0 = 0.055\text{M}$, $[\text{FeCl}_2]_0 = 0.035\text{M}$, $[\text{HCl}]_0 = 0.1\text{M}$.

En términos generales, la presencia de hierro en las muestras sintéticas produce efectos más negativos en el modo galvanostático, en términos de conversión y rendimiento eléctrico del zinc, que en el modo potencioestático [33]. Esto se debe a que en el modo de trabajo galvanostático tan sólo es posible controlar la velocidad de reacción total con lo que se hace imposible seleccionar la reacción de interés, tal y como sucede en el modo potencioestático.

3.4.2- Baños agotados de decapado en dilución 1:50.

3.4.2.1- Modo potencioestático.

Esta muestra presenta las mismas características que la presentada en el capítulo anterior en dilución 1:50. Por lo tanto, en la Tabla 2.3 aparece la concentración de los baños agotados de decapado, de ahora en adelante

muestra real o “M.R”. Los valores de potencial de trabajo se seleccionaron, a priori, a partir de las curvas de polarización mostradas en el punto 2.4.4. Los potenciales seleccionados para la muestra real son diferentes a los aplicados en la muestra sintética porque ésta tan solo contenía Zn y HCl mientras que la muestra real contiene, Fe, Zn, HCl y aditivos, por lo que los potenciales seleccionados varían ligeramente. Los valores escogidos fueron los de -1V, -1.25V, -1.5V y -1.75V debido a que el pico de reducción del zinc se ve desplazado hacia potenciales más catódicos.

En la Fig. 3.23 se observa la evolución de la concentración de zinc en función del tiempo para los diferentes potenciales de electrodo. Para el valor menos catódico de potencial, -1V, tal y como era de esperar no se producen cambios significativos de concentración puesto que, como puede verse en la Fig. 2.25 (curva d)) para este potencial la intensidad obtenida es muy baja por lo que la reacción de deposición no puede ser muy importante. Para el resto de potenciales, el perfil de la concentración de zinc decae exponencialmente con el tiempo según el zinc es eliminado de la disolución. Este comportamiento se corresponde con el de un reactor electroquímico discontinuo agitado. Según se aumenta el potencial aplicado (en valor absoluto), para un mismo instante de tiempo, se observa un valor de concentración menor puesto que estos aumentos de potencial causan aumentos en la intensidad aplicada y, por tanto, se consigue una mayor velocidad para la reacción de reducción del zinc.

A diferencia de la disolución sintética de zinc en presencia de HCl (Fig. 3.5), y tal como se vio en la disolución sintética con hierro para el potencial de -1.5V (Fig. 3.13), en el caso de la disolución real, se observa un aumento de la concentración de zinc durante los últimos instantes de las electrólisis para todos los potenciales de electrodo aplicados. Esto se debe a la presencia de hierro en la disolución que actúa como catalizador del fenómeno de redisolución del zinc [18, 19] acelerando el ataque del cloro gas sobre los depósitos de zinc tal y como ya se había observado anteriormente en la Fig. 3.13. No obstante, cabe diferenciar el comportamiento entre la disolución sintética en presencia de hierro con el de los baños agotados de decapado en dilución 1:50 ya que si bien es cierto que el efecto del ataque del cloro se observa, para la muestra real, en el potencial de -1.25V, este ataque es mucho más potente en la muestra sintética para el potencial de -1.5V. Estas diferencias

de comportamiento se asocian a la diferente composición de ambos baños, aunque las cantidades de zinc y hierro sean semejantes, la complejidad de los baños agotados de decapado es mucho mayor [34].

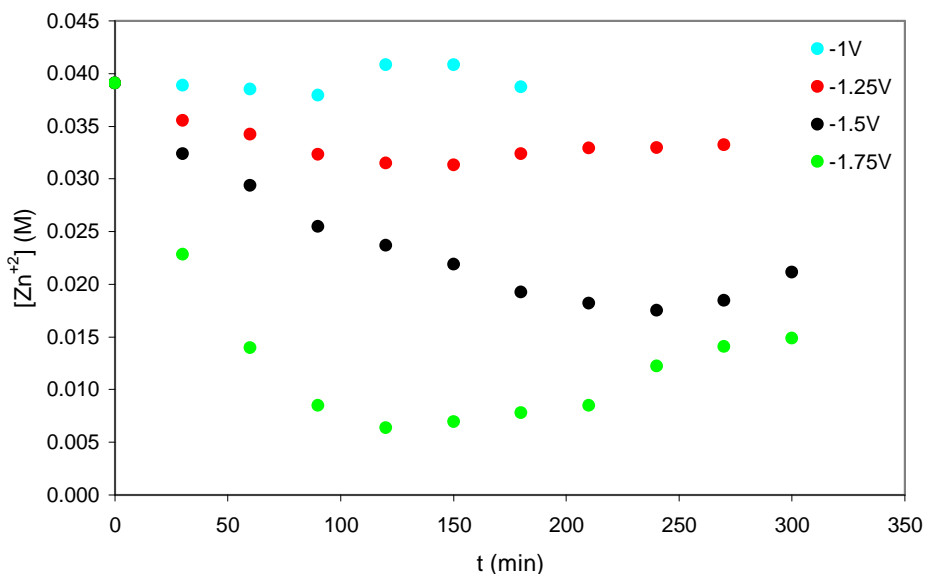


Fig. 3.23: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50.

Tal y como se constató en la Tabla 2.3, la muestra real contiene hierro y, por lo visto en el punto 2.4.4 existe la posibilidad de que el hierro se co-deposite con el zinc para formar una aleación de ambos metales. Cuando midió la concentración de hierro por el método de espectrofotometría de absorción atómica, Fig. 3.24, se observó que ésta permanecía constante hasta que se había consumido más de la mitad del zinc inicial presente en la disolución, minutos 60 y 180 para los potenciales de -1.75V y -1.5V respectivamente. A partir de este instante, se empezó a observar una disminución de la concentración del hierro con el tiempo, siendo ésta más acusada cuanto más catódico es el potencial aplicado. No obstante, cuando la concentración de zinc empieza a crecer de nuevo debido al fenómeno de redisolución del zinc, se observa que la concentración de hierro se mantiene prácticamente constante. Al mismo tiempo, se ha representado en la Fig. 3.24 el pH obtenido para el potencial de

-1.75V. Se observa que el pH de la disolución aumenta con el tiempo debido a que la reacción de evolución del hidrógeno consume un mayor número de protones que los que se generan en el ánodo durante la oxidación del agua. Cabe destacar, también, que en el momento en el que empieza a producirse el fenómeno de la co-deposición del hierro, el pH de la disolución ronda el valor de 2, esto se puede asociar al hecho destacado en el capítulo anterior de la inhibición de la deposición de hierro para pHs extremadamente ácidos. La explicación a este comportamiento es que la electrodeposición de las aleaciones de zinc con los metales del grupo VIII (Ni, Co y Fe) se clasifica como una co-deposición anómala, de acuerdo con la definición de Brenner [35-37], porque el metal menos noble se deposita de forma preferente sobre el cátodo respecto al metal más noble. El modelo propuesto inicialmente por Dahms et al. [38] propone que es la formación de un hidróxido metálico, como compuesto intermedio previo a la deposición del zinc próximo a la superficie del cátodo, el que inhibe la deposición del ión del metal más noble presente en el electrolito, en este caso el hierro. Este hidróxido metálico se forma debido a aumentos locales del pH en la superficie del sustrato durante la electrodeposición como consecuencia del elevado sobrevoltaje asociado a la reducción de los protones cuando el sustrato se polariza catódicamente. El mecanismo de co-deposición anómala se ve afectado por los siguientes parámetros: la densidad de corriente aplicada, el pH del electrolito, la velocidad de agitación y la cantidad de cloruros presentes en la disolución [39].

Por lo que respecta a la evolución de la intensidad, el comportamiento de la muestra real es análogo al de la muestra sintética, 3.4.1.1- y, por tanto, todo lo comentado anteriormente para la Fig. 3.6 es aplicable a la muestra real. No obstante, cabe destacar que los valores de intensidad obtenidos para los potenciales aplicados en la muestra real son inferiores a aquellos obtenidos para la muestra sintética. Este es un resultado lógico pues si comparamos el voltamograma obtenido para la muestra real (Fig. 2.25 curva d)) y el obtenido para la muestra sintética estudiada anteriormente (Fig. 2.12 curva d)) se puede comprobar como para un mismo potencial, la intensidad obtenida es mayor en el caso de la muestra sintética. Este hecho se relaciona con 2 factores, por un lado la muestra sintética presenta una mayor acidez que la muestra real diluida 1:50 y, por otra parte, la muestra real contiene aditivos que inhiben parcialmente la generación de hidrógeno.

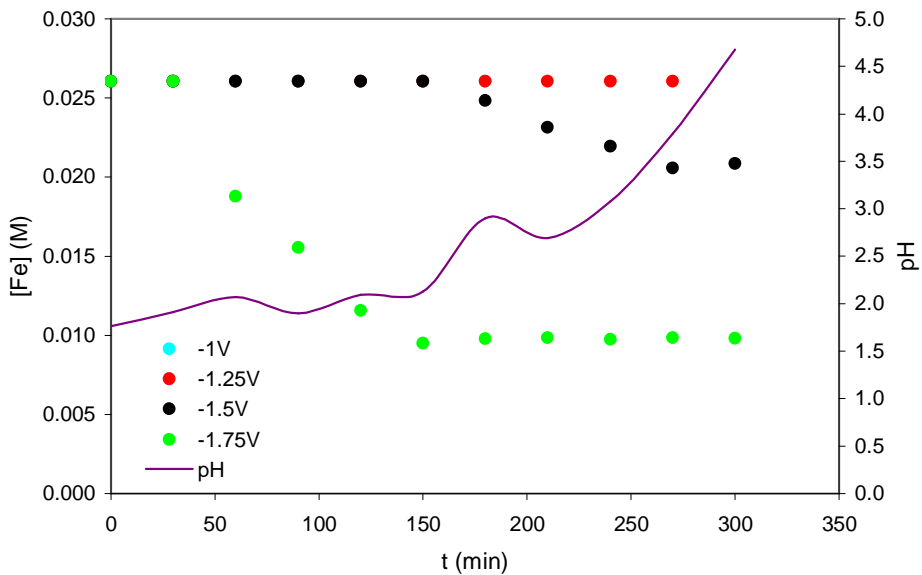


Fig. 3.24: Evolución de la concentración de hierro con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50. La evolución del pH representada corresponde con los valores obtenidos para el potencial de -1.75V.

En la Fig. 3.25 se presenta la evolución de la conversión del zinc presente en la muestra real diluida para los diferentes potenciales aplicados. Para el potencial menos catódico, -1V, se observa una variación de la conversión del zinc que va del 0 al 10% durante toda la electrólisis. Todo esto, pese a la baja velocidad de deposición esperada para este potencial, parece indicar que, incluso para este potencial, se produjo el fenómeno de redisolución del zinc. Para el resto de potenciales, para un instante de tiempo determinado, la conversión del zinc aumenta según el potencial se hace más catódico, a causa de la mayor intensidad y, por tanto, mayor velocidad de la reacción de reducción del zinc. No obstante, también se observa un mayor ataque por parte del cloro generado según se aumenta el potencial aplicado en valor absoluto, hecho lógico pues a mayor potencial aplicado mayor será también la cantidad de cloro generada en el ánodo y más agresivo será este ataque. Cabe destacar que el fenómeno de redisolución del zinc provoca una desviación del comportamiento real respecto del teórico, obtenido de la aplicación de la Ec. 3.10 y representado

en la Fig. 3.25 con una línea continua, pues el comportamiento teórico no tiene en cuenta fenómenos como este.

Si se comparan las Fig. 3.7 y Fig. 3.25, donde se representan las conversiones de zinc de la muestra sintética y real en modo potencioestático respectivamente, se puede ver que las conversiones de zinc conseguidas con la muestra sintética son, para los mismos potenciales, superiores a las obtenidas por la muestra real. Esto se asocia al fenómeno de redisolución del zinc, el cual aumenta sus efectos debido a la presencia de hierro en la muestra real, provocando la disminución de la conversión obtenida para la muestra real.

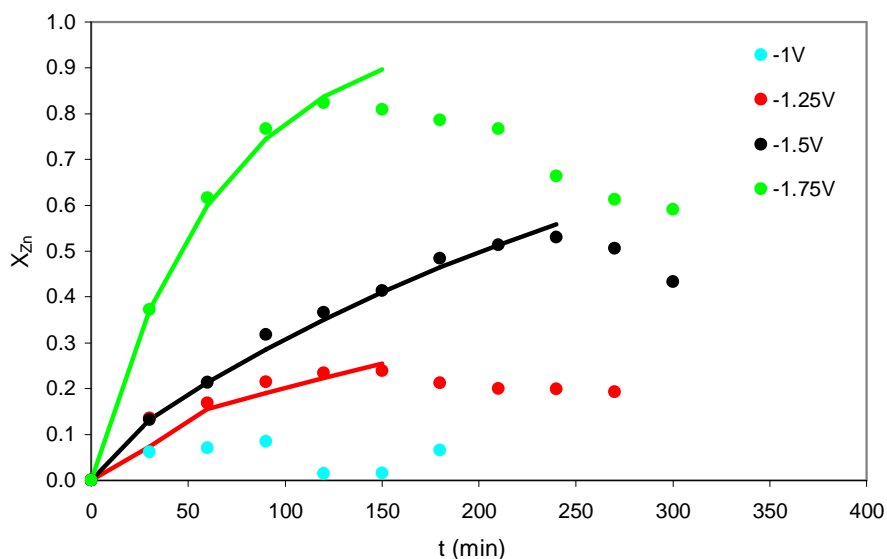


Fig. 3.25: Evolución de la conversión del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50.

Los valores del producto $k \cdot a_e$ necesarios para la obtención de las curvas teóricas presentes en la Fig. 3.25, en forma de líneas continuas, se han calculado a partir de la pendiente de la línea obtenida a partir de la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo. Estos valores del parámetro $k \cdot a_e$ se muestran en la Tabla 3.3.

A partir de la aplicación de las Ecs. 3.2-3.4, se obtienen las demás figuras de mérito, es decir, el rendimiento farádico o eléctrico, la productividad específica

y la energía específica consumida cuyas representaciones aparecen en las Fig. 3.26-Fig. 3.28.

En el caso del rendimiento eléctrico (Fig. 3.26), según el potencial se hace más catódico, para un mismo instante de tiempo, ϕ decae puesto que las reacciones paralelas ganan importancia. Ahora bien, para cualquier potencial aplicado, se observa que el rendimiento eléctrico decae según aumenta el tiempo de reacción debido, inicialmente, a la disminución de la concentración de zinc presente en la disolución y, posteriormente, debido a la mayor importancia de las reacciones parásitas pero, sobre todo, debido al fenómeno de redisolución del zinc que es el culpable de que los rendimientos eléctricos durante los últimos instantes de la electrólisis presenten valores inferiores al 15%.

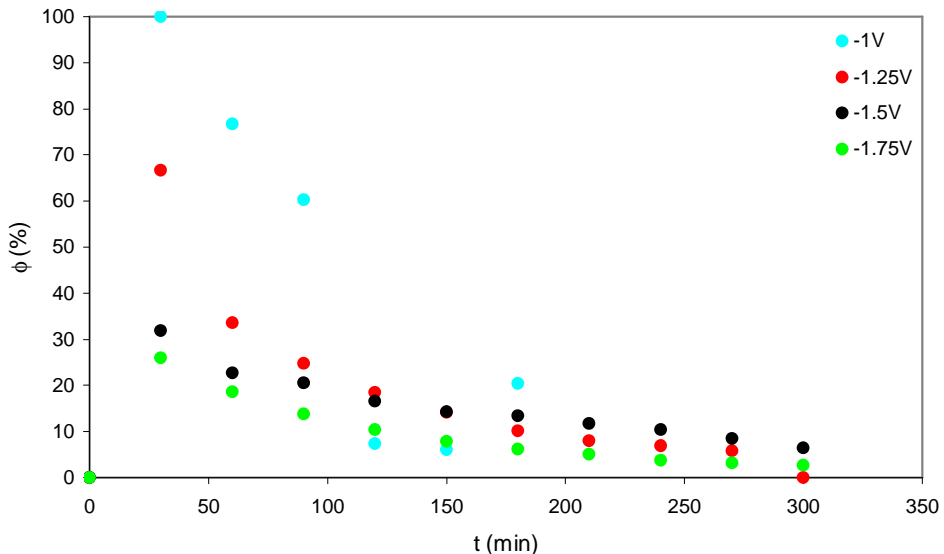


Fig. 3.26: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50.

En este caso, si se compara Fig. 3.26 con la Fig. 3.10, se puede observar que el rendimiento eléctrico es superior en la muestra real en los momentos iniciales de la electrólisis, mientras que los valores intermedios pasan a ser muy parecidos y, finalmente, en los últimos instantes de la electrólisis la muestra real pasa a tener valores más bajos que la muestra sintética. El mayor

rendimiento inicial se relaciona con la menor importancia de la reacción HER en la muestra real debido a la presencia de inhibidores de la producción de hidrógeno, junto con la menor acidez inicial de esta muestra, mientras que los valores tan bajos alcanzados durante los últimos instantes de la electrólisis se deben a la mayor importancia del fenómeno de redisolución por la presencia de hierro en la disolución, el cual supone una pérdida importante de energía al tener que volver a depositar el zinc disuelto por el ataque del cloro. Finalmente, cabe destacar que para el potencial menos catódico (-1V), inicialmente el rendimiento eléctrico presenta valores muy elevados pese a la baja conversión obtenida en esos instantes. Esto se debe a la baja intensidad obtenida con la aplicación de este potencial.

Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos para la M.R y para la muestra sintética en presencia de hierro, Fig. 3.14, se puede comprobar como prácticamente para la totalidad de la duración de la electrólisis, los valores obtenidos para la muestra sintética son menores, esto se debe a la presencia de los inhibidores de la reacción de evolución del hidrógeno en la muestra real [40].

Para el potencial menos catódico, -1V, la productividad específica (Fig. 3.27) es baja pues baja es su conversión (Fig. 3.25). Para cualquier potencial de electrodo aplicado, se observan valores iniciales de η elevados, sobretodo en el caso del potencial más catódico (-1.75V); este comportamiento se atribuye a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito. En los potenciales intermedios, se observa un lento descenso de la productividad específica con el tiempo asociado a la eliminación de los iones Zn^{+2} de la disolución. Este descenso es más acusado en el potencial más catódico debido al mayor efecto del fenómeno de redisolución del zinc. Para un valor de tiempo determinado, la productividad específica aumenta para los potenciales más catódicos, probablemente, a causa de la acción promotora de la turbulencia que supone la reacción de evolución del hidrógeno, el aumento de la rugosidad de la superficie del cátodo y la mayor velocidad de las reacciones electroquímicas, consecuencia de la mayor intensidad.

Si se compara la Fig. 3.27 con la Fig. 3.11, se puede comprobar como la productividad específica disminuye en la muestra real. Este hecho se asocia, de

nuevo, al fenómeno de redisolución del zinc que, en la muestra real debido a la presencia de hierro en la disolución, provoca una mayor velocidad de redisolución del zinc hasta el punto ya no de conseguir una deposición neta sino de perder parte del zinc depositado.

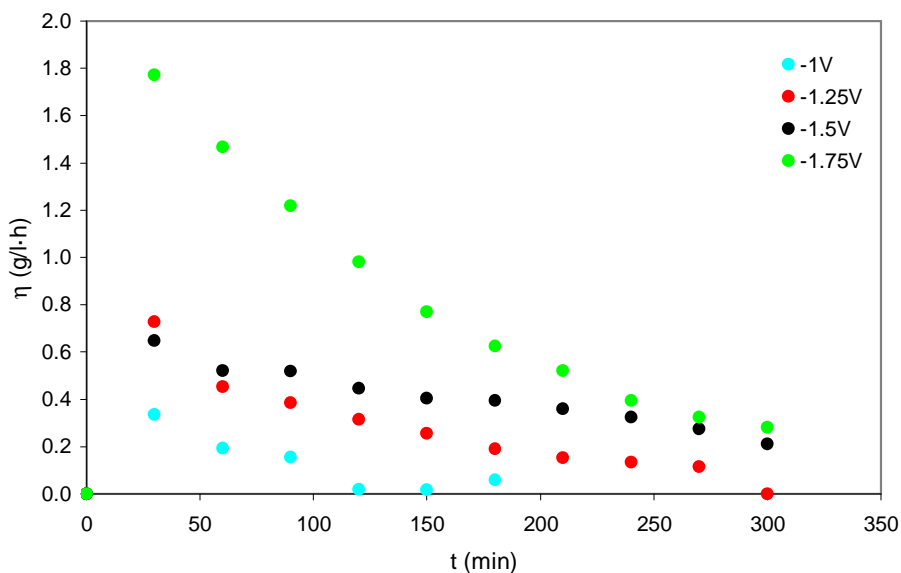


Fig. 3.27: Evolución de la productividad específica con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50.

Tal y como se observa en la Fig. 3.28, según aumenta el potencial de electrodo, en valor absoluto, para un mismo instante de tiempo, la energía específica aumenta, pues cada vez es más importante la aportación del proceso HER y del resto de posibles reacciones paralelas (como la reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} y de éste a Fe^0). Para cualquiera de los potenciales aplicados, según aumenta el tiempo de reacción aumenta la E_s ya que cada vez queda menos zinc en la disolución y se necesita una mayor cantidad de energía para reducir sobre la superficie del electrodo el zinc restante. Además, según se hace más acusado el fenómeno de redisolución de zinc, se observa un mayor aumento de E_s pues, como ya se ha comentado anteriormente, la redisolución de parte del zinc depositado supone un coste energético adicional al tener que redepositarlo.

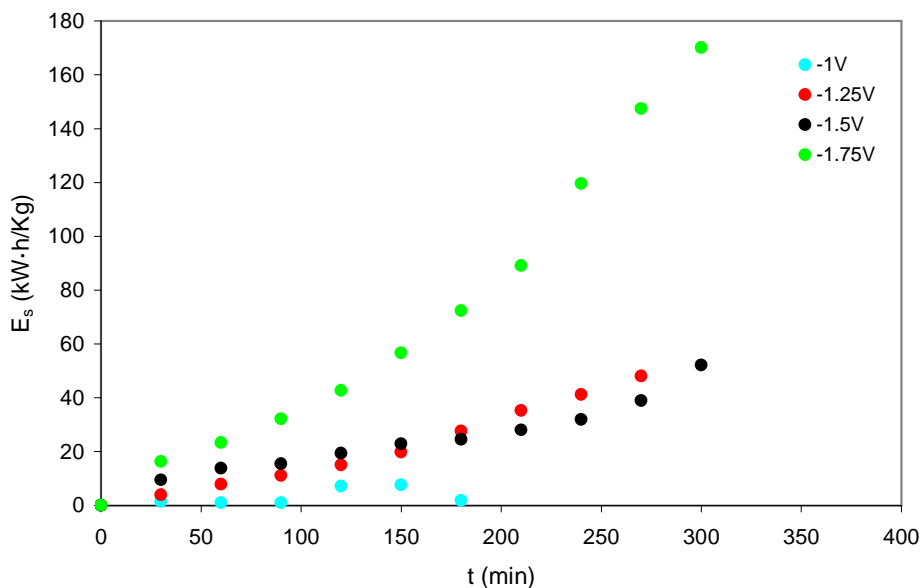


Fig. 3.28: Evolución de la energía específica con el tiempo para los diferentes potenciales de electrodo aplicados. Muestra real diluida 1:50.

Si se compara la E_s de la muestra real (Fig. 3.28) con la obtenida para la muestra sintética (Fig. 3.12) se observa como los valores obtenidos para los potenciales comunes son, para el caso de $-1.25V$ mayores en el caso de la muestra real mientras que para el caso de $-1.5V$ los mayores valores de este parámetro se obtienen en la muestra sintética. Esto se debe, en el primer caso al efecto negativo del fenómeno de redisolución del zinc que provoca un mayor consumo energético mientras que en el segundo caso la energía específica consumida es mayor en la muestra sintética pese al fenómeno de redisolución debido a la mayor acidez de la muestra que junto con la eliminación de gran parte de los iones Zn^{+2} de la disolución, hacen que la HER se imponga como la reacción mayoritaria en los últimos instantes de la electrólisis.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores de t_{100} y las figuras de mérito para este parámetro, a partir de las Ec. 3.1-3.4; y de esta manera se puede comparar el funcionamiento del reactor para los diferentes potenciales aplicados y, también, permite la comparación con los resultados obtenidos con la M.R y con la muestra sintética.

Tabla 3.3: Figuras de mérito del reactor electroquímico para la recuperación del zinc correspondientes al t_{100} para una solución real diluida a 1:50. Modo potencioestático.

E (V)	$k \cdot a_e$ (min^{-1})	t_{100} (min)	X_{Zn}	Φ (%)	η ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	E_s ($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)
-1.0*	---	----	---	---	---	---
-1.25	0.0014	113.97	0.23	20.35	0.326	13.58
-1.5	0.0032	48.21	0.182	23.37	0.552	13.26
-1.75	0.015	15.55	0.193	23.09	1.734	18.876

De la Tabla 3.3 se desprende que según se aumenta el potencial aplicado en valor absoluto, el producto $k \cdot a_e$ aumenta, pues aumenta la turbulencia en el reactor mediante la generación de hidrógeno y aumenta el área específica del electrodo por la rugosidad del zinc depositado sobre el electrodo. Un aumento del potencial aplicado provoca una disminución en el t_{100} , resultado lógico pues potenciales más catódicos proporcionan intensidades más catódicas. Respecto a las figuras de mérito, cabe destacar que los 3 potenciales más catódicos tienen alguna figura de mérito que presenta el valor óptimo. No obstante, a la hora de elegir un potencial, éste sería el de -1.75V pues proporciona la segunda mejor conversión, un rendimiento farádico muy cercano al máximo y aunque presenta la mayor energía específica, su productividad específica es muy superior a las otras.

Si se comparan los valores de las Tabla 3.1 y Tabla 3.3, se puede comprobar como la disolución sintética presenta mejores conversiones y productividades específicas mayores, puesto que esta solución no contiene hierro y el ataque del cloro sobre los depósitos de zinc no es tan acusado como en la muestra real. Por lo que respecta al rendimiento eléctrico y a la energía específica consumida, ambos parámetros presentan valores ligeramente inferiores en la muestra real. Esto puede estar asociado a las menores conversiones obtenidas junto con las menores intensidades asociadas a los potenciales aplicados en la muestra real, la combinación de ambos factores, el primero debido al efecto

* Para el valor de -1V a causa de los resultados experimentales no es posible calcular ni el producto $k \cdot a_e$ ni las figuras de mérito para el t_{100} .

negativo de la redisolución del zinc y el segundo a la menor acidez y presencia de inhibidores de la HER, permiten la obtención de estos valores.

3.4.2.2- Modo galvanostático.

En la Fig. 3.29 se representa la variación de la concentración del zinc presente en la muestra real frente al tiempo para las diferentes intensidades seleccionadas. Los valores de las intensidades aplicadas fueron seleccionados a partir de los valores de intensidad obtenidos en el modo potencioestático de operación. Para la intensidad menos catódica se produce una disminución inicial de la concentración que según avanza el tiempo de reacción permanece constante para, en los momentos finales del experimento, sufrir un ligero aumento. El siguiente valor de intensidad, -300mA , presenta un comportamiento similar, pues inicialmente disminuye la concentración de zinc para, acto seguido (minuto 90), empezar a aumentar hasta que, en los últimos momentos de la electrólisis, la concentración de zinc permanece constante.

Para el otro valor de intensidad intermedio, -450mA , se observa claramente una disminución inicial de tipo lineal que pasa a ser exponencial (minuto 120) para, en los últimos momentos de la electrólisis, observarse un aumento de la concentración de zinc. En el caso de la intensidad aplicada más catódica, -700mA , se observa la disminución inicial de tipo exponencial, pues en este caso se sobrepasa la intensidad límite desde el primer momento (al igual que sucedía con la disolución sintética, Fig. 3.15). A partir de los 180min se produce un aumento de la concentración, que continua hasta el fin de la electrólisis. Todo esto hace que el proceso diste un tanto del comportamiento esperado para un reactor electroquímico discontinuo y agitado que trabaja en modo galvanostático y se asocian al efecto que sobre el proceso provoca el ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas generado en el ánodo que, tal y como se explicó en el modo potencioestático, se ven favorecidos en presencia de hierro en la disolución. Igual que para el caso potencioestático, si se comparan los valores de concentración para el zinc de la muestra sintética, Fig. 3.15 y para la muestra sintética con hierro, Fig. 3.21, con los obtenidos de los baños agotados en dilución 1:50, se puede observar que la presencia de hierro empeora los resultados obtenidos, debido a que el hierro favorece los ataques

del cloro gas generado en el ánodo. No obstante, la mayor complejidad de los baños de decapado provoca que este ataque del cloro en la muestra real sea menor que el observado en la mezcla sintética de Zn y Fe, tal y como se ha observado en el modo potencioestático.

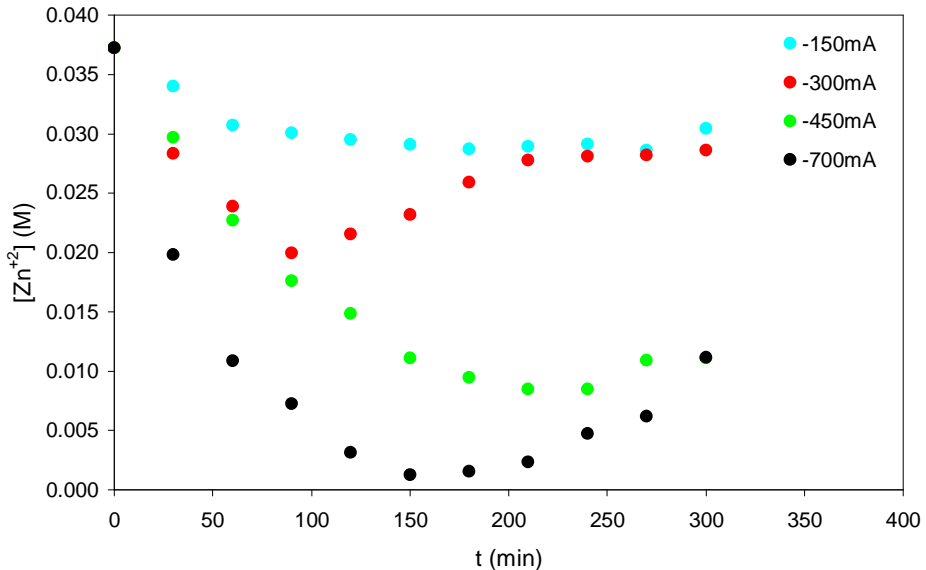


Fig. 3.29: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Muestra real en dilución 1:50.

Al igual que en el modo de operación potencioestático, en estos ensayos también se midió la concentración de hierro (Fig. 3.30) y, del mismo modo, se observó que para las intensidades menos catódicas, la concentración de hierro permanecía constante durante toda la electrólisis, mientras que para las corrientes más catódicas se produjo la co-deposición del hierro cuando la concentración de zinc en la disolución, Fig. 3.29, disminuyó a valores por debajo de la mitad del zinc inicial presente en la disolución. La co-deposición del hierro se produce antes y en mayor grado cuanto mayor es la corriente aplicada. También se observa en la Fig. 3.30, que cuando el fenómeno de redisolución del zinc se hace cada vez más patente, la concentración de hierro se mantiene prácticamente constante pues el fenómeno de redisolución del zinc provoca la inhibición de la deposición del hierro al causar un aumento de la concentración de zinc disponible en la disolución [41]. De la misma manera que en el modo

potenciostático, se observa que el pH, representado para la intensidad más catódica, de la disolución aumenta con el tiempo debido al consumo de protones y, además, se observa que el pH de la disolución ronda el valor de 2 cuando se inicia el fenómeno de la co-deposición del hierro, hecho que se relaciona con la inhibición de la deposición del hierro a valores de pH elevados.

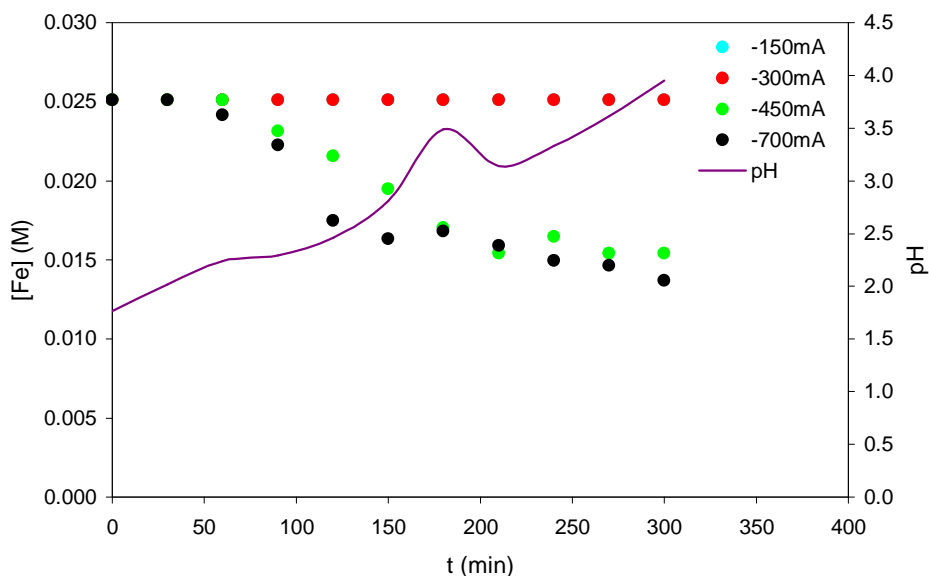


Fig. 3.30: Evolución de la concentración de hierro con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Muestra real en dilución 1:50. La evolución del pH representada corresponde con los valores obtenidos para la intensidad de -700mA.

Por lo que respecta al potencial de celda y al de electrodo, en este caso sí que se observan cambios respecto al comportamiento observado en la Fig. 3.16, pues tal y como se comprueba en la Fig. 3.31, el potencial de electrodo, E , obtenido para la corriente más catódica aumenta de forma brusca durante los primeros instantes de la electrólisis. El desplazamiento de éste parámetro hacia valores menos catódicos se relaciona con dos fenómenos, por un lado con la formación de aleaciones de zinc-hierro pues éstas aleaciones, tal y como vimos en el capítulo anterior, presentan un potencial de pico inferior al del zinc y, por otra parte, la cual está favorecida por la presencia de hierro en la disolución. Respecto al potencial de celda, U , éste presenta inicialmente el valor más elevado, marcando la resistencia del electrodo de grafito a la deposición del zinc sobre su superficie. No obstante, una vez el electrodo se va recubriendo,

éste potencial disminuye hasta alcanzar un valor mínimo a los 120min a partir del cual, debido a la eliminación de iones de la disolución, el valor del potencial de celda aumenta progresivamente.

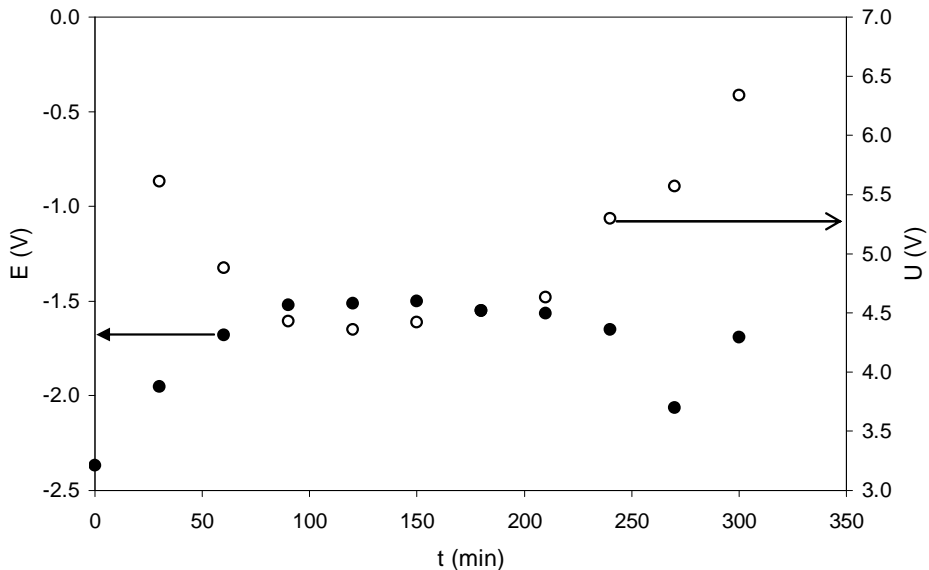


Fig. 3.31: Variación del potencial de electrodo, E, y del de celda, U en función del tiempo para $I=-700\text{mA}$. Muestra real en dilución 1:50.

La evolución de la conversión del zinc con el tiempo en función de la corriente aplicada aparece en la Fig. 3.32. Para -150mA , la conversión permanece constante una vez se alcanzan valores cercanos al 20%. Por otra parte, en el resto de intensidades aplicadas, la conversión presenta un máximo a causa del fenómeno de redisolución del zinc, el cual se observa en todas las corrientes aplicadas (a diferencia de lo que sucedía en la disolución sintética en ausencia de hierro, Fig. 3.17). Cabe destacar que los valores máximos de conversión alcanzados tanto con la muestra real como con la sintética sin hierro son similares, aunque ligeramente superiores para la muestra sintética debido a que el fenómeno de redisolución del zinc es menos acusado en ella.

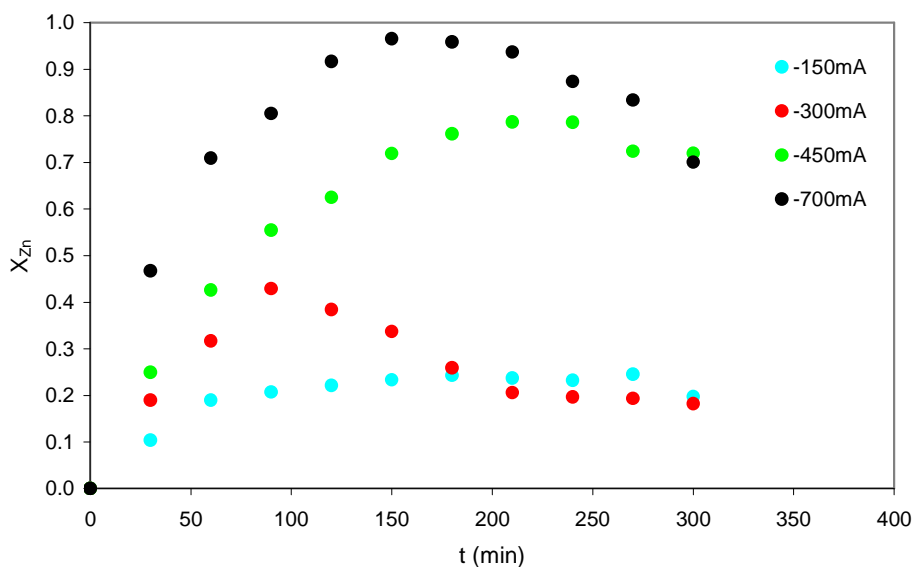


Fig. 3.32: Evolución de la conversión del zinc con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Muestra real en dilución 1:50.

Igual que en los casos anteriores, se procede a describir y explicar la evolución del resto de las figuras de mérito para las diferentes intensidades aplicadas a la muestra real. Para empezar, en la Fig. 3.33 aparece la evolución del rendimiento eléctrico frente al tiempo para cada una de las intensidades aplicadas. Para cualquiera de estas intensidades, el rendimiento eléctrico presenta valores iniciales que rondan el 25% y que van disminuyendo según la reacción de reducción del zinc deja de ser la reacción principal y las reacciones paralelas empiezan a ganar importancia. Para la intensidad menos catódica, -150mA, se observan los valores más elevados de rendimiento eléctrico como consecuencia de la poca importancia de las reacciones paralelas, HER, y del par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, etc. En este caso, debido al fenómeno de redisolución del zinc, no se observa ninguna relación aparente entre la densidad de corriente aplicada y el rendimiento eléctrico obtenido. Los valores de ϕ obtenidos tanto para la muestra real como para la muestra sintética sin hierro (Fig. 3.18) son similares aunque ligeramente inferiores para la muestra real debido a la co-deposición del hierro y al fenómeno de redisolución del zinc, y sólo varían significativamente en los instantes iniciales. Estos valores similares se deben a la presencia de inhibidores del proceso HER que junto con la menor acidez de

esta disolución disminuyen el consumo energético por parte de la reacción de evolución del hidrógeno. No obstante, si se comparan con los resultados obtenidos para la muestra sintética con hierro (Fig. 3.22), los resultados obtenidos son mejores en el caso de la muestra real, debido a la presencia de inhibidores del proceso HER y el menor efecto del fenómeno de redisolución observado.

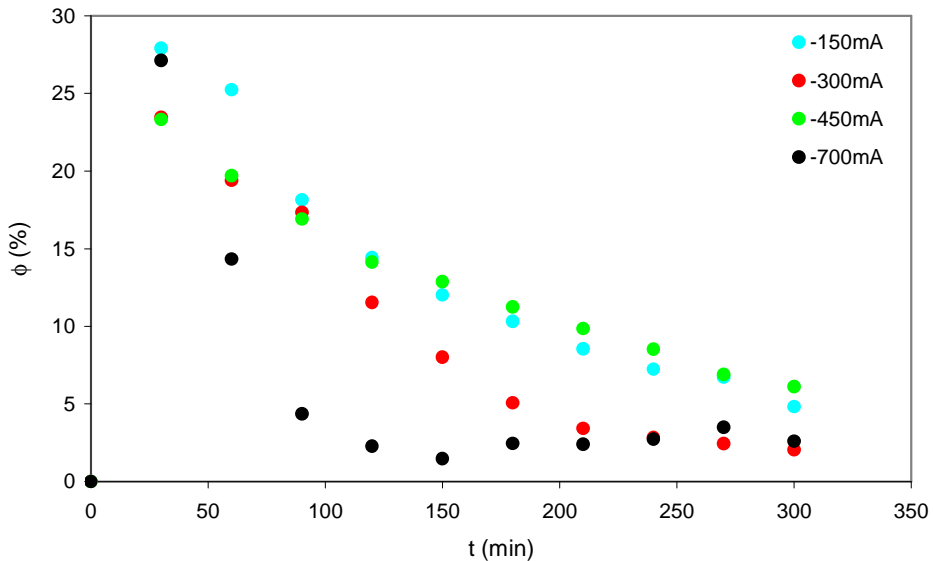


Fig. 3.33: Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Disolución real en dilución 1:50.

La variación de la productividad específica con el tiempo para las diferentes intensidades de operación aparece reflejada en la Fig. 3.34. Inicialmente, η presenta los valores más elevados debido a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito y la consecuente disminución de la resistencia del mismo. Más tarde, este parámetro disminuye como consecuencia de la menor cantidad de zinc presente en la disolución, al principio, y debido al fenómeno de redisolución del zinc, después. Para, prácticamente, cualquier instante de tiempo, según aumenta la corriente aplicada, aumenta la productividad específica ya que una mayor intensidad aplicada proporciona una mayor velocidad neta de reacción que se traduce en una mayor turbulencia (pues

aumentará la velocidad de reacción del proceso HER) y en una mayor rugosidad de la superficie (según se genera el depósito).

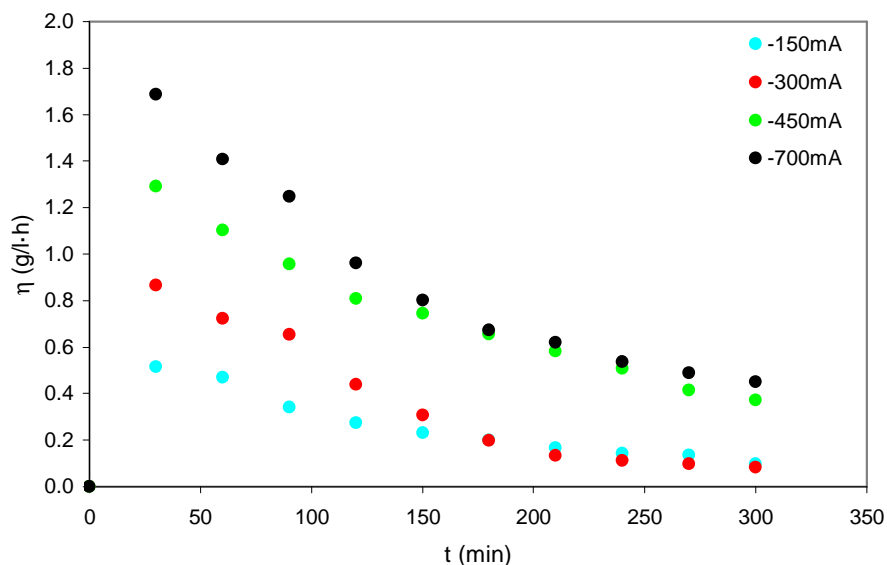


Fig. 3.34: Evolución de la productividad específica con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Muestra real en dilución 1:50.

Si se comparan estos valores con los de la muestra sintética, Fig. 3.19, se puede comprobar que, en ningún momento, los valores obtenidos de los ensayos con la muestra real superan a los correspondientes valores obtenidos de la muestra sintética. Se puede corroborar, por lo tanto, el efecto negativo de la presencia de hierro en la disolución.

En la Fig. 3.35 se puede observar la evolución de la energía específica frente al tiempo para cada una de las intensidades aplicadas. Para cualquiera de estas intensidades, E_s aumenta de forma más acusada durante los últimos instantes de la electrólisis debido a la pérdida de energía que supone la redisolución de los depósitos de zinc y a las reacciones parásitas de reducción. Asimismo, debido a este fenómeno, los resultados obtenidos para -300mA no siguen la tendencia observada para las demás intensidades aplicadas, esta es, que la E_s aumenta con la intensidad aplicada debido a la mayor importancia de las reacciones secundarias.

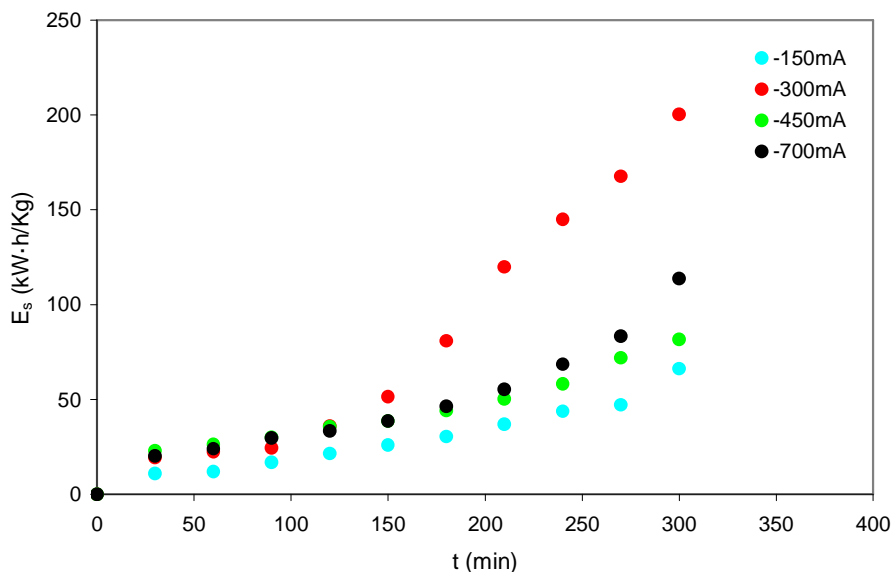


Fig. 3.35: Evolución de la energía específica con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. Muestra real en dilución 1:50.

Si se comparan estos resultados con los de la muestra sintética, Fig. 3.20, se puede ver que los valores de la energía específica para cualquier intensidad son superiores en la muestra real que en la sintética y, cabe destacar que esta diferencia crece con el tiempo. Esto se debe a la pérdida energética que supone el fenómeno de redisolución del zinc, mucho más acusado en presencia de hierro en la disolución, junto con el consumo energético del par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, su co-deposición con el zinc y la HER.

Para poder comparar el funcionamiento del reactor en todos los modos de operación y con todas las disoluciones es necesario determinar las figuras de mérito para el t_{100} (Ec. 3.18) mediante la aplicación de las Ec. 3.1-Ec. 3.4. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Figuras de mérito del reactor electroquímico para la recuperación de zinc correspondientes al t_{100} para una solución real diluida a 1:50. Modo galvanostático.

I (mA)	t_{100} (min)	X_{Zn}	Φ (%)	η (g·l ⁻¹ ·h ⁻¹)	E_s (kW·h·kg ⁻¹)
-150	81.33	0.195	19.04	0.3565	16.10
-300	37.5	0.221	21.86	0.8099	21.86
-450	28.29	0.235	23.33	1.293	23.114
-700	17.57	0.274	27.22	2.337	20.836

El t_{100} disminuye según aumenta la intensidad, pues es inversamente proporcional a la misma. Respecto a la intensidad óptima desde el punto de vista de éste parámetro, en este caso se observa claramente que el valor óptimo es el de -700mA, pues presenta los mejores valores para la conversión, rendimiento eléctrico y productividad específica del zinc y, aunque no presenta el valor óptimo de la energía específica, se acerca bastante a él.

Si se comparan los valores de las figuras de mérito obtenidos para el t_{100} en ambas disoluciones (Tabla 3.2 y Tabla 3.4), se observa que las figuras de mérito son mejores para la muestra sintética que para la muestra real, tal y como ya se observó en el modo potencioestático. La explicación, tal y como se ha ido comentando anteriormente, se debe al mayor fenómeno de redisolución sufrido por la muestra real, debido a la presencia de hierro, y esto repercute negativamente en la deposición del zinc.

Por último, si se comparan ambos modos de funcionamiento en el tratamiento de la muestra real (Tablas 3.3 y 3.4) se puede concluir que, a pesar de lo que indica la teoría a priori, que el modo potencioestático debe proporcionar mejores resultados pues permite la selección de las reacciones de interés, en nuestro caso concreto es el modo galvanostático de operación el que presenta los mejores resultados, mayores conversiones, rendimientos eléctricos y productividades específicas, únicamente presenta valores ligeramente más altos de la E_s . Estos resultados se asocian a la reacción de reducción del medio y al fenómeno de redisolución del zinc, ambas reacciones se dan de forma simultánea a la deposición del zinc por lo que resulta imposible evitarlas también en el modo potencioestático.

3.5- Conclusiones

- Por lo que respecta a la muestra sintética de zinc en modo potencioestático, aunque el potencial de -1.5V presenta el mayor valor de la productividad específica, el potencial óptimo según el parámetro t_{100} es el de -1.375V, puesto que presenta los mayores valores tanto para la conversión como para el rendimiento eléctrico del zinc, así como el valor mínimo de la energía específica consumida. Esto se asocia al hecho de que el valor de -1.5V ya ha pasado el potencial del pico de reducción del zinc por lo que el proceso HER vuelve a ganar importancia. Cabe destacar que durante los últimos instantes de la electrólisis bajo el potencial más catódico se observa un aumento de la concentración de zinc, el cual se asocia al ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas generado en el ánodo.
- Si a la muestra anterior se le añade hierro en la proporción presente en los baños agotados de decapado analizados, se observa una disminución importante de la cantidad de zinc depositado para el potencial más catódico de -1.5V. Esto se debe a que el hierro favorece el ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas. La presencia del hierro en la disolución no afecta tan sólo a la cantidad de zinc depositado sino que afecta negativamente, también, al rendimiento eléctrico obtenido, el cual disminuye debido al par redox Fe^{+2}/Fe^{+3} y al aumento de la importancia de la reacción HER en presencia de hierro. Finalmente, la concentración de hierro resultó invariable bajo las condiciones estudiadas. Esto se asocia a la inhibición de la deposición del hierro por el efecto conjunto de la presencia de zinc y la elevada acidez de la muestra.
- Si se trabaja con la muestra sintética en modo galvanostático, el valor óptimo según el parámetro t_{100} de las diferentes intensidades aplicadas, es el más catódico, -700mA, pues presenta los mayores valores de conversión, rendimiento eléctrico y productividad específica junto con el menor valor de la energía específica consumida. En este caso el

fenómeno de redisolución del zinc se aprecia, también, para el valor más catódico de intensidad aplicada.

- Respecto a la disolución sintética en presencia de hierro bajo el modo galvanostático de operación, las conclusiones obtenidas son las mismas que las presentadas en el modo potencioestático, es decir, la presencia de hierro afecta negativamente a la deposición del zinc presente en la disolución, pero el hierro no se co-deposita junto con el zinc.
- Si se comparan ambos modos de operación para el tratamiento de la muestra sintética de zinc, se desprende que aunque los resultados obtenidos para las cuatro figuras de mérito son muy parecidos, éstos son ligeramente mejores cuando se trabaja bajo una intensidad constante. Esto se debe a la presencia de la reacción de evolución del hidrógeno desde los primeros instantes de la electrólisis bajo cualquiera de las condiciones estudiadas, lo cual se corrobora por los bajos rendimientos eléctricos obtenidos, que provoca la pérdida de selectividad incluso en el modo potencioestático de operación.
- Respecto a la muestra real proveniente de los baños agotados de decapado en dilución 1:50, la comparación de los potenciales y de las corrientes aplicadas así como la comparación entre ambos modos de funcionamiento es análoga a la presentada para la muestra sintética. De esta forma, desde el punto de vista del t_{100} los valores de potencial y de intensidad óptimos son, respectivamente, -1.75V y -700mA.
- Para la muestra real en dilución 1:50 se observa que, al igual que sucedía en la muestra sintética, la presencia de hierro favorece el ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas generado en el ánodo, pues se da independientemente del potencial o corriente aplicada. Por lo que respecta al rendimiento eléctrico, también en la muestra real se observa una disminución de este parámetro asociado a la presencia de hierro en la disolución.
- No obstante, los resultados obtenidos para la muestra real difieren de los obtenidos para las mezclas sintéticas en el hecho de que en la

muestra real se observa el fenómeno de co-deposición del hierro junto con el zinc. Esto se asocia a la menor acidez de la muestra real junto con las altas conversiones de zinc obtenidas, pues el hierro tan sólo se co-deposita con el zinc una vez se ha superado el 50-60% de conversión del zinc y cuando el pH de la disolución no es extremadamente ácido.

- El mecanismo de co-deposición anómala observado parece estar de acuerdo con el modelo propuesto por Dahms et al. donde el paso previo a la deposición del zinc sobre el cátodo vendría dado por la formación de una capa de hidróxidos de zinc, la cual se formaría debido a aumentos locales de pH, que inhibe la deposición de hierro. Una vez el zinc se va agotando de la disolución, ésta capa se debilita hasta llegar al punto de permitir la co-deposición del hierro.

3.6- Referencias

- [1] X. Liu, X. M. Li, Q. Yang, X. Yue, T. T. Shen, W. Zheng, K. Luo, Y. H. Sun, G. M. Zeng. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 200-202: 39-51.
- [2] W. Li, T. Hua, Q. Zhou, S. Zhang, F. Li. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. *Desalination*. 2010; 264: 56-62.
- [3] E. Marañón, L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, A. Fernández-Méndez, A. Fernández-Sánchez. Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 156: 538-544.
- [4] V. Pérez-Herranz, J. L. Guiñón, and J. García-Antón, *Ingeniería Electroquímica, Servicio de Publicaciones, (ed.), València*. 1997.
- [5] T. Kekesi, T. I. Torok, G. Kabelik. Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media. *Hydrometallurgy*. 2000; 55: 213-222.
- [6] E. Heitz and G. Kreysa, *Principles of electrochemical engineering, Dechema, (ed.), Weinheim*. 1986.
- [7] F. Couret, *Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Ed. Reverté, (ed.), Barcelona*. 1992.
- [8] O. Cavatorta, U. Böhm, A. Chiappori de del Giorgio. Mass transfer in annular electrolytic cells with gas stirring. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1991; 21: 40-43.
- [9] T. Subbaiah, S. C. Das, R. P. Das. Mass transfer rates in an electrochemical cell. *Hydrometallurgy*. 1993; 33: 153-163.

- [10] T. J. Butter, L. M. Evison, I. C. Hancock, F. S. Holland, K. A. Matis, A. Philipson, A. I. Sheikh, A. I. Zouboulis. The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. *Water Research*. 1998; 32: 400-406.
- [11] V. D. Stanković, S. Stanković. An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1991; 21: 124-129.
- [12] Y. G. Hwang, H. S. Chun. Enhancement of mass transfer in the fluidized bed electrode reactors. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1999; 16: 843-847.
- [13] D. A. Campbell, I. M. Dalrymple, J. G. Sunderland, D. Tilston. The electrochemical recovery of metals from effluent and process streams. *Resources, Conservation and Recycling*. 1994; 10: 25-33.
- [14] A. J. Chaudhary, S. O. Dando, S. M. Grimes. Removal of tin from dilute solutions. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*. 2001; 76: 47-52.
- [15] F. Coeuret and A. Storck, *Eléments de Génie Electrochimique*, Lavoisier, (ed.), Paris. 1984.
- [16] H. Douglas, A. Skoog, *Fundamentos de química analítica*, Reverte. 1997.
- [17] Daniel C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Reverte. 2007.
- [18] O. Caldwell-Ralston, *Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc*, McGraw-Hill Book Company. 1921, 124-138.
- [19] B. K. Thomas, D. J. Fray. The effect of additives on the morphology of zinc electrodeposited from a zinc chloride electrolyte at high current densities. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1981; 11: 677-683.

- [20] J. C. Bazan, J. M. Bisang. Electrochemical removal of tin from dilute aqueous sulfate solutions using a rotating cylinder electrode of expanded metal. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004; 34: 501-506.
- [21] R. D. Armstrong, M. Todd, J. W. Atkinson, K. Scott. Selective electrodeposition of metals from simulated waste solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996; 26: 379-384.
- [22] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J. L. Guíñón. Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers: Potentiostatic operation. *Separation and Purification Technology*. 2005; 45: 183-191.
- [23] K. Saber, C. C. Koch, P. S. Fedkiw. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Materials Science and Engineering*. 2003; 341: 174-181.
- [24] L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, D. Gaga. Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*. 1996; 43: 345-354.
- [25] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón, J. L. Guíñón. Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers: Galvanostatic operation. *Separation and Purification Technology*. 2006; 51: 143-149.
- [26] T. Boiadjieva, M. Monev, A. Tomandl, H. Kronberger, G. Fafilek. Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2009; 13: 671-677.
- [27] M. F. Dahab, D. L. Montag, J. M. Parr. Pollution prevention and waste minimization at a galvanizing and electroplating facility. *Water Science and Technology*. 1994; 30: 243-250.
- [28] B. K. Thomas, D. J. Fray. Electrolysis of zinc chloride solutions at high current densities. *Complex Sulphide Ores conference*. 1980; C105-C111.

- [29] F. Simescu, H. Idrissi. Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment. *Corrosion Science*. 2009; 51: 833-840.
- [30] A. E. Saba, A. E. Elsherief. Continuous electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*. 2000; 54: 91-106.
- [31] P. Gu, R. Pascual, M. Shirkhazadeh, S. Saimoto, J. D. Scott. The influence of Al substrate intermetallic precipitates on zinc electrodeposition. *Hydrometallurgy*. 1995; 37: 267-281.
- [32] E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001; 505: 54-61.
- [33] J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling baths coming from the hot dip galvanizing industry. Potentiostatic operation. *Separation and Purification Technology*. 2011; 81: 200-207.
- [34] J. A. Carrera, E. Bringas, M. F. S. Román, I. Ortiz. Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents. *Journal of Membrane Science*. 2009; 326: 672-680.
- [35] G. Roventi, R. Fratesi, R. A. Della Guardia, G. Barucca. Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999; 30: 173-179.
- [36] Z. Zhang, W. H. Leng, H. B. Shao, J. Q. Zhang, J. M. Wang, C. N. Cao. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001; 516: 127-130.
- [37] E. Gómez, E. Vallés. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997; 421: 157-163.

- [38] H. Dahms, I. M. Croll. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *Journal of Electrochemical Society*. 1965; 112: 771-775.
- [39] J. D. Jensen, D. R. Gabe, G. D. Wilcox. The practical realisation of zinc-iron CMA coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1998; 105: 240-250.
- [40] Fosfamet. Proceso De Decapado De Metales.
<http://www.fosfamet.cl/index.php>
- [41] P. Díaz-Arista, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. J. Fabri Miranda. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*. 2002; 47: 4091-4100.

4- Estudio del Reactor electroquímico de Membranas

4.1- Introducción

De los resultados obtenidos en el capítulo anterior se puede concluir que el fenómeno de redisolución del zinc está presente, en ausencia de hierro, para los potenciales e intensidades más catódicos, en los cuales se detecta un ligero aumento de la concentración de zinc en los últimos instantes de la electrólisis debido al ataque por parte del cloro gas disuelto a los depósitos de zinc formados, que provoca su oxidación parcial. No obstante, la presencia de hierro en la disolución favorece este fenómeno [1, 2], que ya no se observa tan sólo en los valores más catódicos de potencial o intensidad aplicados sino que se hace patente para todas las condiciones estudiadas. Se hace, por lo tanto, necesaria la separación del ánodo y el cátodo por medio de membranas que impidan la presencia de cloro gas en las proximidades del cátodo [1].

En este contexto, con el fin de evitar la redisolución del zinc, en el presente capítulo se procede al estudio del comportamiento de un reactor electroquímico de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio iónico como el que aparece en la Fig. 4.1. En este reactor se decidió el uso de dos membranas distintas de intercambio iónico que dieron lugar al uso de dos configuraciones de reactor diferentes, tal y como se puede apreciar en la figura. Por una parte, se ha usado una membrana de intercambio aniónica (MIA) para separar ambos compartimentos. En el compartimento catódico se situará la disolución a tratar y en la cámara anódica se llenará con una disolución de HCl. Ésta membrana actuará prácticamente como un diafragma, cuyo objetivo es únicamente impedir la presencia de cloro gas soluble en las cercanías del cátodo ya que tan sólo permitirá el paso de aniones, cloruros principalmente. No obstante, pese a que con ésta configuración del reactor se espera acabar con el fenómeno de redisolución del zinc, cabe esperar que el hierro se co-deposite junto con el zinc cuando la conversión del zinc alcance valores por encima del 50%-60% tal y como se observó en el capítulo anterior al tratar la muestra real en dilución 1:50.

Con el objetivo de tratar de evitar la co-deposición del hierro, se cambia la membrana de intercambio aniónica por una de intercambio catiónico (MIC), NAFION-117. Con ella, se cambia el compartimento donde se alojan los baños

agotados de decapado del compartimento catódico (experiencias con la MIA) al anódico, pues se eligió la membrana NAFION-117 porque, además de actuar como un separador que evite la presencia de cloro en las proximidades del cátodo, permite el paso preferente del zinc sobre el hierro a la cámara catódica. Esto se relaciona con el hecho del que el Fe^{+2} se oxida a Fe^{+3} en el compartimento anódico y esta membrana retiene preferentemente los cationes trivalentes [3-5].

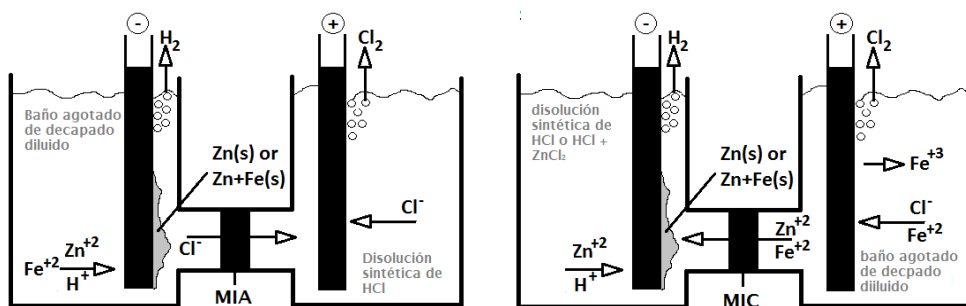


Fig. 4.1: Esquema de los reactores con membrana. *Izquierda:* Reactor de 2 compartimentos con la MIA. *Derecha:* Reactor de 2 compartimentos con la MIC.

Teniendo en cuenta la poca efectividad del modo potencioestático de operación, puesto que su selectividad en nuestro caso ha demostrado ser prácticamente nula al estar presente la reacción de evolución del hidrógeno desde los primeros instantes de la electrólisis, junto con la mayor aplicación industrial del modo galvanostático, es este último modo de operación el analizado en este tipo de reactor. Es importante destacar que en este capítulo se trabajará directamente con los baños de decapado, en diluciones cada vez más concentradas con el objetivo de acercarnos el máximo posible al tratamiento real de estos baños. Los valores de intensidad seleccionados, para las muestras provenientes de los baños agotados de decapado en dilución 1:50, han sido similares a los aplicados anteriormente con la finalidad de poder realizar una comparación del tratamiento de los baños agotados de decapado en presencia y ausencia de una membrana que actúe como barrera. Por otra parte, a la hora de tratar los baños más concentrados, en dilución 1:10, se seleccionaron intensidades más elevadas, entre -700mA y -1500mA, con el objetivo de obtener

resultados representativos sin requerir tiempos de experimentación demasiado elevados.

4.1.1-Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico son membranas sintéticas semipermeables que permiten el paso de iones con carga positiva en el caso de que sean catiónicas e iones con carga negativa en el caso de ser aniónicas [6]. La selectividad de las membranas de intercambio iónico se consigue mediante la concentración de iones fijos en un soporte que constituye el cuerpo de la membrana neutralizados con cargas móviles. La fabricación se efectúa a través de la inclusión de resinas de intercambio iónico en la matriz polimérica que conforma la estructura de la membrana. Los grupos con carga están unidos químicamente a las cadenas poliméricas, permitiendo ante una diferencia de potencial, el paso de iones de diferente carga (contra-iones) a través de la membrana. Por el contrario, las cargas fijas repelen el paso de los iones de su misma carga (co-iones). El principio de funcionamiento de las membranas catiónicas y aniónicas se puede visualizar en la Fig. 4.2.

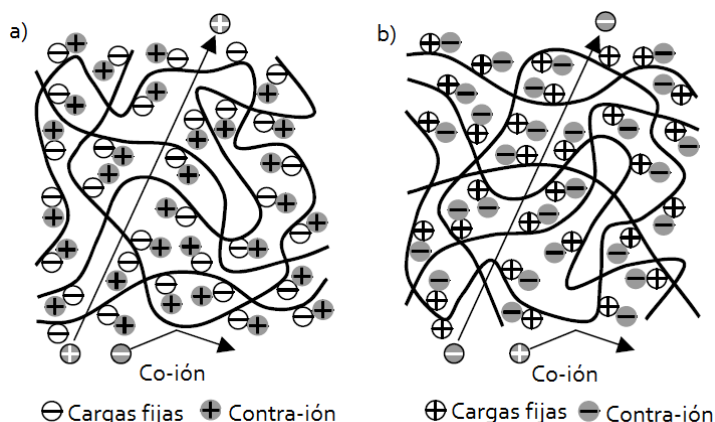


Fig. 4.2: Representación esquemática de las membranas de intercambio iónico: a) Membrana de intercambio catiónico (MIC), b) Membrana de intercambio aniónico (MIA).

El comportamiento de un reactor electroquímico con compartimentos divididos por membranas de intercambio iónico no solo permite la producción de una disolución salina y otra diluida a partir de la disolución alimento. Mediante otro tipo de configuraciones es posible la separación de iones de distinta carga de una disolución, tal como muestra el principio de la Fig. 4.3, de modo que se eliminen las impurezas catiónicas de un electrolito cuyo interés resida en el contenido de aniones e, incluso se pueden llegar a separar cationes de diferente carga basándose en la selectividad de la membrana [7, 8].

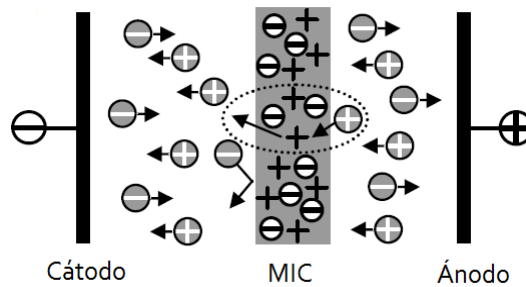


Fig. 4.3: Esquema del transporte iónico de cationes bajo un campo eléctrico a través de una membrana de intercambio catiónico (MIC).

4.2- Procedimiento experimental

El reactor de dos compartimentos separados está formado por dos cámaras de vidrio Pyrex unidas mediante el uso de 2 tornillos roscados en sus lados y con la posibilidad de emplazar una membrana entre ambos compartimentos. Se utilizó un mismo volumen, de 250 cm³, de anolito y catolito para llenar ambos compartimentos después de la unión de la celda. Las membranas usadas fueron una IONICS AR-204-SZRA-412 como membrana de intercambio aniónico, la cual conforma el reactor MIA, y una NAFION 117 como membrana de intercambio catiónico, la cual da lugar al reactor MIC. En el caso del reactor MIA, el compartimento anódico fue llenado con una disolución 0.1M de HCl, mientras que la dilución del baño real de decapado se situó en el compartimento catódico. Por otro lado, en el reactor MIC, la disolución de 0.1M en HCl, con o sin ZnCl₂ de concentración variable desde 0.02M a 0.1M, se situó

en la cámara catódica, mientras que la dilución del baño real se emplazó, en este caso, en la cámara anódica. En ambas configuraciones, los electrodos se encontraban completamente inmersos en la disolución y tanto el cátodo como el ánodo, del mismo tipo y características que los descritos en el capítulo anterior, estuvieron simétricamente separados de la superficie de la membrana. Para la preparación de todas las disoluciones sintéticas se utilizaron compuestos de pureza analítica y agua destilada.

El equipo utilizado fue el mismo que el empleado con el reactor de un único compartimento, es decir, un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT20. En este caso también se tuvo que trabajar bajo campana para evitar la inhalación del cloro generado en el compartimento anódico. En la Fig. 4.4 se puede observar una fotografía del montaje utilizado. De la misma forma, el sistema de muestreo para la determinación del zinc y del hierro presentes en la disolución y la medida de los diferentes parámetros analizados, potencial de electrodo y de celda e intensidad, es análogo al explicado anteriormente, en el punto 3.3.

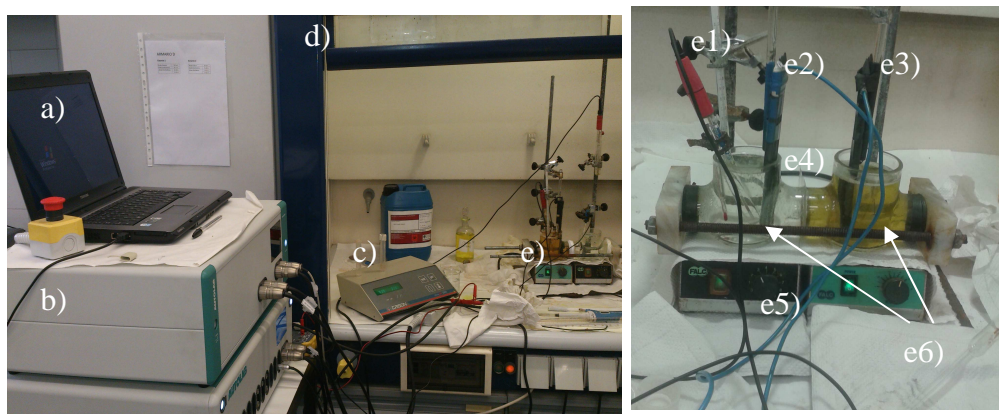


Fig. 4.4: Imagen Izquierda, montaje completo consistente en a) ordenador, b) potenciostato/galvanostato, c) pH-metro, d) campana extractora, e) reactor de dos compartimentos. Imagen Derecha, ampliación del reactor de dos compartimentos. e1) electrodo de referencia de Ag/AgCl, e2) electrodo de trabajo de grafito, e3) contraelectrodo de grafito, e4) membrana de intercambio iónico, e5) agitadores magnéticos, e6) compartimentos del reactor.

En este caso, los ensayos se realizaron en el modo galvanostático de operación, escogiendo valores de intensidad que van desde los -150mA hasta los -700mA

para los baños de decapado reales en dilución 1:50, y de -700mA a -1500mA para el factor de dilución 1:10.

4.3- Resultados y discusión

4.3.1- Reactor de membrana con la MIA

4.3.1.1-Muestra real 1:50

En la Fig. 4.5 se representa la variación de la concentración del zinc presente en la muestra real diluida a 1:50 frente al tiempo para las diferentes intensidades aplicadas en el reactor de dos compartimentos usando la MIA como separador. Para la intensidad menos catódica, -150mA, la concentración de zinc disminuye de forma lineal con el tiempo puesto que la intensidad aplicada es menor al valor de la intensidad límite durante toda la electrólisis. En el caso de las intensidades intermedias, -300 y -450 mA, la disminución de la concentración de zinc presenta un comportamiento inicial lineal hasta que, debido a la disminución de la concentración de zinc, la intensidad aplicada supera a la intensidad límite (minutos 180 y 120, respectivamente). A partir de este momento, la disminución de la concentración de zinc pasa a seguir una tendencia exponencial. Finalmente, para el caso de la intensidad aplicada más catódica, -700mA, la variación de la concentración de zinc es, desde los primeros instantes, exponencial, pues la intensidad aplicada supera a la límite desde el inicio de la electrólisis.

Para un instante de tiempo determinado, según se hace más catódica la intensidad aplicada, más rápidamente disminuye la concentración de zinc presente en la disolución pues aumenta la velocidad de reducción del zinc. Este comportamiento es característico de un reactor electroquímico discontinuo agitado que opera en modo galvanostático. Es importante destacar varios hechos, por una parte el uso de la membrana como separador parece haber evitado la llegada de cloro a las proximidades del cátodo pues no se observan fenómenos de redisolución y, por otra parte, se observa que para la intensidad menos catódica, la concentración de zinc sí disminuye mientras que en el

estudio con el reactor de un único compartimento, independientemente de la disolución estudiada, no se obtuvo una disminución significativa de la concentración de zinc para este valor de intensidad. Esta situación observada en el reactor de un único compartimento no se debía, por lo tanto, a la baja intensidad aplicada sino, probablemente, a que la velocidad con que el zinc depositado sufría el fenómeno de redisolución era similar a la velocidad de deposición del mismo desde prácticamente el inicio de la electrólisis. Además, esto puede suponer que aunque no se apreciara el fenómeno de redisolución, es decir, no se observara directamente el aumento de la concentración de zinc; éste podría estar dándose para todos los valores de potencial e intensidad aplicados, afectando negativamente a los resultados obtenidos. Este hecho también se puede relacionar con el motivo por el cual no se podía obtener el coeficiente $k \cdot a_e$ en el modo galvanostático de operación que, gracias al uso de la MIA, podrá ser calculado.

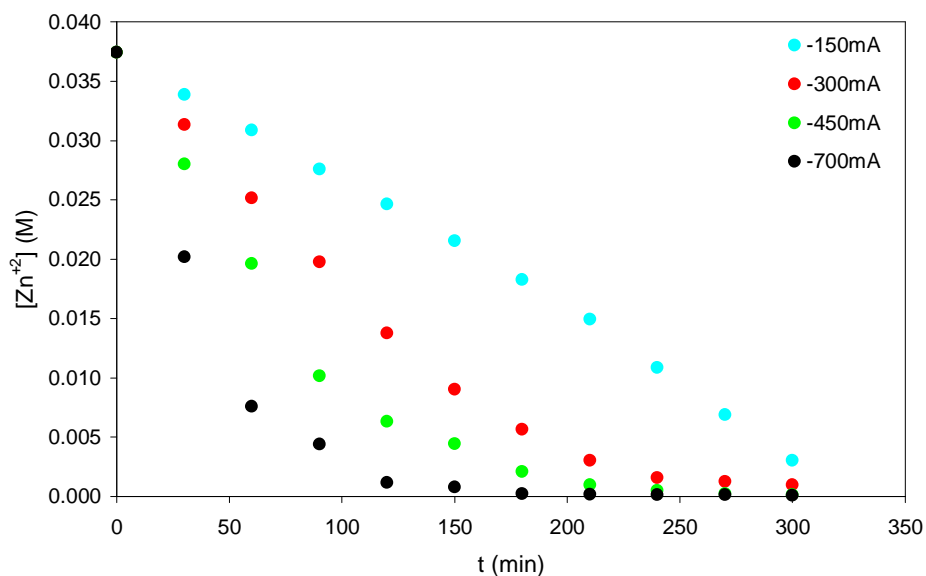


Fig. 4.5: Evolución de la concentración de zinc con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl.

Al igual que se observó para la muestra real diluida 1:50, tanto en modo potencioestático como en modo galvanostático, la co-deposición de hierro a partir de conversiones de zinc superiores al 50%, también se produce en el reactor de dos compartimentos con la MIA tal y como se puede comprobar en

la Fig. 4.6. La diferencia principal es que, debido a la ausencia de cloro en la cámara catódica en el reactor de dos compartimentos, para todas las intensidades aplicadas se consiguen conversiones de zinc superiores al 50% y, por lo tanto, el fenómeno de la co-deposición se observa en todas las condiciones bajo estudio y no tan sólo para las intensidades más catódicas. Respecto a la evolución de la concentración de hierro con el tiempo cabe destacar que según aumenta la intensidad aplicada disminuye el valor de la concentración de hierro presente en la disolución tal y como se observa en la Fig. 4.6. No obstante, se debe recordar que el hierro es un metal más noble que el zinc y, pese a ello, se deposita junto con él sólo cuando éste ha disminuido considerablemente su concentración. Esto se debe, como ya se comentó en el capítulo anterior, a que el zinc se deposita con el hierro siguiendo un fenómeno denominado co-deposición anómala [9-11]. Además, el modelo propuesto por Dahms et al. [12] propone una explicación aceptable puesto que mientras la capa de hidróxidos de zinc se mantiene estable se impide la co-deposición del hierro. No obstante, cuando la cantidad de zinc disuelto se reduce lo suficiente en relación a la concentración de hierro presente en la disolución, esta capa se vuelve inestable y permite al hierro co-depositarse junto con el zinc.

En esta figura, Fig. 4.6, también aparece representada la evolución del pH con el tiempo para la intensidad más catódica. Inicialmente, el pH permanece constante pese a la reacción de evolución del medio que, como se ha observado anteriormente, se da desde los primeros instantes de la electrólisis. Este hecho se debe a la migración de los protones a través de la membrana de intercambio aniónico desde la cámara anódica, donde además de presentar una elevada acidez inicial se pueden llegar a formar protones debido a la reacción de oxidación del medio. Las membranas de intercambio aniónico son intercambiadores de iones formadas por polímeros que se inflan debido a la absorción de agua, lo cual las transforma en conductoras de protones [13-15]. A partir de los 90 minutos, aproximadamente, se observa un aumento del pH por encima de 2 que coincide con el momento en el que se aprecia la co-deposición del hierro, este hecho ya se observó en el capítulo anterior y se relacionó con la inhibición de la deposición del hierro observada en las voltametrías cíclicas para pHs ácidos. Posteriormente se observa un aumento gradual del pH de la disolución asociado con la mayor importancia de la reacción de evolución del

hidrógeno debido a la eliminación tanto del zinc como del hierro presentes en la disolución.

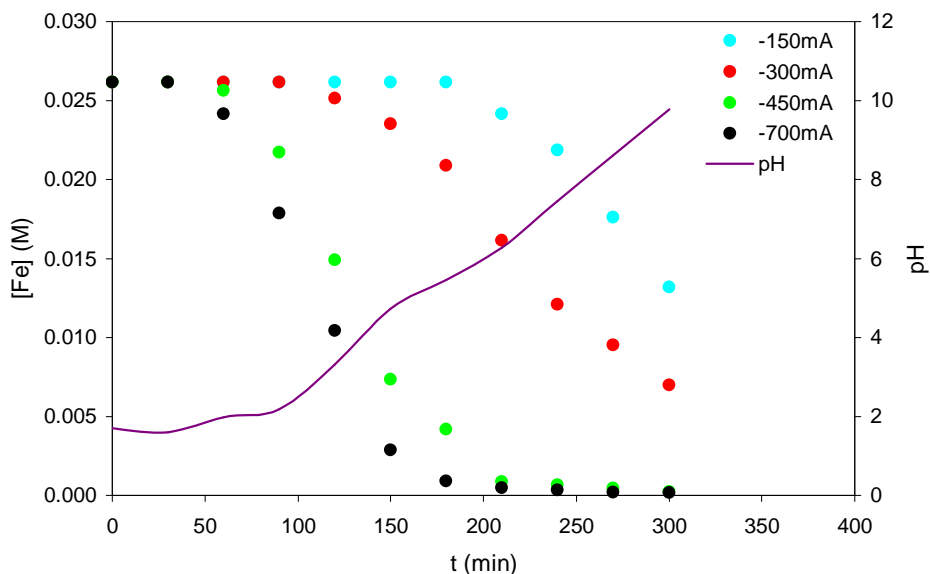


Fig. 4.6: Evolución de la concentración de hierro y del pH con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. $[Cátodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:50; $[Ánodo]_0 = 0.1M \text{ HCl}$.

Como el modo de trabajo galvanostático se corresponde con la imposición de una velocidad de reacción global, el potencial de electrodo (E) y el de celda (U) cambian con el tiempo tal y como se observa en la Fig. 4.7 para las intensidades aplicadas de -300mA y -700mA. Para ambos valores de intensidad, como consecuencia de la activación del electrodo y la disminución del sobrevoltaje del mismo debido a la deposición de zinc sobre éste, el potencial de celda decrece, inicialmente, hasta un valor mínimo. Entonces, el potencial de celda aumenta considerablemente como consecuencia de la disminución de la conductividad del electrolito provocada por la disminución de las concentraciones de zinc y hierro junto con la reacción de reducción del medio y la evolución del cloro gas. Si se comparan los potenciales de celda obtenidos en presencia y en ausencia de la membrana de intercambio aniónico, Figs. 4.7 y 3.31, se puede comprobar como, desde los inicios de la electrólisis el reactor de membrana presenta valores más elevados de U. Esta diferencia se debe a la

caída ohmica producida por la presencia de la membrana y a la mayor distancia existente entre los electrodos debido a la configuración del reactor.

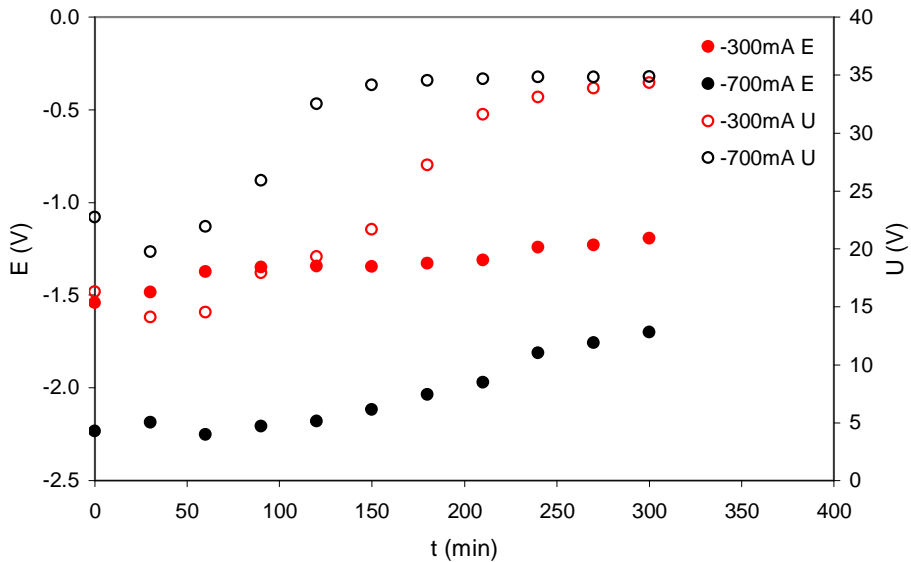


Fig. 4.7: Evolución de los potenciales de celda y electrodo con el tiempo para las intensidades aplicadas de -300 y -700 mA. [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCL.

En relación con el potencial de electrodo (E), éste presenta, inicialmente y para ambas intensidades aplicadas, unos valores muy catódicos debido a que la resistencia del electrodo a la electrodeposición del zinc es muy elevada. Según el electrodo de grafito se recubre con los depósitos de zinc, su resistencia disminuye y, en consecuencia, E va tomando valores cada vez menos catódicos. Además, según se elimina el zinc de la disolución, comienza la co-deposición de hierro tal y como se desprende de la Fig. 4.6. Este hecho también se ve reflejado en la Fig. 4.7 con la variación de E hacia potenciales menos catódicos, tal y como corresponde a la deposición de las aleaciones de zinc y hierro. Cuando el zinc ha sido prácticamente eliminado de la disolución, el potencial de electrodo continúa desplazándose hacia valores menos catódicos puesto que se corresponde con el E necesario para la deposición de hierro en disoluciones ricas en este elemento. La evolución del potencial de electrodo observada en la

Fig. 4.7 es, por lo tanto, consistente con la teoría de la co-deposición anómala [9].

La Fig. 4.8 muestra el efecto de la intensidad aplicada sobre la conversión del zinc en el reactor en presencia de la MIA separando los compartimentos catódico y anódico. Para -150mA de la conversión del zinc aumenta de forma lineal con el tiempo mientras que, para las intensidades intermedias, el aumento de la conversión empieza siendo lineal hasta que la disminución de la concentración de zinc consigue que la intensidad aplicada sea superior a la límite, lo que provoca el cambio de tendencia de la conversión de zinc con el tiempo de tipo lineal a exponencial. Finalmente, para la intensidad más catódica, este aumento es, desde los primeros momentos de la electrólisis, exponencial, puesto que se supera la intensidad límite desde el primer momento. Igual que en el reactor sin membrana estudiado anteriormente, un aumento de la intensidad supone un aumento de la conversión obtenida.

Una vez eliminado el efecto negativo del fenómeno de redisolución del zinc, se pueden obtener, de nuevo, los valores del coeficiente $k \cdot a_e$ como la pendiente de la recta que aparece a partir de la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo y de la aplicación de la ecuación 3.10. Una vez calculado este parámetro para todas las intensidades aplicadas, se introduce éste parámetro en la Ec. 3.10 y se obtiene el valor de la conversión para tiempos en los que la $i > i_L$ (para los valores de tiempo donde no se cumple esta desigualdad, se utiliza la ec. 3.12) que se representa en la Fig. 4.8 para cada valor de intensidad como una línea continua. Como se puede observar, los ajustes al modelo teórico se acoplan muy bien a los datos experimentales. Cabe destacar que para la intensidad menos catódica, -150mA , al no superarse la intensidad límite tan sólo se ha podido comparar la relación existente entre la conversión y el tiempo según la ley de Faraday (ec. 3.12) y los valores obtenidos para la electrólisis a -150mA , figura incluida dentro de la Fig. 4.8. Teniendo en cuenta que si el 100% de la energía aportada durante esta electrólisis se gastara en la deposición de zinc, las conversiones obtenidas serían las que siguen la ley de Faraday, por lo tanto, una relación entre las pendientes de ambas rectas nos indicará qué porcentaje de la energía aplicada se utiliza, realmente, en la deposición del zinc. Esta relación da un resultado de $3/5$, es decir, que el 60% de la energía aplicada durante la electrólisis se consume en el proceso de deposición del zinc,

mientras que el resto es consumida en las reacciones secundarias, incluso cuando la intensidad aplicada es inferior a la límite. Finalmente, el parámetro $k \cdot a_e$ ha sido determinado para el resto de intensidades aplicadas y sus respectivos valores aparecen en la Tabla 4.1.

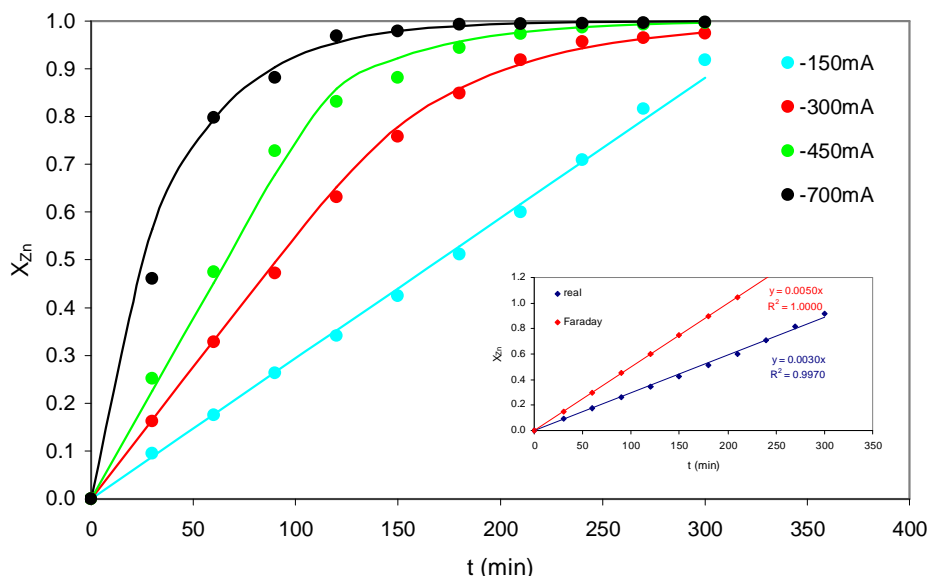


Fig. 4.8: Evolución de la conversión de zinc con el tiempo para todas las intensidades aplicadas (Los puntos muestran los valores reales y las líneas continuas los valores teóricos). $[Cátodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:50; $[Ánodo]_0 = 0.1M$ HCl. Fig. Interior: Comparación de la conversión real y la teórica según la ley de Faraday para la intensidad aplicada de -150mA.

Si se comparan los valores de conversión obtenidos en presencia y en ausencia de la membrana de intercambio aniónico, Fig. 4.8 y Fig. 3.32 respectivamente, se comprueba que la presencia de la membrana permite la deposición de una mayor cantidad de zinc debido a que la membrana impide que el cloro gas soluble generado en el ánodo llegue hasta las cercanías del cátodo, pues los valores de conversión obtenidos en el reactor de membrana son superiores a los obtenidos en el reactor de un único compartimento, pese a presentar el reactor de membranas un volumen 2.5 veces superior.

Tal y como se observa en la Fig. 4.9, el rendimiento eléctrico disminuye con el aumento de la intensidad aplicada debido a la mayor importancia de la

reacciones secundarias. Como bajo estas condiciones experimentales la reacción de evolución de hidrógeno se encuentra presente desde los primeros instantes de la electrólisis, ϕ nunca alcanza un valor del 100% aunque presenta valores considerablemente elevados para las intensidades menos catódicas. Es destacable que el rendimiento eléctrico para la intensidad menos catódica, -150mA, se mantiene aproximadamente constante y ronda el 55-60%, lo cual coincide con la relación obtenida entre la pendiente que siguen los valores de conversión reales y la obtenida siguiendo la ley de Faraday; este es un comportamiento típico de una intensidad donde no se supera el valor de la intensidad límite [16]. Para un determinado valor de intensidad aplicada en la que sí se supera la intensidad límite, el rendimiento presenta valores inicialmente elevados y constantes hasta que la intensidad aplicada supera a la límite, momento a partir del cual disminuyen de forma exponencial según el zinc es eliminado de la disolución y las reacciones secundarias, como el proceso HER o la co-deposición del hierro, ganan importancia.

Si se comparan los valores obtenidos para el reactor de membrana de intercambio aniónico con aquellos obtenidos en el reactor sin membrana para esta misma disolución, Figs. 4.9 y 3.33 respectivamente, se observa que la presencia de la membrana permite, desde los primeros instantes de la electrólisis, el uso de una mayor parte de la intensidad total aplicada en el proceso de electrodeposición del zinc. Pese a que en presencia de la MIA se ha observado el fenómeno de la co-deposición del hierro, ésta no afecta de forma tan negativa como lo hace el fenómeno de redisolución del zinc, pues en presencia de la MIA se consiguen rendimientos que son, aproximadamente, el doble de los obtenidos en el reactor no dividido.

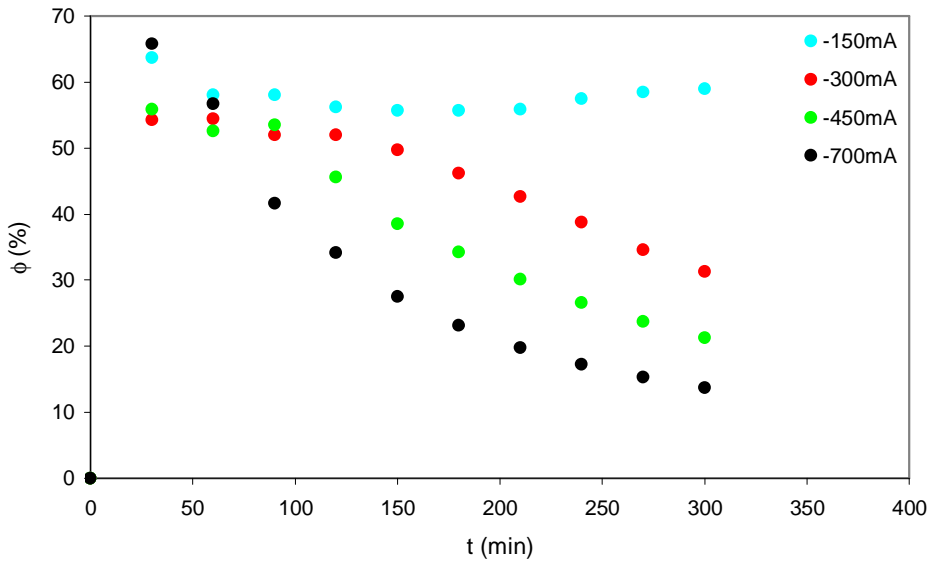


Fig. 4.9: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para todas las intensidades aplicadas. [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl.

La Fig. 4.10 muestra la variación de la productividad específica del zinc con el tiempo para las diferentes intensidades aplicadas. En general, este parámetro presenta valores iniciales elevados que se atribuyen a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito el cual provoca una disminución en la resistencia del electrodo a la deposición del zinc. Estos valores se mantienen relativamente constantes mientras la intensidad aplicada no supera a la límite, ya que la cantidad de zinc depositada es la misma para cada intervalo de tiempo. Una vez se alcanza la intensidad límite se produce una disminución acusada de la productividad específica con el tiempo. Esta disminución, que resulta mayor según se aumenta la intensidad aplicada, se relaciona con la eliminación del zinc de la disolución y conlleva la obtención de valores similares de η para las diferentes intensidades aplicadas durante los últimos instantes de la electrólisis. Para un instante cualquiera de tiempo, exceptuando los ya comentados instantes finales de la electrólisis, según aumenta la intensidad aplicada, aumenta la productividad específica ya que una mayor intensidad aplicada proporciona una mayor velocidad neta de reacción, lo cual implica una mayor turbulencia y una mayor rugosidad de la superficie del depósito

generado. Como la intensidad más catódica, -700mA , es superior a la intensidad límite desde el inicio de la electrólisis, se observa un descenso continuo de la productividad específica con el tiempo.

Si se comparan las productividades específicas obtenidas para la muestra real en los dos reactores electroquímicos estudiados, Figs. 4.10 y 3.34 respectivamente, se puede observar que aunque inicialmente ambos reactores presentan valores de productividad muy similares, ésta disminuye de una forma mucho más acusada en ausencia de la membrana debido al fenómeno de redisolución del zinc provocado por los ataques del cloro gas sobre los depósitos de zinc que se forman en la superficie del cátodo.

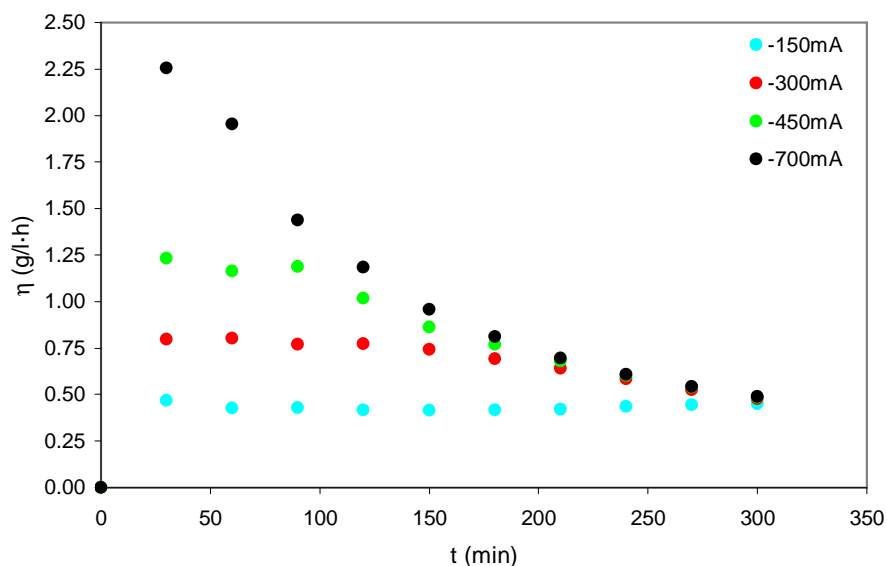


Fig. 4.10: Evolución de la productividad específica del zinc con el tiempo para todas las intensidades aplicadas. [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl.

El efecto de la intensidad aplicada sobre la evolución del consumo específico de energía con el tiempo se muestra en la Fig. 4.11. El aumento de E_s con la intensidad aplicada puede atribuirse a la disminución en el rendimiento eléctrico por la mayor importancia de la reacción de evolución del hidrógeno y de la co-deposición del hierro. Para las intensidades aplicadas comprendidas entre -150mA y -450mA , mientras la intensidad aplicada es inferior a la límite, E_s se mantiene prácticamente constante en unos valores relativamente bajos,

aunque mayores según aumenta la intensidad aplicada; hasta que se llega al momento en el cual la intensidad aplicada supera a la límite, lo cual provoca una mayor importancia del proceso HER y, consecuentemente, la energía consumida aumenta. Como -700mA presenta una intensidad superior a la intensidad límite desde el principio de la electrólisis, en este caso, se observa un aumento continuo de la energía consumida con el tiempo.

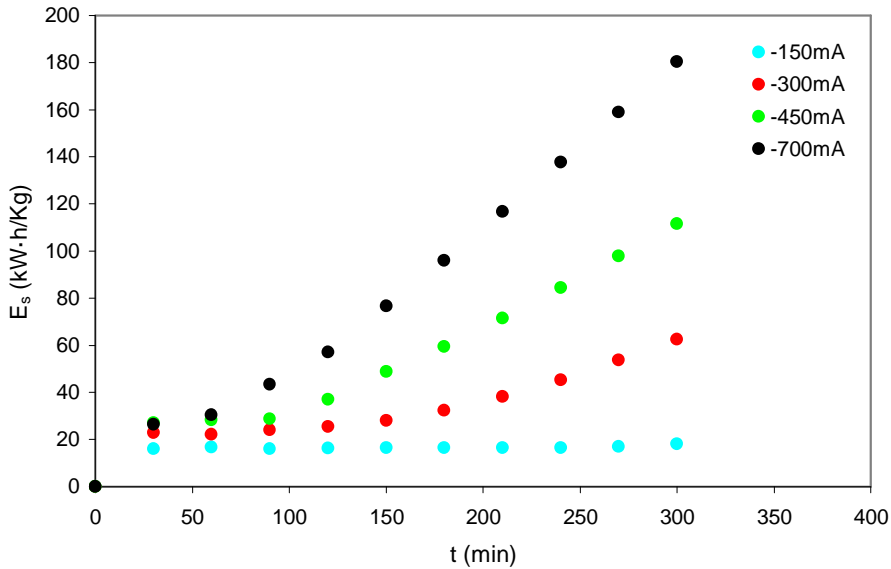


Fig. 4.11: Evolución de la energía específica consumida del zinc con el tiempo para todas las intensidades aplicadas. [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCL.

Si se comparan los valores de E_s obtenidos para la muestra real en dilución 1:50 en ambos reactores (Figs. 4.11 y 3.35), se puede concluir que la presencia de la membrana es beneficiosa ya que los valores de E_s obtenidos son similares a pesar que el potencial de celda aumenta en presencia de la membrana. Esto se debe a las mayores conversiones obtenidas en presencia de la membrana. No obstante, los valores obtenidos para la intensidad más catódica en presencia de la membrana, Fig. 4.11, son mayores a los que presenta en ausencia de la misma, Fig. 3.35. Esto se debe a que es en el reactor de membrana donde se llega a un agotamiento real de la disolución, el cual provoca los aumentos cada vez más acusados de la energía necesaria para la deposición del zinc, mientras

que en el reactor de un solo compartimento, el fenómeno de redisolución del zinc impide que se llegue a agotar la cantidad de zinc presente en la disolución. También cabe destacar que es en presencia de la membrana cuando los resultados obtenidos siguen la tendencia creciente de E_s con la intensidad aplicada, mientras que en su ausencia, los valores de -300mA alcanzan valores superiores a los obtenidos, en el reactor de compartimentos separados, para la intensidad de -700mA . Este hecho se relaciona con el fenómeno de redisolución del zinc, el cual provoca un consumo de energía extra.

Una vez descrita la variación con el tiempo de cada una de las figuras de mérito en función de la intensidad aplicada, se pasa al cálculo de las figuras de mérito para el t_{100} (el cual se determina para el modo galvanostático a partir de la Ec. 3.18), que se presenta en la Tabla 4.1. Además, en esta tabla se adjunta, también, el valor calculado del parámetro $k \cdot a_e$ en función de la intensidad aplicada. Destacar que éste parámetro tan sólo se puede determinar cuando se sobrepasa la intensidad límite, por lo que se determinará para las intensidades estudiadas superiores a -150mA .

Tabla 4.1: Figuras de mérito del reactor electroquímico para la recuperación de zinc correspondientes al t_{100} y parámetro $k \cdot a_e$ para el reactor con la MIA. Modo galvanostático. $[\text{Cátodo}]_0 =$ Muestra real en dilución 1:50; $[\text{Ánodo}]_0 = 0.1\text{M HCl}$.

$I \text{ (mA)}$	$k \cdot a_e \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{100} \text{ (min)}$	X_{Zn}	$\Phi \text{ (\%)}$	$\eta \text{ (g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$	$E_s \text{ (kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
-150	--	178	50.6	55.73	0.42	16.50
-300	0.0150	97	51.1	52.03	0.77	24.44
-450	0.0198	71	56.9	53.03	1.17	28.57
-700	0.0251	46	64.6	59.32	2.04	29.42

El t_{100} disminuye según aumenta la intensidad, pues es inversamente proporcional a la misma. Respecto a la intensidad óptima desde el punto de vista de éste parámetro, en este caso se observa claramente que el valor óptimo de intensidad es -700mA , pues presenta los valores óptimos para la conversión, rendimiento eléctrico y productividad específica del zinc y, aunque presenta el mayor valor de energía específica consumida, éste no es muy diferente de los valores obtenidos para las intensidades intermedias y, además, el resto de parámetros compensan con creces este hecho.

Si se comparan los valores de las figuras de mérito obtenidos para el t_{100} en ambos reactores (Tabla 3.4 y Tabla 4.1), se observa primero, que los t_{100} son aproximadamente 2.5 veces mayores en el estudio con el reactor de membrana, puesto que este reactor posee 2.5 veces más volumen que el reactor de un solo compartimento, Ec. 3.19. De la comparación de ambas tablas se observa que el uso de la MIA permite la obtención de mayores conversiones, lo cual se relaciona con la ausencia de cloro en las proximidades del cátodo para el reactor de membrana. Asimismo, se observan también valores mayores en el rendimiento eléctrico obtenido en presencia de la MIA, puesto que se consigue evitar el consumo energético relacionado con el fenómeno de redisolución del zinc. Los otros dos parámetros, η y E_s , presentan valores similares tanto en presencia como en ausencia de la MIA, probablemente por el hecho de que los t_{100} obtenidos para el reactor de un único compartimento son bajos y los resultados obtenidos para estos parámetros todavía no se ven muy afectados por el fenómeno de redisolución del zinc. En el caso de la energía específica consumida cabe añadir, además, el aumento de éste parámetro asociado a la caída óhmica de la membrana.

Por último, según se aumenta la intensidad aplicada, el producto $k \cdot a_e$ aumenta, pues aumenta la turbulencia del reactor debido a la reacción de evolución del hidrógeno y aumenta el área específica del electrodo por la rugosidad del zinc depositado sobre el electrodo. Si se compara este valor con los obtenidos para los diferentes potenciales (puesto que en el modo galvanostático su cálculo se veía complicado por el efecto negativo de la redisolución del zinc), tabla 3.3, se puede comprobar cómo el hecho de evitar el fenómeno de redisolución del zinc aumenta, también, este parámetro pues presenta valores mucho más altos en presencia de la membrana (llegando a más de un orden de magnitud en algunos casos).

4.3.2- Reactor de Membrana con la MIC

4.3.2.1- Muestra real 1:50

Tal y como se desprende del punto anterior, la MIA evita completamente el fenómeno de redisolución del zinc por parte del cloro generado en el ánodo. No obstante, los depósitos de zinc obtenidos, contendrán hierro por lo que el zinc no podría ser directamente reutilizado en el proceso de galvanizado y se requeriría de un proceso posterior de eliminación del hierro, con el consecuente aumento de coste del tratamiento. Con el objetivo de evitar la presencia de hierro en los depósitos de zinc obtenidos, se procede al estudio de una membrana de intercambio catiónico, NAFION-117. En estos experimentos, tal y como se comentó en el punto 4.2, se cambia la configuración del reactor y se introduce el baño de decapado diluido en la cámara anódica. Con ello se pretende minimizar la cantidad de hierro en el compartimento catódico, el cual se oxidará a Fe^{+3} en la cámara anódica. Así, el hierro presente en las proximidades del cátodo disminuirá considerablemente ya que el paso del zinc a través de la MIC se verá favorecido por la contrastada capacidad de ésta membrana para retener a los iones trivalentes [3-5].

En este punto se procederá a la comparación de los resultados obtenidos a las intensidades de trabajo de -450 y -700 mA para los casos del reactor de un único compartimento (RUC) y el reactor de dos compartimentos con las dos membranas utilizadas hasta el momento (MIA y MIC-1, para la membrana anódica y catódica respectivamente). Se han escogido las dos intensidades más catódicas para la comparación de los resultados puesto que son las que proporcionan los que mejores resultados con la MIA, Tabla 4.1.

La Fig. 4.12 representa la variación de la conversión del zinc para los dos reactores electroquímicos usados y para ambas membranas estudiadas en las dos intensidades aplicadas cuando se tratan los baños agotados de decapado en dilución 1:50. En todos los casos se observa el aumento de la conversión con la intensidad aplicada. El reactor de membranas en presencia de la MIA muestra los mejores resultados, respecto al RUC porque la membrana evita el fenómeno de redisolución del zinc y respecto al MIC-1 porque éste último requiere del paso del zinc del compartimento anódico al catódico para que

pueda ser depositado en la superficie del cátodo. Pese a que el reactor de membranas con la MIC-1 también evita el fenómeno de redisolución del zinc, muestra resultados de conversión menores que los obtenidos para el RUC salvo en los últimos instantes de la electrólisis. Esto se debe a la diferencia de volúmenes de ambos reactores puesto que manteniendo la misma concentración inicial, la cantidad total de zinc es 2.5 veces superior en el reactor de membranas que en el RUC.

Para comparar, el funcionamiento de ambos reactores, con independencia del volumen, aparecen representados en la Fig. 4.13 los moles totales de zinc depositados para cada uno de los casos estudiados en la Fig. 4.12. Si bien es cierto que los resultados obtenidos con la MIA continúan siendo los mejores, ahora se puede comprobar cómo la cantidad total de zinc depositada por la MIC-1 acaba superando, a los 180min y 240min para -700mA y -450 mA respectivamente; a la depositada en el reactor RUC. También es destacable el hecho de que, mientras en el reactor de membrana con la MIA (y en menor grado en el RUC) se observa un crecimiento lineal seguido de uno exponencial, para la MIC-1, los crecimientos son lineales aunque con, aparentemente, dos pendientes diferentes. Esto se asocia al hecho de que no se dispone de la totalidad del zinc en la cámara catódica sino que éste va llegando de una forma más o menos constante desde la cámara anódica a través de la membrana catiónica.

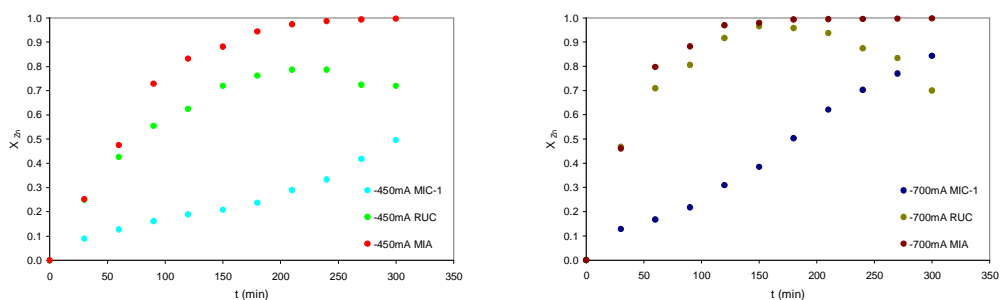


Fig. 4.12: Evolución de la conversión del zinc con el tiempo para -450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl. MIC: [Cátodo]₀= 0.1M HCl; [Ánodo]₀= Muestra real en dilución 1:50.

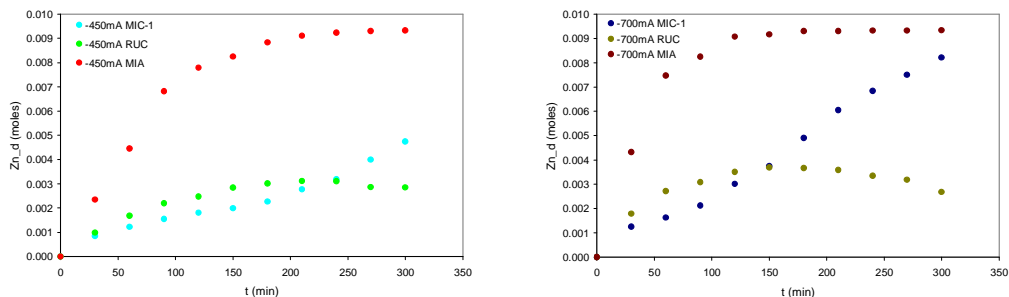


Fig. 4.13: Evolución de la cantidad total de zinc depositada con el tiempo para -450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl. MIC: [Cátodo]₀= 0.1M HCl; [Ánodo]₀= Muestra real en dilución 1:50.

El perfil de la conversión del hierro se representa en la Fig. 4.14 para las mismas condiciones experimentales que las explicadas para la Fig. 4.12. Primero, es importante recordar que el hierro no se deposita con el zinc de forma normal sino que lo hace siguiendo el proceso de co-deposición anómala [10, 11, 17], explicado anteriormente. Por ello, tan sólo se aprecia la co-deposición del hierro cuando la conversión del zinc supera el 50% por los motivos ya expuestos anteriormente. No obstante, cabe destacar que en el reactor RUC, el fenómeno de redisolución hace que aumente la concentración de zinc en la disolución durante los últimos instantes de la electrólisis y, sobre todo, para la intensidad más catódica. Esto provoca que la conversión de hierro obtenida sea muy inferior a la presentada por la MIA, puesto que la mayor presencia de zinc aumentará el ratio zinc/hierro de forma que se inhibirá, de nuevo, la co-deposición del hierro. Por otro lado, cuando se usa el reactor de membrana en presencia de la MIC-1 no se observa co-deposición de hierro puesto que éste debe pasar a través de la membrana, de la cámara anódica a la catódica, antes de poder depositarse sobre la superficie del electrodo. Aunque la concentración de zinc presente en la cámara catódica es prácticamente despreciable durante toda la electrólisis, la cantidad de hierro que logra pasar a la misma también es muy reducida ya que el hierro se oxidará de su forma de ión divalente a la forma trivalente al estar situado en la cámara anódica y, tal y como explicamos anteriormente, la membrana elegida como MIC retiene los iones trivalentes de forma preferente [3-5]. Debido a esto, se logra evitar la co-deposición del hierro.

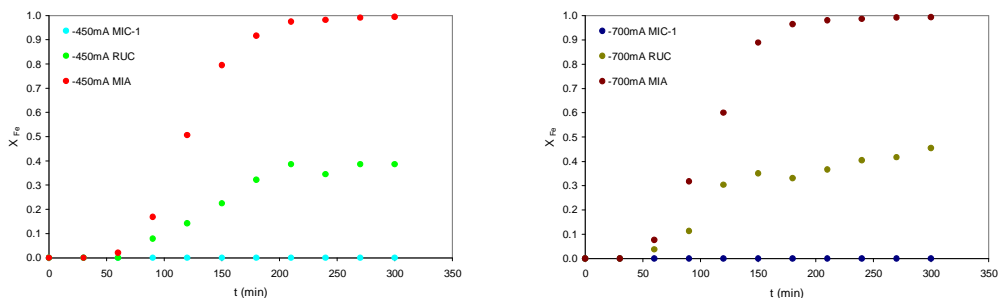


Fig. 4.14: Evolución de la conversión del hierro con el tiempo para -450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl. MIC: [Cátodo]₀= 0.1M HCl; [Ánodo]₀= Muestra real en dilución 1:50.

En la Fig. 4.15 se muestran los valores de pH (líneas continuas) y los del ratio de Zn/Fe (puntos) para la intensidad más catódica de cada uno de los reactores estudiados. Si se tiene en cuenta que, tanto para el MIA como para el RUC, la co-deposición del hierro para la intensidad de -700mA es significativa desde el minuto 60 para la MIA y 90 para el RUC, se puede ver que en ambos casos el pH medido en el momento de la co-deposición es cercano a 2 mientras que en el caso del MIC-1, en el cual no se observa el fenómeno de la co-deposición, el pH se mantiene sobre su valor inicial. Este pH presenta un valor menor que el de los otros reactores pues la cámara catódica presenta una disolución de 0.1M de HCl.

Al mismo tiempo, la proporción entre el zinc y el hierro presentes en la disolución es uno de los parámetros que aparecen en la literatura como determinantes para la viabilidad de la co-deposición del hierro [11]. Tanto para el reactor RUC como para el MIA, se observa una disminución importante de éste parámetro con el tiempo y en el momento en el que se da la co-deposición del hierro junto al zinc presenta valores cercanos al 0.35 (valor señalado por la línea punteada). Por lo tanto, se puede concluir que hasta que la proporción de zinc/hierro presente en la disolución no favorece al hierro (su concentración ha de ser más del doble de la de zinc), el film de hidróxidos de zinc se mantendrá suficientemente estable como para inhibir la co-deposición del hierro. No obstante, aunque esta condición es necesaria, no es suficiente para la co-

deposición, puesto que se requiere que el pH de la disolución sea, como se ha visto hasta el momento, cercano a 2 o mayor.

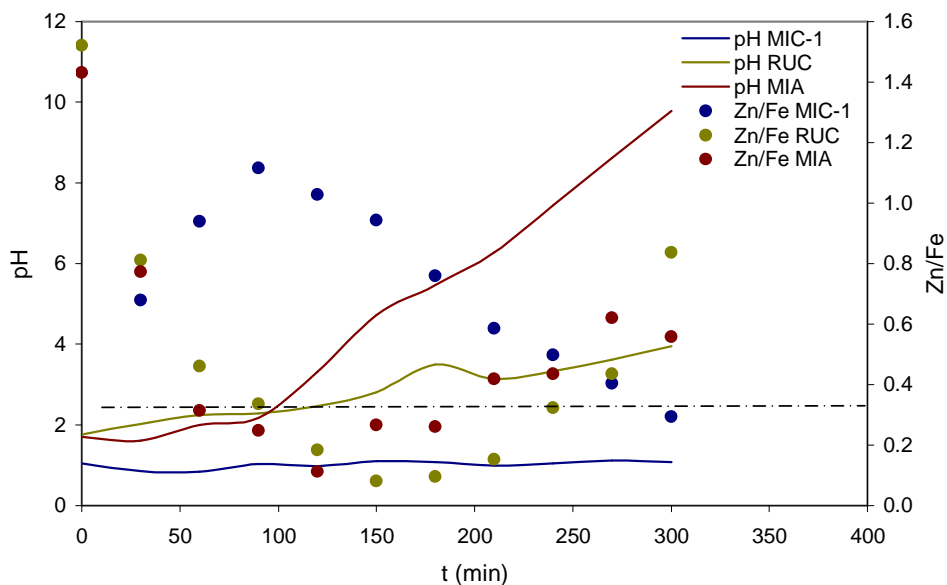


Fig. 4.15: Evolución del pH y del ratio Zn/Fe con el tiempo para $I = -700\text{mA}$, para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: $[\text{Cátodo}]_0 = \text{Muestra real en dilución } 1:50$; $[\text{Ánodo}]_0 = 0.1\text{M HCl}$. MIC: $[\text{Cátodo}]_0 = 0.1\text{M HCl}$; $[\text{Ánodo}]_0 = \text{Muestra real en dilución } 1:50$.

La Fig. 4.16 muestra la evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para las mismas condiciones experimentales descritas en la Fig. 4.12. Mientras que tanto en el RUC como en el reactor de membrana con la MIA se produce una disminución del ϕ con la intensidad aplicada, debido a un aumento en la velocidad de las reacciones paralelas, en los experimentos realizados con la MIC-1, el rendimiento eléctrico muestra valores inicialmente similares para ambas intensidades aplicadas ya que, en ninguno de los casos hay zinc presente en el compartimento catódico al inicio de la electrólisis. No obstante, durante los últimos instantes de la electrólisis, el mayor transporte de zinc a través de la membrana junto con su mayor velocidad de deposición otorgan a la intensidad de -700mA valores ligeramente mayores de ϕ que aquellos obtenidos a -450mA . Cabe destacar, por otra parte, que los valores obtenidos se mantienen, en comparación con los otros reactores, relativamente constantes con el tiempo. Esto se debe a que en los experimentos con la MIC-1, el zinc llega de forma

continúa al compartimento catódico y, por lo tanto, a las proximidades del electrodo por lo que se evitan los descensos relacionados con la eliminación del zinc de la disolución.

Si se comparan los valores de ϕ para las diferentes condiciones estudiadas, el reactor de membranas con la MIA muestra los mayores valores durante toda la duración de la electrólisis pues, aunque sea el único caso en el que se observa la co-deposición del hierro, son experimentos en los que la totalidad del zinc se encuentra accesible desde el primer momento y, además, la membrana evita el fenómeno de redisolución del zinc. Los valores obtenidos para el RUC, en cambio, son inicialmente mayores a los obtenidos con la MIC-1 porque en presencia de ésta el zinc está ausente del compartimento catódico en los instantes iniciales de la electrólisis y, por tanto, la HER se convierte en la reacción principal en esos momentos. Sin embargo, en los últimos instantes de la electrólisis, los valores del rendimiento eléctrico obtenidos para el reactor de membranas con la MIC-1 acaban superando a aquellos obtenidos por el RUC debido, principalmente, a que en presencia de esta membrana se evita el fenómeno de redisolución del zinc.

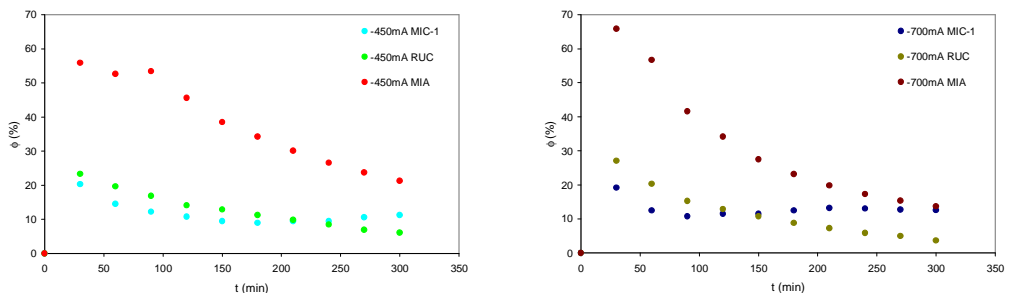


Fig. 4.16: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para -450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl. MIC: [Cátodo]₀= 0.1M HCl; [Ánodo]₀= Muestra real en dilución 1:50.

Respecto a la productividad específica, η , su evolución con el tiempo para las mismas condiciones experimentales mencionadas previamente en la Fig. 4.12 se muestra en la Fig. 4.17. Bajo todas las condiciones estudiadas se observa que η aumenta con la intensidad aplicada como consecuencia de la mayor turbulencia

creada por la reacción de evolución del hidrógeno, el aumento de la rugosidad de la superficie del electrodo y la mayor velocidad de las reacciones electroquímicas [18]. Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos para los diferentes casos estudiados, los resultados obtenidos para el reactor RUC y para el reactor MIA son muy similares debido a que el menor volumen del reactor RUC compensa la mayor conversión obtenida por el MIA. Sin embargo, los resultados obtenidos por el reactor de membrana con la MIC-1 son mucho más bajos debido a la ausencia inicial de zinc en la cámara catódica, lo que provoca que sea el transporte de iones a través de la membrana el paso que limita la velocidad del proceso global. También son destacables las diferencias existentes en la evolución con el tiempo del perfil de la productividad específica. Para el caso del RUC y el reactor con la MIA, la η presenta valores iniciales elevados debido a la nucleación del zinc sobre el electrodo de grafito, lo que causa una disminución en la resistencia del electrodo. A continuación, en ambos casos η disminuye con el tiempo debido a la eliminación del zinc de la disolución. Por otra parte, los resultados obtenidos para la MIC-1 presentan un comportamiento completamente diferente, puesto que al estar limitado el proceso por el paso del Zn^{+2} a través de la membrana y ser este paso continuo y, relativamente, constante, la productividad específica se mantiene, también, prácticamente constante durante toda la electrólisis.

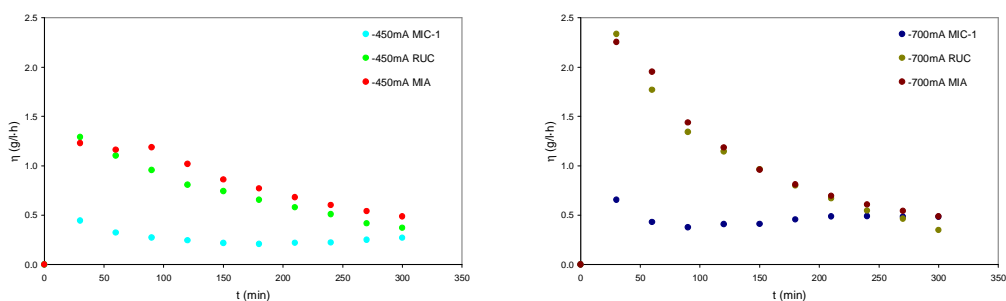


Fig. 4.17: Evolución de la productividad específica del zinc con el tiempo para -450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: $[Cátodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:50; $[Ánodo]_0 = 0.1M$ HCl. MIC: $[Cátodo]_0 = 0.1M$ HCl; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:50.

La Fig. 4.18 presenta la evolución del consumo energético específico, E_s , con el tiempo para las mismas condiciones experimentales explicadas en la Fig. 4.12. Primero, cabe destacar que en todos los casos bajo estudio se observa un

aumento de este parámetro con la intensidad aplicada, efecto lógico pues un aumento de la intensidad aplicada se asocia a un aumento de la velocidad de las reacciones paralelas y, consecuentemente, un mayor consumo energético. Tanto para las experiencias con el RUC como para el reactor de membrana con la MIA se observa un aumento de E_s con el tiempo que responde a la eliminación del zinc de la disolución. Para las experiencias con el RUC, cabe destacar que durante los primeros 180min (momento en el cual se empieza a apreciar el fenómeno de redisolución del zinc) no se observa una diferencia destacable entre los valores obtenidos para las dos intensidades aplicadas. Esto se relaciona con el hecho de que la energía específica consumida es directamente proporcional a la conversión e inversamente proporcional al rendimiento eléctrico. Por lo tanto, las tendencias opuestas de X y ϕ observadas para ambas intensidades provocan la similitud en los valores de E_s obtenidos. Por otra parte, los resultados obtenidos por la MIA son, inicialmente muy similares a los obtenidos por el RUC, pero aunque la membrana impide el fenómeno de redisolución del zinc, la caída óhmica introducida por la presencia de la membrana acaba provocando un mayor incremento de E_s . Para el caso de los experimentos con la MIC-1 se observa que durante los primeros 100 y 150 minutos de la electrólisis, la reacción de evolución del hidrógeno es la reacción principal para las intensidades aplicadas de -700mA y -450mA, respectivamente, lo cual consume elevadas cantidades de energía pero según el zinc que llega del compartimento anódico recubre completamente la superficie del electrodo de grafito la velocidad de la HER disminuye ya que el zinc actúa como inhibidor de la reacción de reducción del medio [11]. Finalmente, durante los últimos instantes de la electrólisis, la prevención del fenómeno de redisolución del zinc y de la co-deposición del hierro hace que los valores obtenidos de E_s para el RUC y la MIC-1 sean similares. Es necesario destacar que no tan sólo el fenómeno de la reducción del medio es el culpable de los elevados valores de la energía específica consumida en el caso de la MIC-1 sino que, tal y como indicamos en la MIA, la introducción de la membrana provoca una caída ohmica que aumenta los valores del potencial de celda obtenidos y, en consecuencia, los de E_s .

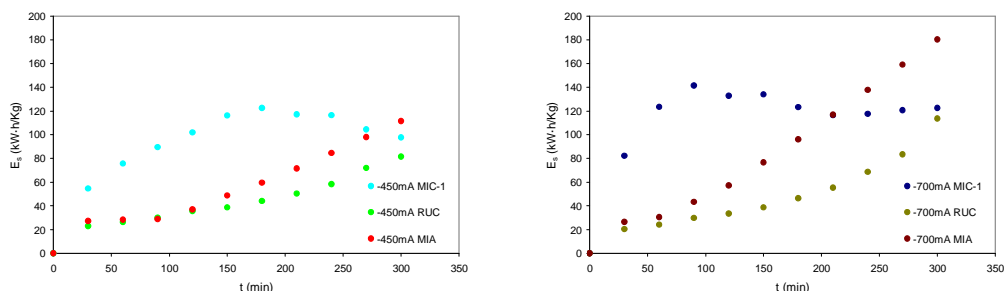


Fig. 4.18: Evolución de la energía específica consumida del zinc con el tiempo para - 450mA (izq.) y para -700mA (dcha.), para el reactor de un solo compartimento y el de dos compartimentos con MIC y MIA. MIA: [Cátodo]₀= Muestra real en dilución 1:50; [Ánodo]₀=0.1M HCl. MIC: [Cátodo]₀= 0.1M HCl; [Ánodo]₀= Muestra real en dilución 1:50.

Del análisis de los resultados obtenidos se desprende que, pese a que no se observa la co-deposición del hierro cuando se usa la MIC-1 en el reactor de membranas, los resultados obtenidos por la MIA son mucho mejores, también lo son los obtenidos por el RUC hasta que el fenómeno de redisolución del zinc se hace patente. Estos “malos” resultados obtenidos con la MIC-1 se asocian a la ausencia de zinc en la cámara catódica durante los primeros instantes de la electrólisis con lo que se favorece a la reacción de evolución del hidrógeno.

4.3.2.2- Muestra real 1:10.

Con el objetivo de obtener resultados cercanos a los baños reales de decapado, en este punto, se pretende analizar los resultados obtenidos al tratar muestras más concentradas. El factor de dilución seleccionado fue el 1:10 porque es la disolución más concentrada de los baños agotados de decapado que permiten observar la deposición de zinc en los experimentos con el RUC. Para disoluciones más concentradas, la presencia de cloro gas junto con las especies del hierro inhiben la deposición del zinc desde el principio de la electrólisis, puesto que la velocidad de redisolución llega a superar a la de deposición. Respecto a los sistemas analizados, éstos serán el reactor de un único compartimento, RUC, y el reactor de dos compartimentos con la membrana de intercambio aniónico, MIA, y la membrana de intercambio catiónico, MIC. No obstante, en este punto se probarán dos disoluciones diferentes para la cámara catódica de la MIC: una disolución 0.1M de HCl (MIC-1) y, por otra parte, una

disolución 0.1M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl (MIC-2). Esta última disolución se elige por ser, aproximadamente, la mitad de la concentración del zinc presente en el baño de decapado diluido 10 veces. El hecho de que se considere la realización de experimentos con zinc inicial en la cámara catódica de la MIC se debe a que los resultados poco favorables obtenidos con ésta se asocian con la ausencia de zinc en las cercanías del cátodo durante los primeros instantes de la electrólisis. Por lo tanto, los ensayos en ausencia (MIC-1) y presencia (MIC-2) de zinc inicial pretenden corroborar esta teoría, con el fin de obtener las mejores condiciones para esta configuración de reactor. En todos los casos bajo estudio la intensidad aplicada fue la de -1A por ser una intensidad suficientemente elevada como para obtener resultados significativos en todos los reactores sin suponer aumentos de temperatura importantes en ninguno de ellos.

El primero de los resultados presentados, en la Fig. 4.19, es la evolución de la conversión del zinc con el tiempo en función del reactor y/o membrana utilizado. De la observación de la figura se desprende que inicialmente todas las series presentan valores similares pero durante los instantes intermedios las diferencias se van haciendo cada vez mayores, observándose la mayor conversión para el RUC (puesto que su volumen es 2.5 veces menor) hasta que, a partir de los 210min, el efecto de la redisolución del zinc se hace visible. Entonces, es el reactor en presencia de la MIA el que presenta los mayores valores de conversión del zinc hasta el final de la electrólisis, puesto que la presencia de la membrana evita la redisolución. Por otra parte, los resultados obtenidos por la MIC-2 mejoran respecto a aquellos obtenidos en ausencia de zinc inicial en la cámara catódica (MIC-1). No obstante, cabe destacar que las diferentes cantidades iniciales de zinc presentes tanto en el RUC, debido a su menor volumen, y en el MIC-2, por el zinc inicial añadido, afectan a la conversión del zinc presentando resultados cuya comparación puede inducir a errores de interpretación. Cabe destacar que el proceso de redisolución del zinc se ve gravemente afectado por el aumento de la concentración de la disolución probablemente debido al aumento de la concentración de cloruros y, por tanto, del aumento de la generación de cloro.

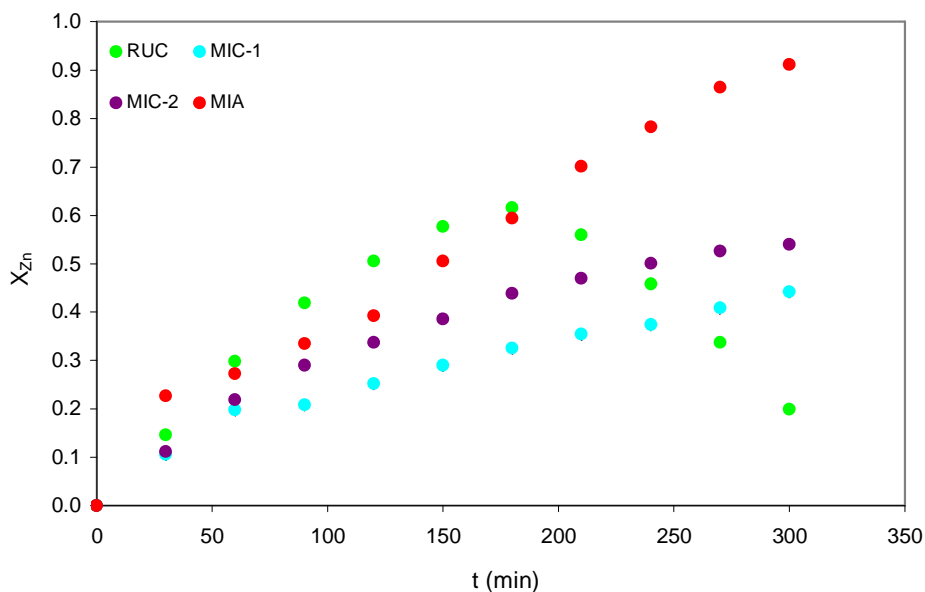


Fig. 4.19: Evolución de la conversión del zinc con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. I=-1A.

Para poder comparar la cantidad de zinc depositado de forma correcta, independientemente de las diferentes configuraciones de los reactores utilizados, se calculan los moles totales de zinc depositado sobre el electrodo, Fig. 4.20, tal y como ya se planteó en el punto anterior, Fig. 4.13. De esta manera se puede comprobar como el reactor RUC presenta, en realidad, los peores resultados de todos los obtenidos. Este hecho se asocia al ataque del cloro gas sobre los depósitos de zinc, el cual se ve potenciado por la presencia de hierro en la disolución. Es destacable el hecho de que bajo la misma intensidad se obtengan resultados inferiores desde el inicio de la electrólisis, esto corrobora que el fenómeno de redisolución está presente desde el inicio del experimento. Por otra parte, la mayor cantidad de moles totales depositados por el reactor de membranas se da tanto con la MIA como con la MIC-2, cuyos resultados son prácticamente idénticos, ya que ambos poseen zinc en la cámara catódica desde el inicio de las experiencias. Los resultados más bajos obtenidos por la MIC-1 se relacionan, por lo tanto, con la ausencia de zinc durante los primeros instantes de la electrólisis en la cámara catódica. En comparación con los resultados obtenidos con el factor de dilución 1:50, Fig. 4.13, se observa un aumento considerable de la cantidad de zinc depositado,

pues la intensidad aplicada es ligeramente superior y, además, la cantidad de zinc disponible es mucho mayor.

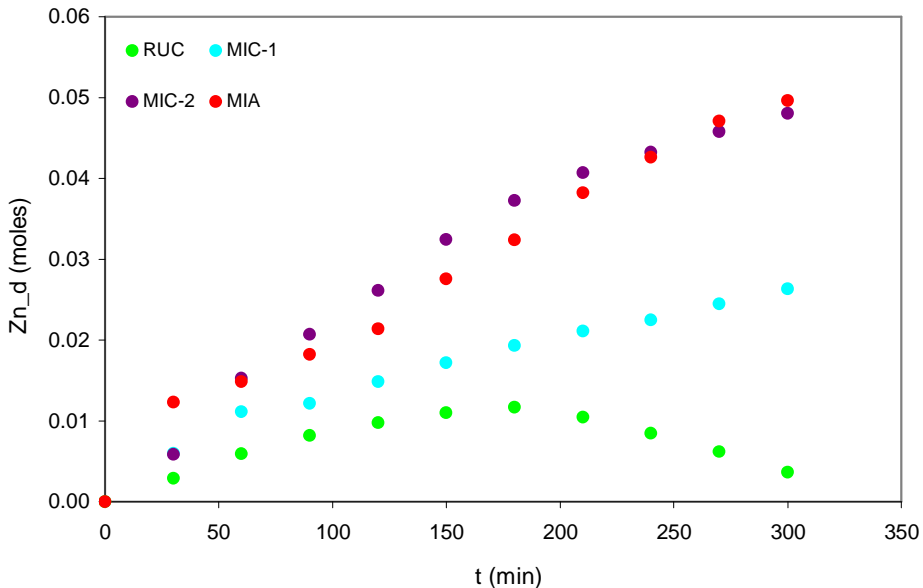


Fig. 4.20: Evolución de la cantidad total de moles de zinc depositado con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I=-1A$.

Respecto a la conversión obtenida para el hierro, esta aparece representada en la Fig. 4.21 para todas las condiciones estudiadas en este punto. De esta figura se desprende que tan sólo las condiciones de operación impuestas en la MIC-2 evitan el fenómeno de co-deposición del hierro. Este hecho se asocia a que la presencia de zinc inicial en la cámara catódica ayuda a mantener el ratio de Zn/Fe de este compartimento suficientemente elevado como para evitar la co-deposición. Por otra parte, al contrario de lo observado para la MIC-1 con el baño de decapado en dilución 1:50, Fig. 4.14, cuando el baño se concentra, Fig. 4.21, se observa el fenómeno de la co-deposición del hierro en los experimentos MIC-1. Este hecho se asocia a la mayor cantidad de hierro presente en la cámara anódica que junto con la ligeramente mayor intensidad aplicada provocarán un mayor transporte de este elemento a través de la membrana y, además, esta mayor intensidad provoca una mayor velocidad de deposición del zinc sobre la superficie del cátodo. Como consecuencia el ratio de Zn/Fe será

suficientemente bajo como para que se produzca el fenómeno de la co-deposición del hierro. Además, la co-deposición del hierro se produce desde los primeros instantes de la electrólisis, puesto que la ausencia de zinc inicial en las cercanías del cátodo provoca el consumo prácticamente completo del zinc que pasa a través de la membrana. Tanto para el caso del RUC como de la MIA, la co-deposición del hierro se produce cuando la conversión del zinc alcanza valores que rondan el 60%, tal y como ya se observó para el factor de dilución 1:50, Fig. 4.14.

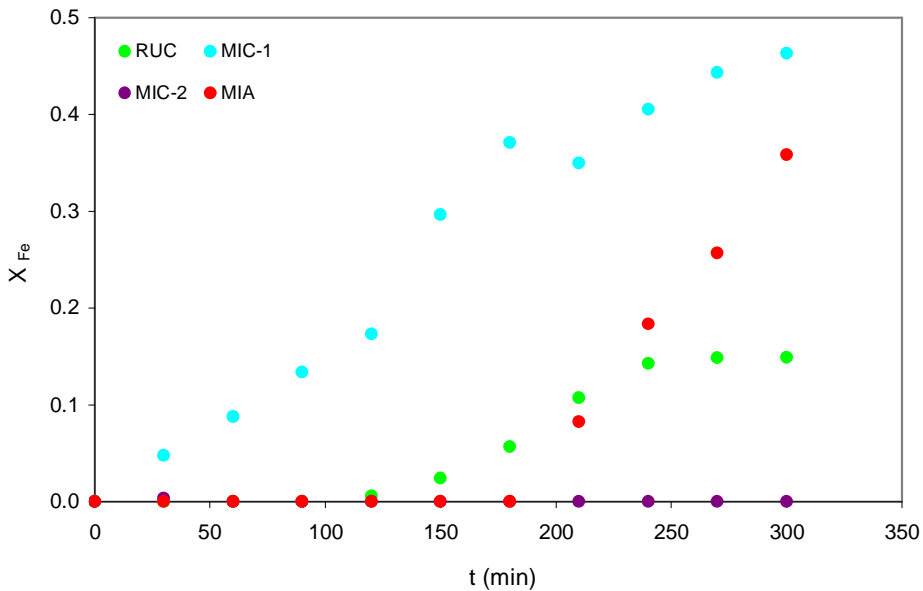


Fig. 4.21: Evolución de la conversión del hierro con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I = -1A$.

Para profundizar en el análisis de la importancia de la relación de Zn/Fe con el fenómeno de la co-deposición del Fe, se presenta en la Fig. 4.22, la variación del ratio Zn/Fe, en la cámara catódica, para todos los casos bajo estudio. En este gráfico se ha situado una línea discontinua en el valor de 0.6 de este ratio, pues se ha observado que cuando los valores presentados por este parámetro se acercan a este valor es cuando el fenómeno de la co-deposición del hierro se produce. Tal y como se puede comprobar, debido a la ausencia de zinc en la cámara catódica en los ensayos MIC-1, el ratio Zn/Fe no consigue superar, en ningún momento el valor de 0.6, mientras que cuando sí se añade zinc

inicialmente en la cámara catódica, el ratio se mantiene, en todo momento, superior a este valor. Hay que destacar que el fenómeno de redisolución del zinc en el RUC consigue aumentar este ratio por encima de 0.6, momento a partir del cual la conversión del hierro se mantiene constante. Respecto a los baños de decapado en dilución 1:50, Fig. 4.15, se observa que aumentar la concentración de los baños aumenta la relación necesaria para que se observe el fenómeno de la co-deposición. Este hecho se puede relacionar con la mayor cantidad de zinc complejado presente en las muestras más concentradas que al estar en forma de clorocomplejos y no como zinc libre no participa en el proceso de co-deposición anómala y, por lo tanto, la relación necesaria para la co-deposición aumenta.

No obstante, tal y como se comentó en el apartado anterior, éste parámetro es necesario pero no suficiente para observar la co-deposición del hierro, sino que requiere del análisis del pH de la disolución, cuyo perfil ha sido representado en la Fig. 4.23 para cada una de las condiciones estudiadas. Los diferentes valores iniciales de pH observados en la figura se deben al reactor empleado, puesto que en los ensayos realizados en el RUC y en el MIA, es la muestra real la que está en la cámara catódica, mientras que para los experimentos con la MIC, el pH inicial será el de una disolución 0.1M de HCl o el de una disolución 0.1M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl. En todos los casos bajo estudio se observa un aumento continuo del pH con el tiempo como consecuencia de la reacción de evolución del hidrógeno, excepto en la MIA durante los primeros instantes debido a que en este reactor se carga con una disolución 0.1M de HCl en el ánodo, en el cual además, se generarán protones, los cuales gracias a su enorme movilidad y a la absorción de agua por parte de la membrana [13-15], conseguirán llegar hasta la cámara catódica. No obstante, cabe destacar que cuando se produce el fenómeno de la co-deposición del hierro, se ha observado en todos los casos un aumento acusado del pH para tomar valores cercanos a 2. Este fenómeno se relaciona con la inhibición de la reacción de deposición del hierro a pH muy ácidos que ya se observó en el estudio voltamétrico de las disoluciones de hierro en HCl (punto 2.4.2 y Fig. 2.20).

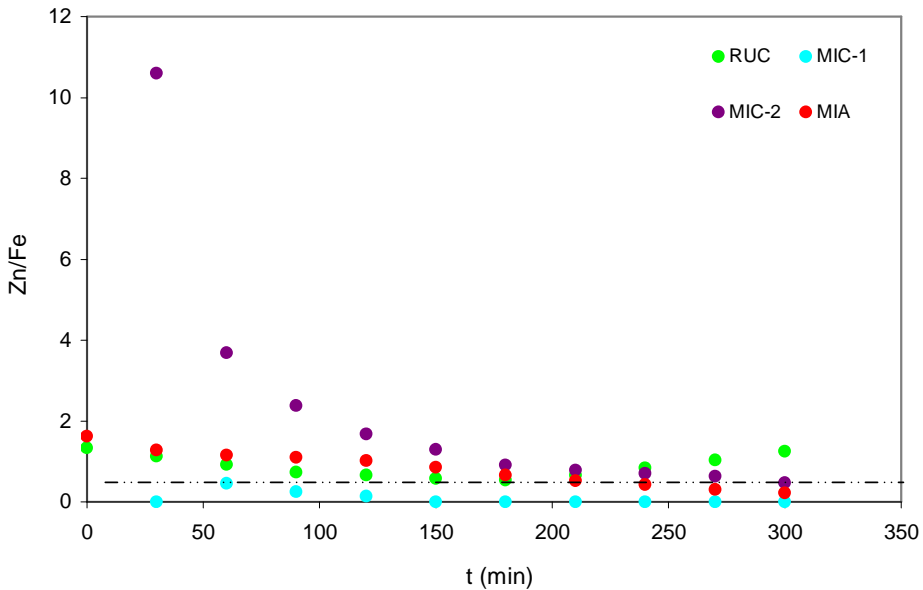


Fig. 4.22: Evolución del ratio Zn/Fe con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I=-1A$.

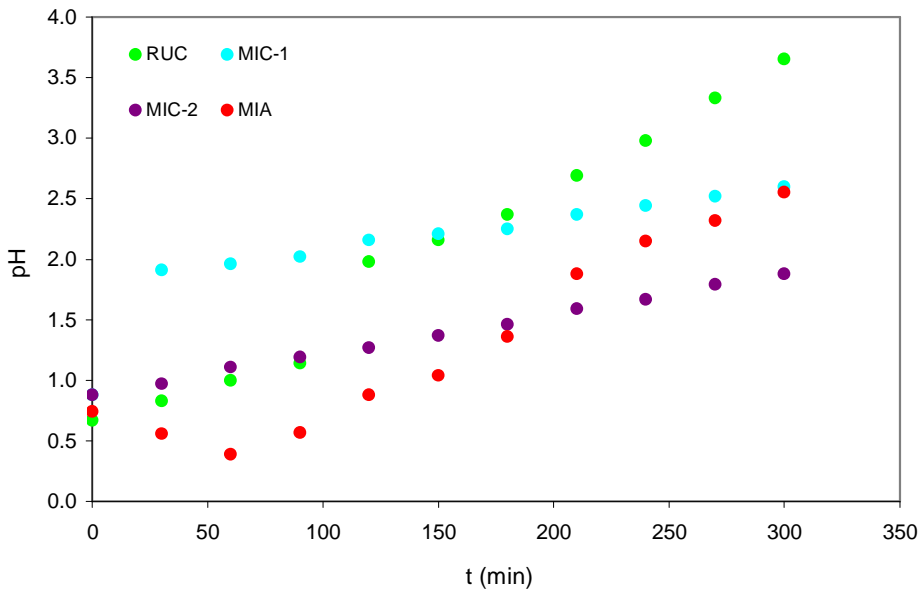


Fig. 4.23: Evolución del pH con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I=-1A$.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se muestra en la Fig. 4.24 para todas las condiciones estudiadas. Los valores más bajos de ϕ los presentan los experimentos con el RUC como consecuencia del proceso de redisolución del zinc, el cual junto con otras reacciones paralelas (como el proceso HER y la co-deposición del hierro) disminuyen el rendimiento eléctrico. Aunque el fenómeno de redisolución no se observa en el RUC hasta pasados los primeros 180 min de electrólisis, el análisis de la Fig. 4.20 sugiere que el ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas soluble está presente desde el inicio del experimento. Por lo tanto, ambas reacciones (la deposición de zinc y su redisolución) compiten desde el inicio de los experimentos. Así, durante los primeros 180 min, la velocidad de deposición del zinc es mayor que la de redisolución y, como consecuencia, la cantidad de zinc depositado aumenta, mientras que para valores mayores de tiempo, esta tendencia se invierte ya que la velocidad de redisolución del zinc se hace mayor que la de deposición y, a partir de este momento, se observa una disminución de la cantidad total de zinc depositado.

Por otra parte, los experimentos en presencia tanto de la MIA como de la MIC-2 presentan los mayores valores de ϕ . Esto se debe a que la presencia de zinc desde el inicio de las electrólisis en la cámara catódica consigue que la reacción de evolución del hidrógeno se convierta en una reacción secundaria en ambos experimentos. Además, la cantidad total de zinc depositada es muy similar en ambos casos, Fig. 4.20, lo que hace muy similares los valores de rendimiento obtenidos para la MIA y la MIC-2. Analizando este parámetro durante los ensayos realizados con la MIC, se observan los beneficios de añadir zinc inicialmente en la cámara catódica, pues se evita que la reacción de evolución del hidrógeno sea la reacción principal durante los primeros instantes de la electrólisis con el consecuente aumento del rendimiento eléctrico y, además, se evita la co-deposición del hierro.

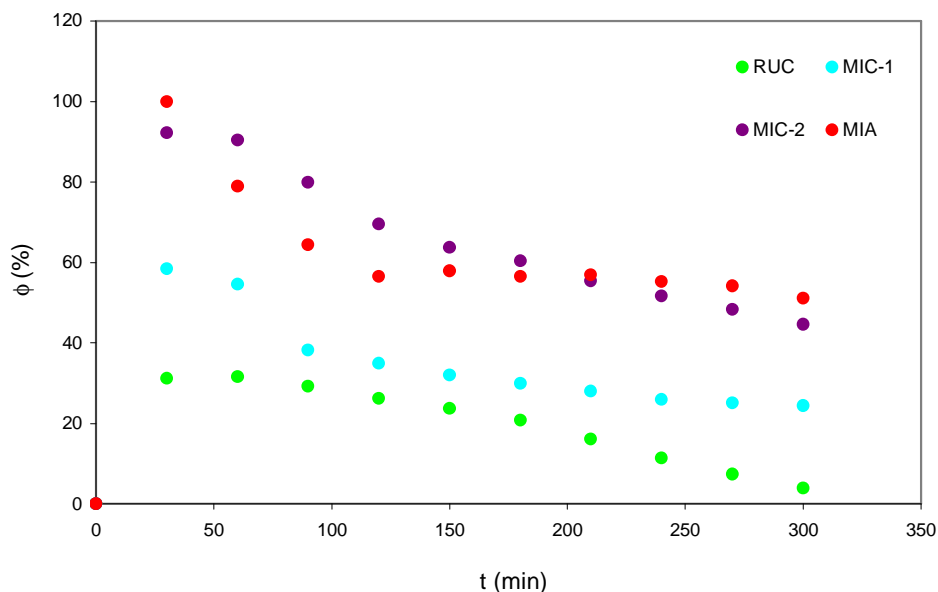


Fig. 4.24: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I=-1A$.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el factor de dilución de 1:50, Fig. 4.16, se puede concluir que un aumento de la concentración del baño de decapado favorece el aumento del rendimiento eléctrico del proceso, pese al aumento de la intensidad aplicada que, como ya hemos comprobado anteriormente, disminuye el rendimiento eléctrico. Esto se asocia con la mayor conductividad de la disolución que junto con la mayor concentración de la disolución permiten una mayor importancia del proceso de deposición del zinc respecto a reacciones paralelas, como la de reducción del medio. Además, en el caso de los ensayos con la MIC, el aumento de la concentración del baño permite también un mayor transporte de iones a través de la membrana. No obstante, en el caso del RUC, los resultados obtenidos son todavía menores al aumentar la concentración debido a la mayor intensidad aplicada y a la mayor importancia del fenómeno de redisolución del zinc que provoca un mayor gasto innecesario de energía.

La Fig. 4.25 muestra la evolución con el tiempo de la productividad específica del zinc (η) para todas las condiciones estudiadas en este apartado. Si se

comparan los resultados obtenidos, es destacable el hecho de que, durante los primeros instantes de la electrólisis, tanto el RUC, el MIC-2 como el MIA presentan valores muy similares. Esta similitud es lógica puesto que se está aplicando la misma intensidad en todos los experimentos. No obstante, cabe destacar que el fenómeno de redisolución del zinc provoca una caída acusada de este parámetro con el tiempo en las experiencias con el RUC. Comparando los resultados obtenidos con la MIC, de nuevo se muestran los beneficios de situar zinc inicialmente en la cámara catódica, pues no sólo los experimentos con la MIC-2 presentan una mayor productividad específica inicial de zinc sino que, además, la presencia de zinc durante los primeros instantes de la electrólisis en la cámara catódica permiten una mayor velocidad de deposición del zinc. Finalmente, un aumento en la concentración de los baños, junto con el ligero aumento de la intensidad aplicada, favorece el comportamiento en todos los casos bajo estudio con respecto a la dilución 1:50 ya que un aumento de la concentración de zinc provoca un incremento de la productividad específica del zinc.

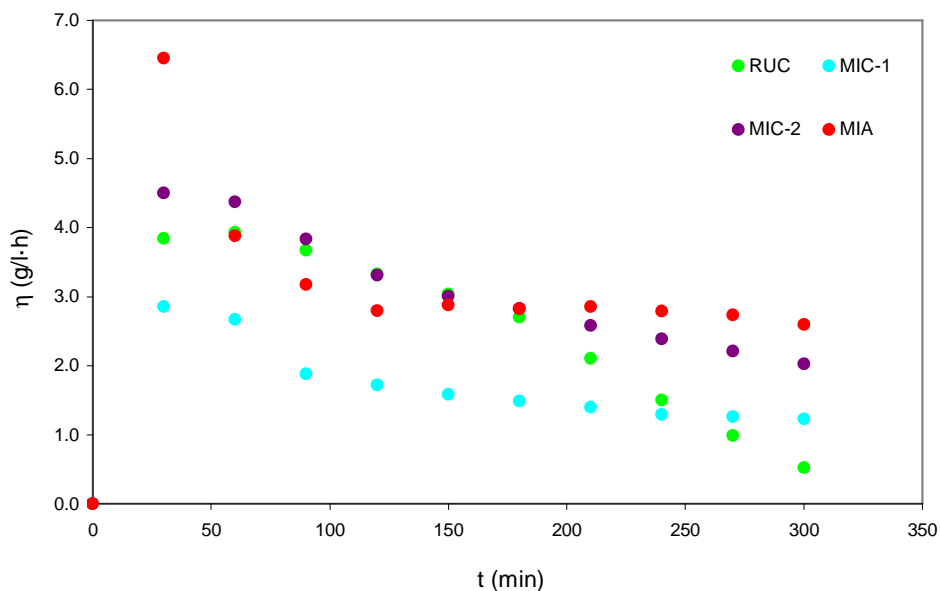


Fig. 4.25: Evolución de la productividad específica del zinc con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I = -1A$.

Por último, en la Fig. 4.26 se compara la evolución con el tiempo de la energía específica consumida para la recuperación del zinc bajo todas las condiciones estudiadas. Respecto a este parámetro, los experimentos realizados con el RUC, MIA y MIC-2 presentan valores iniciales cercanos, los cuales son menores que los obtenidos en las electrólisis con la MIC-1 ya que, en los primeros tres casos, el zinc está presente en la cámara catódica desde el principio. Por tanto, la deposición del zinc se da desde los primeros momentos en estas electrólisis y, gracias a esto, la reacción de evolución del hidrógeno consumirá una menor cantidad de energía. Sin embargo, tan pronto como el fenómeno de redisolución del zinc y la co-deposición del hierro empiezan a ser notables, los valores de E_s aumentan considerablemente para el RUC ya que la deposición del hierro presenta un coste energético adicional al consumido en el proceso de deposición del zinc. Además, la redisolución de los depósitos de zinc provoca un aumento en la energía consumida ya que parte de la energía aplicada se dirige a la re-deposición del zinc previamente oxidado. Por otra parte, pese a que la co-deposición de hierro se evita en los experimentos con la MIC-2, la caída óhmica de la membrana es superior en estos ensayos, debido al transporte de las especies a través de la membrana, hacen que los valores obtenidos por la MIA y la MIC-2 se mantengan similares durante la duración de la electrólisis. Si se comparan los resultados obtenidos para ambas disoluciones, Fig. 4.18 y Fig. 4.26, en todos los casos se observa una mejora en este parámetro con el aumento de la concentración a pesar de la mayor intensidad aplicada debido a que éste aumento provoca un incremento de la conductividad de la disolución y de ϕ . No obstante, como se ha mencionado anteriormente, el aumento en la concentración del baño conlleva una mayor concentración de cloruros y, por lo tanto, el efecto del fenómeno de redisolución del zinc será mayor causando un mayor aumento de los valores de E_s en el caso del RUC. Por lo que respecta a los ensayos con la MIC, el aumento en la concentración del baño favorece el transporte de iones a través de la membrana y, como consecuencia, se consigue una mayor presencia de iones en las proximidades del cátodo, aumentando de esta manera la conductividad de la disolución. Este hecho explica los valores menores de E_s obtenidos para los ensayos con la MIC-1 en los ensayos con los baños en dilución 1:10 en comparación con los obtenidos para la muestra real 1:50, Fig. 4.18.

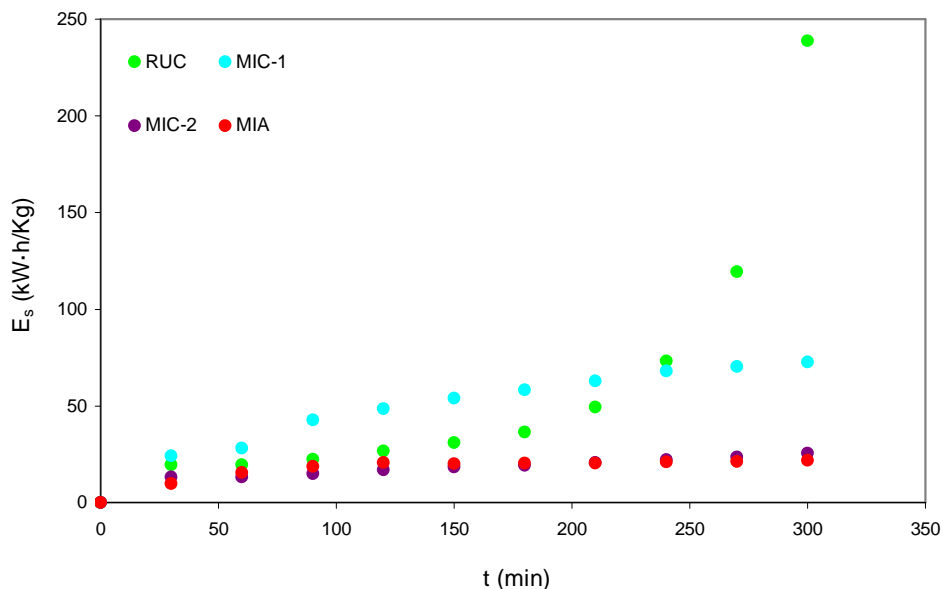


Fig. 4.26: Evolución de la energía específica consumida del zinc con el tiempo para el reactor de un solo compartimento y el de ambos compartimentos con MIA, MIC-1 y MIC-2. $I=-1A$.

4.3.2.3-Efecto de la intensidad aplicada.

Una vez demostrados los beneficios de añadir zinc en la cámara catódica del reactor de membranas con la MIC, es necesario un estudio del efecto de la intensidad aplicada para conocer mejor el comportamiento de este sistema e intentar establecer unas condiciones óptimas de operación. No obstante, para poder realizar un estudio en profundidad del reactor de membranas con la MIC cuando se añade zinc en el compartimento catódico, es necesario diferenciar la cantidad de zinc depositada que proviene del zinc que ha atravesado la membrana de aquel zinc depositado directamente de la cámara catódica. Para ello se han realizado los siguientes balances de materia:

$$Zn_d_i = (Zn_C_0 - Zn_C_i) + (Zn_A_0 - Zn_A_i) \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$Zn_p_i = Zn_A_0 - Zn_A_i \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde Zn_d_i es la cantidad de zinc (en moles) depositada en la superficie del cátodo desde el inicio de la electrólisis hasta un instante de tiempo “i”, Zn_p_i es la cantidad de zinc (en moles) que pasa a través de la membrana en ese mismo instante de tiempo, Zn_A_i y Zn_C_i son los moles presentes de zinc, respectivamente, en el compartimento anódico y catódico para un determinado instante de tiempo “i” y Zn_A_0 y Zn_C_0 son los moles de zinc presentes, respectivamente, en la cámara anódica y catódica al inicio del experimento. Teniendo en cuenta las ecs. 4.1 y 4.2, se pueden producir varias situaciones:

- Si $Zn_d_i = Zn_p_i$, la cantidad de zinc que se deposita en el cátodo coincide con la cantidad de zinc que pasa del compartimento anódico al catódico a través de la membrana. Esta situación de equilibrio, sería la ideal, pues permitiría mantener una concentración de zinc en el compartimento catódico constante desde el comienzo de los experimentos, que permitiría mantener una relación Zn/Fe suficiente para evitar la evitar la co-deposición del Fe, que fue el problema observado cuando, al comienzo de los experimentos, no hay zinc en el compartimento catódico.
- Si $Zn_d_i < Zn_p_i$, la cantidad de zinc que pasa del compartimento anódico al catódico a través de la membrana es mayor que la cantidad de zinc depositado, por lo que el zinc se iría acumulando en el compartimento catódico. Esta situación impediría la co-deposición del hierro, lo que es favorable, pero es ineficaz desde el punto de vista de recuperación del zinc ya que no se deposita a la velocidad deseada y se va acumulando en el compartimento catódico.
- Finalmente, si $Zn_d_i > Zn_p_i$, la velocidad de deposición del zinc en el compartimento catódico es mayor que la velocidad de transporte a través de la membrana. Esta situación es la más desfavorable porque se consumirá el zinc del compartimento catódico y llegaría un momento en que el hierro se co-depositaría con el zinc, y esta situación es la que se quiere evitar.

Que se produzca cualquiera de las tres situaciones anteriores, depende de las concentraciones iniciales de cada compartimento y de la intensidad aplicada.

En el caso de que $Zn_{d_i} \geq Zn_{p_i}$, se puede concluir que todo el zinc que atraviesa la membrana proveniente del compartimento catódico se deposita en el cátodo, y si $Zn_{d_i} > Zn_{p_i}$, además se depositará parte del zinc presente en el cátodo y se podría definir la siguiente conversión:

$$X_{Zn-A_i} = \frac{Zn_{-A_0} - Zn_{-A_i}}{Zn_{-A_0}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde X_{Zn-A_i} representa la fracción de zinc presente en el compartimento anódico que atraviesa la membrana y se deposita.

En el caso de que $Zn_{d_i} < Zn_{p_i}$, como se ha comentado anteriormente, solo se deposita una parte del zinc que atraviesa la membrana, produciéndose su acumulación en el cátodo. En este caso, la fracción de zinc que atraviesa la membrana y se deposita, X_{-A_i} viene dado por la siguiente expresión:

$$X_{Zn-A_i} = \frac{Zn_{-d_i}}{Zn_{-A_0}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Finalmente, se puede definir una conversión total, que tenga en cuenta todo el zinc depositado, independientemente de que proceda del compartimento anódico o del catódico, X_{Zn-T} , que viene dada por la siguiente expresión:

$$X_{Zn-T} = \frac{(Zn_{-C_0} - Zn_{-C_i}) + (Zn_{-A_0} - Zn_{-A_i})}{Zn_{-C_0} + Zn_{-A_0}} \quad \text{Ec. 4.5}$$

A continuación se estudia el efecto de la intensidad aplicada y de la concentración inicial de zinc en el cátodo sobre los procesos de transporte del zinc a través de la membrana y de reducción sobre el cátodo. Para cada uno de estos procesos se analizarán las diferentes figuras de mérito.

La evolución de la cantidad total de zinc transportado a través de la membrana y el depositado sobre la superficie del electrodo para todas las intensidades aplicadas se muestra en las Figs. 4.27 a) y b) respectivamente. Tal y como se desprende de las figuras, ambas cantidades de zinc, Zn_d y Zn_p , aumentan con la intensidad aplicada, tal y como es de esperar. No obstante, la cantidad de zinc transportada a través de la membrana es, para todas las intensidades aplicadas, menor que la cantidad de zinc depositada en el cátodo. Este hecho indica que la concentración de zinc presente en el compartimento catódico irá disminuyendo con el tiempo hasta ser consumido completamente, siendo menor el tiempo necesario para la desaparición del zinc en el compartimento catódico según aumenta la intensidad aplicada. Además, estas figuras también ayudan a explicar por qué el hierro se co-deposita cuando no se añade zinc inicial en el compartimento catódico, Fig. 4.21, ya que la velocidad de deposición del zinc es mayor que la de transporte a través de la membrana, entonces la concentración de zinc disminuirá lo suficiente como para evitar la creación de la capa de hidróxido de zinc que inhibe la deposición del hierro. Por otra parte, como para todas las intensidades aplicadas la cantidad de zinc depositado es superior que la que atraviesa la membrana se podrá suponer que todo el zinc que pasa a través de la MIC se deposita en la superficie del cátodo.

Si se realiza la misma comparación para el hierro, es decir, si se determina la cantidad total de hierro que pasa a través de la membrana y la que se deposita en la superficie del cátodo, Figs. 4.28 a) y b) respectivamente, se puede observar un comportamiento diferente respecto al del zinc puesto que la cantidad de hierro transportada por la membrana es mayor que la que se deposita en la superficie del cátodo. Además, la deposición de hierro tan sólo se observa para los valores de intensidad superiores a $-1A$. Esto concuerda con el fenómeno de la co-deposición anómala entre el zinc y el hierro ya que la deposición de hierro se ve inhibida por el film de hidróxido de zinc, el cual se romperá cuando la intensidad aplicada haga que la velocidad de deposición del zinc sea mayor que la velocidad de difusión/transporte del zinc del seno de la disolución al film de hidróxidos. Además, de esta figura se puede concluir que para evitar la co-deposición del hierro debe de haber una cantidad mínima de zinc en el compartimento catódico durante todo el proceso, de ahí la importancia de encontrar unas condiciones en las que la velocidad de

transporte del zinc a través de la membrana coincide con la velocidad de deposición de éste.

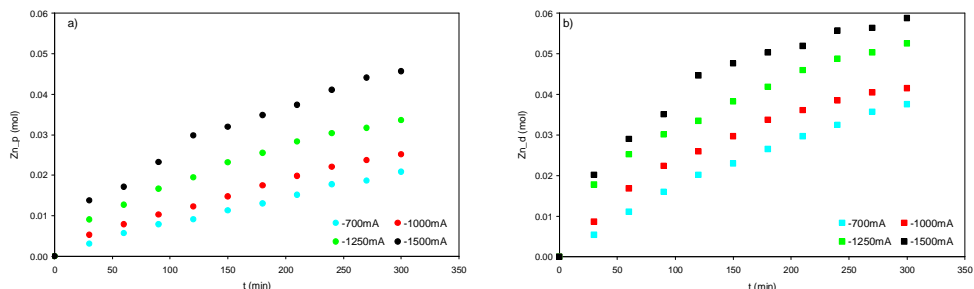


Fig. 4.27: Evolución de la cantidad total de zinc que atraviesa la membrana, a), y que se deposita en la superficie del cátodo, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. [Cátodo]₀ = 0.1M de ZnCl₂ en 0.1M HCl; [Ánodo]₀ = Muestra real en dilución 1:10.

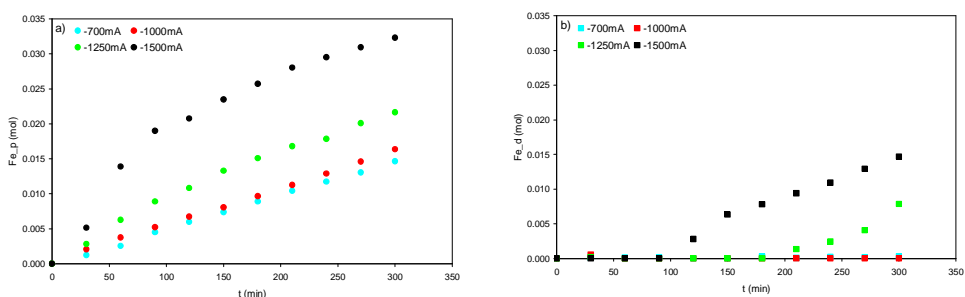


Fig. 4.28: Evolución de la cantidad total de hierro que atraviesa la membrana, a), y que se deposita en la superficie del cátodo, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. [Cátodo]₀ = 0.1M de ZnCl₂ en 0.1M HCl; [Ánodo]₀ = Muestra real en dilución 1:10.

Al igual que en el punto anterior, para profundizar en el fenómeno de co-deposición del hierro, se estudiará el efecto de la relación Zn/Fe en la cámara catódica, Fig. 4.29 a), y la variación del pH, Fig. 4.29 b). Independientemente de la intensidad aplicada, se observa una disminución de la relación Zn/Fe según el zinc se va depositando sobre la superficie del electrodo y el hierro llega, a través de la membrana, a la cámara catódica. Aunque para las dos intensidades más catódicas se observa el fenómeno de la co-deposición a partir del momento en el cual el ratio alcanza su valor mínimo, éste es ligeramente

superior a 0.6 en el caso de la intensidad aplicada más catódica. Esto se relaciona con el efecto de la intensidad sobre el fenómeno de la co-deposición [11]. Una elevada intensidad provocará, si mantenemos el resto de parámetros constantes, que la velocidad de deposición del zinc supere con creces la velocidad de transporte de éste desde el seno de la disolución a la interfase con el cátodo, donde se forma el film de hidróxidos, provocando la disminución de la concentración de zinc hasta el punto de romper el film y permitir, de esta manera, la co-deposición del hierro. Por lo tanto, intensidades elevadas pueden llegar a aumentar la relación Zn/Fe necesaria para que se de la co-deposición del hierro, es decir, que el hierro se co-depositará con concentraciones de zinc superiores. Sin embargo, el pH (Fig. 4.29 b)) sí que sigue la tendencia observada anteriormente, es decir, cuando el fenómeno de la co-deposición del hierro empieza a producirse en el reactor electroquímico, se observa una subida brusca del pH hasta rondar valores cercanos a 2. Esto corrobora el hecho de que los pHs muy ácidos inhiben la deposición del hierro. También se observa que según se aumenta la intensidad aplicada se obtienen unos valores de pH mayores, lo cual se asocia con una mayor importancia de la reacción de evolución del hidrógeno con la intensidad aplicada. Tal y como era de esperar, para las dos intensidades menos catódicas, el pH nunca llega a valores cercanos a 2, puesto que la co-deposición del hierro no se produce en estas condiciones.

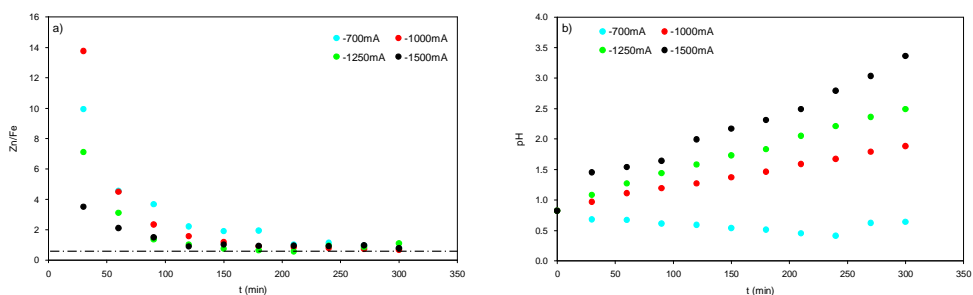


Fig. 4.29: Evolución del ratio de zinc y hierro, a), y del pH, b), en la cámara catódica con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. $[Cátodo]_0 = 0.1M$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl ; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

Una vez analizado el efecto de la intensidad aplicada sobre las cantidades totales de zinc y hierro depositadas y transportadas a través de la membrana, se realizará un estudio más profundo del comportamiento del reactor mediante

el análisis de las figuras de mérito para el zinc que se deposita proveniente de la cámara anódica y para el zinc total depositado. Para el cálculo de las mencionadas figuras de mérito se han usado las ecuaciones 4.2-4.4.

En las Figs. 4.30 a) y b) se presentan la evolución de la conversión del zinc “anódico” y “total”, respectivamente, para todas las intensidades aplicadas. En ambas figuras se observa que la conversión del zinc, tanto anódico como total, aumenta con la intensidad aplicada. Estas figuras nos muestran que existe una mayor diferencia entre los valores de conversión obtenidos para las diferentes intensidades en el caso del zinc anódico que en el caso del zinc total. Esto se asocia a que, pese que el zinc depositado supera en todo momento al zinc que pasa a través de la membrana, la intensidad aplicada provoca mayores aumentos en la velocidad de transporte del zinc que en la velocidad de deposición. Se puede concluir, por lo tanto, que el fenómeno de transporte está más favorecido por el efecto de la intensidad aplicada que el fenómeno de electrodeposición.

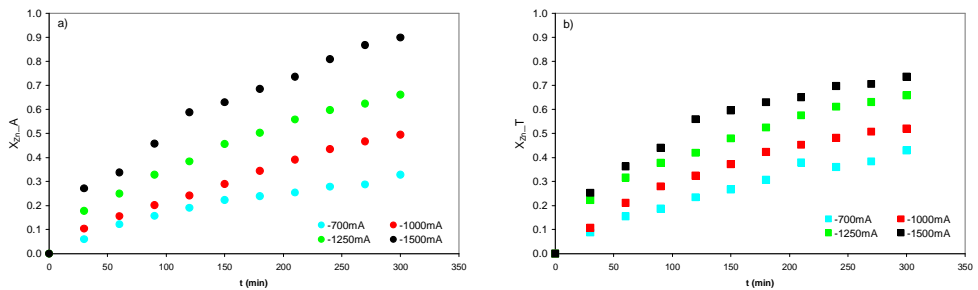


Fig. 4.30: Evolución de la conversión del zinc anódico, a), y total, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. $[Cátodo]_0 = 0.1M$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

Respecto al rendimiento eléctrico del zinc anódico y total, su evolución con el tiempo para las mismas condiciones presentadas en la Fig. 4.27 se muestra en la Fig. 4.31 a) y b), respectivamente. Para los valores de la intensidad aplicada menos catódicos que $-1250mA$, el rendimiento eléctrico del zinc total es mayor que el del zinc anódico debido al hecho de que el zinc anódico tiene que pasar a través de la membrana previamente a su deposición y, como se ha explicado anteriormente, la velocidad de transporte del zinc es menor que su velocidad

de deposición para estas intensidades. Sin embargo, para las intensidades aplicadas más catódicas, esta tendencia se invierte a partir de los 90min para -1500mA y 270min para -1250mA, es decir, a partir de ese momento el rendimiento eléctrico del zinc anódico se hace mayor que el del zinc total. Este comportamiento se relaciona con el aumento de la velocidad de transporte del zinc (Fig. 4.27 a)) provocado por la generación de inestabilidades hidrodinámicas en la capa límite difusiva de la membrana cuando se trabaja por encima de la intensidad límite de la membrana [19, 20] que provoca una mejora en la transferencia de materia. Cabe destacar que para el rendimiento total, al contrario del comportamiento observado para este parámetro en el RUC (Fig. 3.30) y para el reactor de membranas con la MIA (Fig. 4.9), donde el rendimiento eléctrico disminuye con la intensidad aplicada, para el reactor de membranas con la MEC (Fig. 4.27 b)) todas las intensidades presentan rendimientos eléctricos similares. Este comportamiento se puede asociar al hecho de que el proceso limitante es el transporte a través de la membrana en las condiciones analizadas en esta figura. Por otro lado, el rendimiento anódico muestra un efecto claramente beneficioso del aumento de la intensidad pues, tal y como se comentó para la gráfica anterior, el fenómeno de transporte está más favorecido por el efecto de la intensidad aplicada que el fenómeno de electrodeposición del zinc.

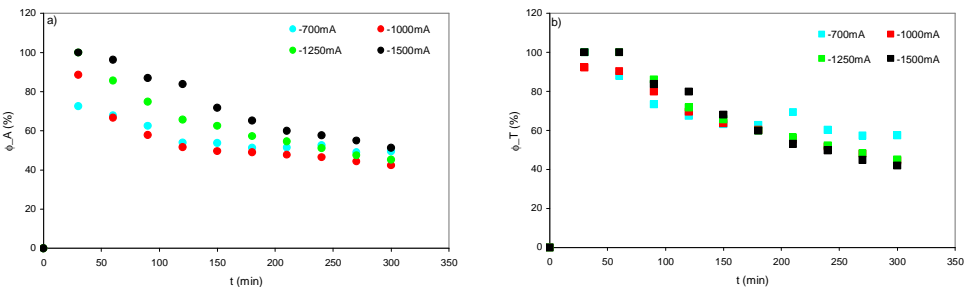


Fig. 4.31: Evolución del rendimiento eléctrico del zinc anódico, a), y total, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. $[\text{Cátodo}]_0 = 0.1\text{M}$ de ZnCl_2 en 0.1M HCl ; $[\text{Ánodo}]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

La evolución de la productividad específica del zinc anódico y total con el tiempo para todos los casos estudiados anteriormente aparece en la Fig. 4.32 a) y b). Tanto la productividad específica del zinc total como del anódico

disminuyen con el tiempo según el zinc es eliminado de la disolución en la cámara catódica. Este efecto es mucho menor para las intensidades menos catódicas, -1000mA y -700mA, ya que la velocidad de deposición del zinc es menor (Fig. 4.27 y b)) y, por lo tanto, la disminución de la concentración de zinc en la cámara catódica es menor. En todos los casos bajo estudio, la productividad específica total del zinc aumenta con la intensidad aplicada debido al aumento en la rugosidad de la superficie del cátodo, debido al zinc depositado, y a la mayor generación de turbulencias asociadas al proceso de reducción del hidrógeno. Por otra parte, la productividad específica anódica aumenta con la intensidad aplicada debido al aumento del transporte de iones a través de la membrana con la intensidad aplicada. Al igual que para la conversión, las diferencias entre los valores obtenidos por la productividad anódica superan a las de la productividad total. Este hecho se asocia al mayor impacto que ejerce la intensidad aplicada sobre la velocidad de transporte del zinc a través de la membrana.

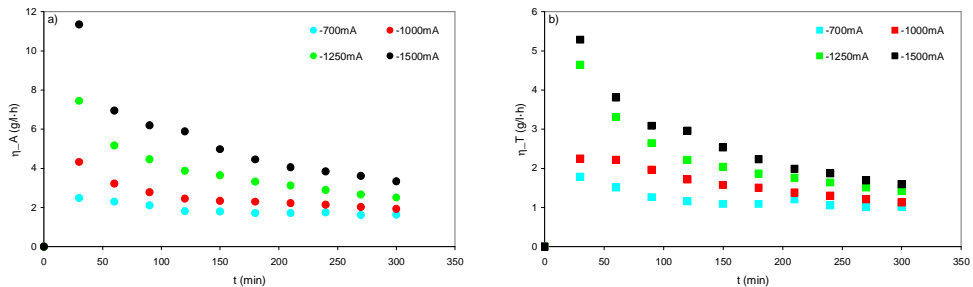


Fig. 4.32: Evolución de la productividad específica del zinc anódico, a), y total, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. [Cátodo]₀ = 0.1M de ZnCl₂ en 0.1M HCl; [Ánodo]₀ = Muestra real en dilución 1:10.

Con respecto al consumo energético específico del zinc, tanto anódico como total, su evolución con el tiempo para las condiciones presentadas anteriormente se muestra en las Figs. 4.33 a) y b). Para las intensidades aplicadas menos catódicas, -700mA y -1000mA, la energía específica total del zinc presenta valores menores que los de la anódica debido al coste energético que supone el transporte de éstas especies a través de la membrana. De nuevo, la intensidad de -1500mA muestra una tendencia inversa, es decir, sus valores de E_{s_A} son menores que los de E_{s_T} ; por otra parte, la intensidad de -1250mA

muestra ambas tendencias, para valores de tiempo inferiores a 270min sigue la tendencia de las intensidades menos catódicas y, para tiempos mayores, la tendencia que muestra es la de la intensidad más catódica. Esta menor energía específica consumida por el proceso anódico, como ya hemos explicado anteriormente, se asocia al aumento de la velocidad de transporte del zinc (Fig. 4.27 a)) provocado por la generación de inestabilidades hidrodinámicas en la capa difusiva de la membrana cuando se trabaja a intensidades superiores a la límite de la membrana. El hecho de que no se observen grandes diferencias de E_{s_T} para los valores intermedios de intensidad se asocia a la mayor mejora del fenómeno de transporte con la intensidad aplicada.

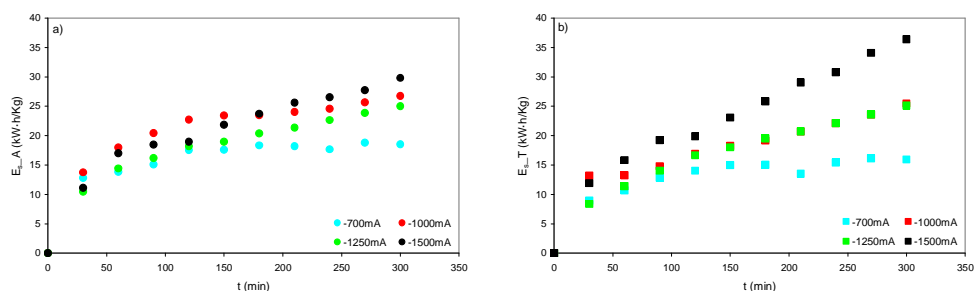


Fig. 4.33: Evolución de la energía consumida específica del zinc anódico, a), y total, b), con el tiempo en función de la intensidad aplicada para el reactor de membrana con la MIC. $[Cátodo]_0 = 0.1M$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

Resumiendo los resultados presentados en este punto, se concluye que la única manera de evitar la co-deposición en presencia de la MIC es añadir una disolución sintética de zinc. No obstante, para la concentración añadida, $0.1M$ de $ZnCl_2$ y $0.1M$ de HCl, no se alcanzan las condiciones de equilibrio por lo que el zinc presente en la cámara catódica será inevitablemente consumido, lo que provocará la co-deposición del hierro y, además, disminuirá la efectividad del tratamiento. Este hecho se dará a menores valores de tiempo cuanto mayor sea la intensidad aplicada.

Determinación de la intensidad límite de la membrana.

Como ya se comentó anteriormente durante el análisis de las figuras de mérito para las cantidades de zinc que atraviesan la membrana y se depositan (Fig.

4.27 a) y b)), los resultados obtenidos sugieren que no se alcanzan las condiciones de equilibrio entre el zinc que pasa a través de la membrana y el que se deposita para las intensidades aplicadas ya que el zinc que se deposita siempre es mayor que el zinc que atraviesa la membrana y, consecuentemente, el zinc añadido en la cámara catódica acabará siendo consumido. Esta situación puede evitarse mediante la modificación de diferentes parámetros: una posible solución sería aumentar la intensidad aplicada con el objetivo de mejorar la velocidad de paso del zinc a través de la membrana, por otra parte, otra posible solución sería reducir la concentración de zinc añadido en el compartimento catódico para conseguir disminuir la velocidad de deposición del zinc sobre la superficie del cátodo. Con el objetivo de establecer la intensidad máxima de operación, se procedió a la determinación de este parámetro.

La intensidad límite de la membrana se obtiene a partir de las curvas de polarización [19]. Trabajar por encima de esta intensidad puede provocar problemas en el funcionamiento del reactor por lo que se hace necesario conocer su valor. Una curva de polarización refleja la relación entre la intensidad aplicada y la correspondiente caída de potencial a través de la membrana y las capas límite adyacentes. La determinación de la intensidad límite (i_{lim}) proporciona información sobre la limitación en el transporte de iones en los sistemas de membranas de intercambio iónico [21]. La Fig. 4.34 muestra la curva de polarización obtenida para el baño de decapado en dilución 1:10, con un área de membrana de $3,53\text{cm}^2$. En esta figura aparecen dos regiones claramente diferenciadas, la primera de las cuales se caracteriza por un aumento lineal de la caída del potencial a través de la membrana, U_m , con el incremento de la intensidad aplicada y se conoce como la región óhmica [19]. La segunda región se conoce como la zona del “plateau” porque, en esta zona, se alcanza la intensidad límite y pequeños aumentos de la intensidad aplicada conducen a elevados incrementos en la caída de potencial de la membrana. El valor de la intensidad límite se alcanza cuando el fenómeno de “polarización por concentración” se desarrolla en las cercanías de la superficie membrana y hay escasez de iones en la capa límite próxima a la membrana. La densidad de corriente límite, i_{lim} , se determina experimentalmente a partir de la intersección de la zona óhmica y la zona del “plateau”, tal y como se puede observar en la Fig. 4.34. A partir de la dicha intersección se obtuvo un valor de $i_{lim} =$

-140.60mA/cm², que teniendo en cuenta el área de la membrana proporciona una I_{lim} de -1690mA.

Posteriormente, se realizó una electrólisis a -1750mA para comprobar los efectos de trabajar por encima de la intensidad límite desde el principio del experimento. Cuando se finalizó este ensayo, se observó la aparición de un precipitado de hidróxido de hierro en la interfase membrana-disolución de la cámara anódica, Fig. 4.35. La presencia de este precipitado incluso a elevadas concentraciones de HCl es la consecuencia del fenómeno de disociación del agua (“water splitting”) que se da cuando se trabaja a intensidades superiores a la límite [22]. En este caso, los protones, generados por la separación de la molécula del agua, son transportados a través de la MIC desde el compartimento anódico mientras que los OH⁻ permanecen en ésta cámara. Estos OH⁻ son los responsables de los aumentos de pH en la cara anódica de la MIC, y de la consecuente precipitación del hidróxido de hierro (Fe(OH)₃). Teniendo en cuenta que la intensidad límite de la membrana depende, de forma proporcional, de la concentración de la disolución [23], cabe esperar que las diferencias observadas entre el comportamiento de las intensidades de -700mA y -1000mA, respecto a las observadas en los últimos momentos de los experimentos a -1250mA y durante los ensayos a -1500mA estén asociadas a la proximidad de la intensidad límite de la membrana a los valores de intensidad aplicados. De estos ensayos puede concluirse que aumentar la intensidad aplicada para llegar a la situación de equilibrio entre la cantidad de zinc que pasa a través de la membrana y la que se deposita en la superficie del cátodo no es una opción puesto que se debería trabajar por encima de la I_{lim} de la membrana con la consecuente precipitación de los hidróxidos de hierro sobre la superficie de la misma y con el consecuente incremento del consumo energético que esto genera.

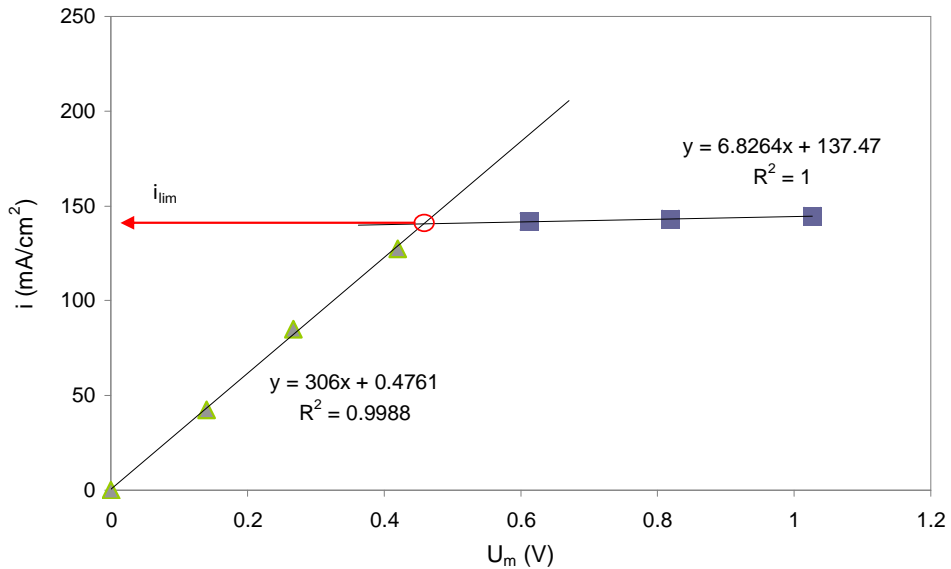


Fig. 4.34: Curva de polarización de los baños agotados de decapado en dilución 1:10.



Fig. 4.35: Aspecto de la NAFION-117, cara anódica, después de los ensayos realizados por encima de la intensidad límite, $I = -1750\text{mA}$.

4.3.2.4- Efecto de la concentración de zinc en la cámara catódica

Una vez estudiado el comportamiento del reactor con la NAFION-117 tratando los baños agotados de decapado en dilución 1:10 en la cámara anódica, con una disolución 0.1M de ZnCl_2 en 0.1M de HCl en el compartimento catódico, bajo

diferentes intensidades aplicadas, se ha determinado que bajo ninguna de las condiciones anteriores se alcanza una situación de equilibrio entre la cantidad de zinc que atraviesa la membrana y la cantidad de zinc que se deposita en la superficie del cátodo. Esto supone un problema para evitar que se produzca la co-deposición del hierro en el planteamiento de un posible reactor en continuo o incluso para un reactor discontinuo trabajando durante tiempos suficientemente elevados como para disminuir la concentración presente en la cámara catódica hasta niveles tales que debiliten el film de hidróxidos de zinc. Por lo tanto, con el objetivo de alcanzar la situación de equilibrio mencionada anteriormente, se considera la alternativa de disminuir la concentración de zinc presente en el compartimento catódico. Así pues, se procede al análisis de dos concentraciones, inferiores a la del punto anterior, de zinc en el compartimento anódico: 0.02M y 0.05M. Todos estos experimentos se realizaron bajo la misma intensidad aplicada de -1A.

En la Fig. 4.36 a) y b) se representan, respectivamente, las evoluciones de la cantidad total de zinc que pasa a través de la membrana y la cantidad total de zinc depositado donde se han incluido los datos de concentración catódica de 0M y 0.1M de $ZnCl_2$ en 0.1M de HCl estudiados anteriormente para comparar los resultados. De estas figuras se desprende que la cantidad de zinc que es transportado a través de la membrana de la cámara anódica a la catódica parece independiente de la cantidad total de zinc añadida al compartimento catódico, por lo que el paso de especies por difusión a través de la membrana se puede considerar despreciable respecto a las fuerzas electromigratorias, mientras que la cantidad de zinc depositada se ve afectada tan sólo por la mayor de las concentraciones, es decir, por 0.1M. Esto se asocia a que para concentraciones inferiores a 0.1M de $ZnCl_2$ se esté trabajando por encima de la intensidad límite del proceso de deposición del zinc desde el principio de la electrólisis por lo que se obtendrían las máximas velocidades de deposición del zinc. Por otra parte, de la comparación de ambas figuras se desprende que para concentraciones de zinc añadidas iguales o inferiores a 0.05M, la cantidad total de zinc que pasa a través de la membrana es equiparable a la cantidad de zinc que se deposita sobre el electrodo, es decir, que para concentraciones de zinc en la cámara catódica iguales o inferiores a 0.05M se alcanza la situación de equilibrio.

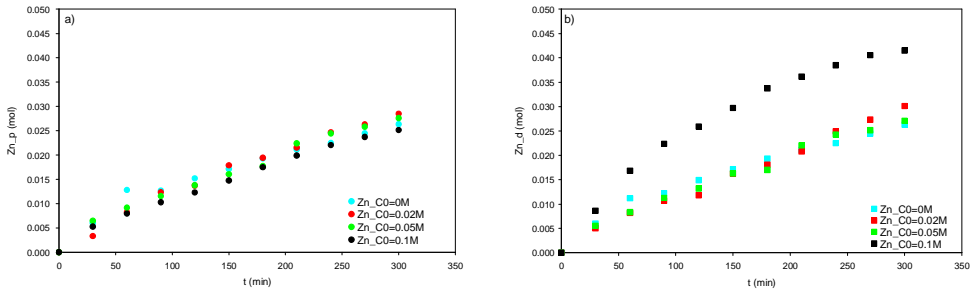


Fig. 4.36: Evolución de la cantidad total de zinc que atraviesa la membrana, a), y que se deposita en la superficie del cátodo, b), con el tiempo en función de la concentración de zinc añadida en la cámara catódica y bajo $-1A$ de intensidad aplicada. $[Cátodo]_0 = XM$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

Por otra parte, el mismo análisis realizado para el zinc en la Fig. 4.36 aparece en la Fig. 4.37 para el hierro. Al igual que para el zinc, la cantidad de hierro que pasa a través de la membrana parece ser independiente de la cantidad de zinc añadida en la cámara catódica. No obstante, respecto a la cantidad de hierro depositado, cabe destacar que el fenómeno de la co-deposición se produce para las concentraciones de zinc añadidas inferiores a $0.05M$.

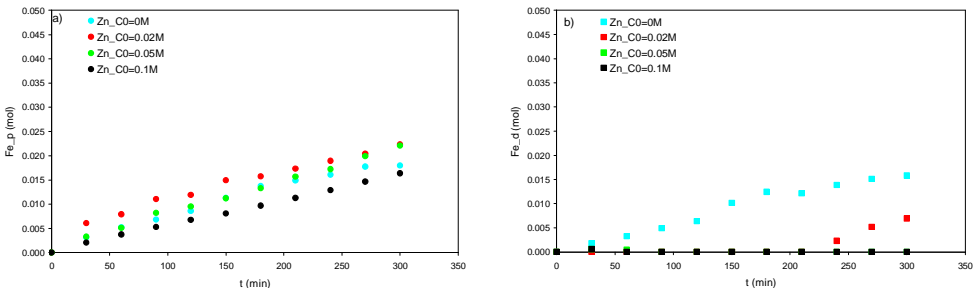


Fig. 4.37: Evolución de la cantidad total de hierro que atraviesa la membrana, a), y que se deposita en la superficie del cátodo, b), con el tiempo en función de la concentración de zinc añadida en la cámara catódica y bajo $-1A$ de intensidad aplicada. $[Cátodo]_0 = XM$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl; $[Ánodo]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10.

Si analizamos, en este caso, los parámetros ratio Zn/Fe y pH, Figs. 4.38 a) y b) respectivamente, se observa que, para la misma intensidad aplicada ($-1A$), se sigue el mismo patrón, es decir, la co-deposición del hierro se produce para

ratios inferiores a 0.6 (línea discontinua del gráfico) que sobre todo se da cuando no se añade zinc inicial en la cámara catódica o cuando la concentración añadida es de 0.02M. Respecto al pH, en todos los casos se observa un aumento del mismo con el tiempo asociado al consumo de protones por parte de la reacción de evolución del hidrógeno. Asimismo se observan aumentos bruscos del pH que rondan el valor de 2 cuando se produce el fenómeno de la co-deposición. En todos los casos bajo estudio, Figs. 4.15, 4.23, 4.29 b) y 4.38 b), se ha observado este fenómeno por lo que cabe destacar el pH como un parámetro crítico en el fenómeno de la co-deposición del hierro.

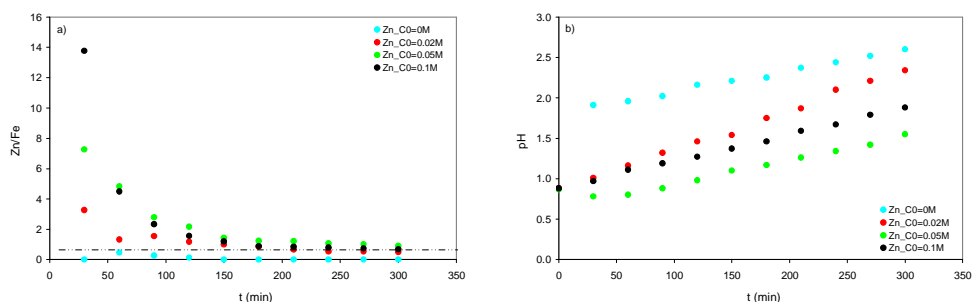


Fig. 4.38: Evolución del ratio zinc/hierro, a), y del pH, b), con el tiempo en función de la concentración añadida en la cámara catódica y bajo $-1A$ de intensidad aplicada. $[\text{Cátodo}]_0 = X M$ de ZnCl_2 en $0.1 M$ HCl ; $[\text{Ánodo}]_0 = \text{Muestra real dilución } 1:10$.

El hecho de presentar, las concentraciones de zinc catódicas inferiores a $0.1 M$, unas cantidades de zinc depositadas equiparables tal y como se observa en la Fig. 4.36, provoca la obtención, siguiendo la Ec. 3.1, de una conversión menor cuanto mayor es la concentración añadida en la cámara catódica, puesto que aumenta el número total de moles sobre los que se compara. Respecto al rendimiento eléctrico y la productividad específica, la menor conversión obtenida por las concentraciones más elevadas se ve compensada por la mayor concentración inicial, Ecs. 3.2 y 3.3, de forma que los valores obtenidos son similares, para las concentraciones menores a $0.1 M$. Es destacable el hecho de que la energía consumida específica, no presenta este comportamiento debido al menor potencial de celda obtenido con la mayor concentración de zinc catódico inicial añadido puesto que se ve aumentada la conductividad de la disolución. Por lo tanto, a mayor concentración de zinc inicial añadida en la cámara catódica, menor potencial de celda y menor, también, energía específica consumida, Ec 3.4. Todo ello se observa en las Fig. 4.39 a)-e). Para la

concentración catódica inicial más elevada, al no trabajar a la I_{lim} de la electrodeposición, la velocidad de deposición Fig. 4.36 b) es suficientemente alta como para proporcionar unos mejores resultados para todas las figuras de mérito.

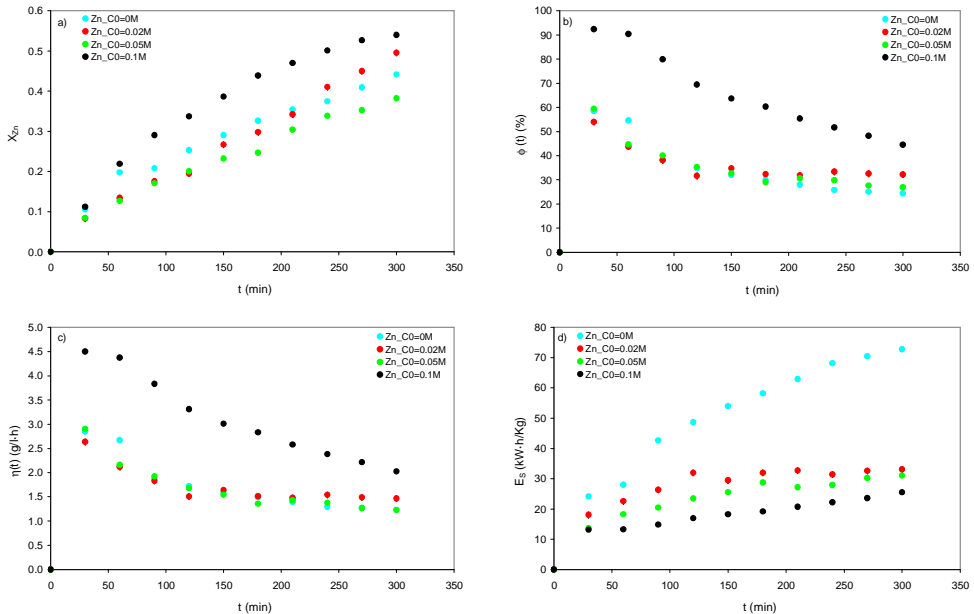


Fig. 4.39: Evolución de las diferentes figuras de mérito con el tiempo en función de la concentración de zinc añadida en la cámara catódica y bajo -1A de intensidad aplicada. $[Cat]_0 = XM$ de $ZnCl_2$ en $0.1M$ HCl; $[A]_0 =$ Muestra real en dilución 1:10. a) conversión, b) rendimiento eléctrico, c) productividad específica, d) energía específica consumida.

Pese a que los resultados obtenidos para $0.05M$ de $ZnCl_2$ son más desfavorables que los obtenidos para $0.1M$ en cuanto a los valores de las figuras de mérito, sin embargo, es con esta concentración con la que se alcanza un equilibrio entre Zn_p y Zn_d . Esto permitirá tratar los baños agotados de decapado durante toda la electrólisis bajo unas condiciones en las que se mantendrá constante la concentración de zinc presente en la cámara catódica, con los beneficios demostrados que esto supone.

4.4-Conclusiones

- El uso de cualquiera de las membranas estudiadas, IONICS AR-204-SZRA-412 o NAFION-117 como separador evita la presencia de cloro en el compartimento catódico y, por lo tanto, desaparece el fenómeno de redisolución del zinc. Además, la desaparición de éste fenómeno permite tanto la obtención del parámetro $k \cdot a_e$ en modo galvanostático como la eliminación del zinc presente en la disolución bajo la intensidad menos catódica (-150 mA).
- El fenómeno de co-deposición del hierro se observa cuando la relación zinc/hierro es favorable para el hierro y, al mismo tiempo, el pH de la disolución ronda valores cercanos a 2 o superiores. Respecto a la relación necesaria para el inicio de la co-deposición, ésta aumenta con el aumento de la concentración debido a la mayor proporción de clorocomplejos del zinc. Asimismo, intensidades muy elevadas provocan que la relación necesaria para la co-deposición aumente, debido a que el consumo del zinc que forma la capa de hidróxidos es superior a la cantidad de zinc que llega para regenerarlo. Por otra parte, el pH a partir del cual se produce la co-deposición se asocia a la inhibición de la deposición del hierro a pHs muy ácidos. Cabe destacar que los potenciales de electrodo registrados cuando se produce este fenómeno evolucionan hacia potenciales menos catódicos, correspondientes a las aleaciones de zinc-hierro.
- Respecto al tratamiento de los baños agotados de decapado en dilución 1:50 en el reactor de membranas con la MIA, según se desplaza la intensidad aplicada hacia valores más catódicos, la conversión del zinc aumenta, así como la del hierro, debido al aumento de las velocidades de reducción de ambos metales. No obstante, este aumento de la intensidad aplicada (en valor absoluto) provoca una disminución del rendimiento eléctrico como consecuencia de la mayor importancia de las reacciones secundarias, como la reacción de evolución del hidrógeno o la co-deposición del hierro; lo cual implica un

mayor consumo energético. El valor óptimo de intensidad respecto al t_{100} es el de -700mA pues presenta los valores óptimos para la conversión, rendimiento eléctrico y productividad específica del zinc y, aunque presenta el valor máximo de energía específica consumida, el resto de parámetros compensan este hecho.

- De la comparación de los resultados obtenidos para el reactor con la MIA y los del reactor de un solo compartimento (RUC), respecto del t_{100} y pese a presentar el reactor de dos compartimentos un volumen 2.5 veces superior, se observan valores mayores de conversión del zinc y de su rendimiento eléctrico para el reactor con la MIA, debido a que la membrana evita el ataque del cloro sobre los depósitos de zinc. Por otra parte, los valores obtenidos de E_s y η para ambos reactores son muy similares, debido a que los t_{100} obtenidos para el RUC son menores y los resultados obtenidos para estos parámetros todavía no se ven muy afectados por el fenómeno de redisolución del zinc y, para el caso de E_s , cabe añadir el aumento del potencial de celda asociado a la caída óhmica introducida por la membrana. Finalmente, si se comparan los valores de $k \cdot a_e$ obtenidos en presencia y ausencia de la membrana, los valores obtenidos en presencia de la membrana son mucho mayores a los obtenidos sin ella al verse, el reactor MIA, libre de los efectos negativos del cloro.
- Respecto al tratamiento de los baños agotados de decapado en dilución 1:50 con el reactor MIC-1, presenta inicialmente valores inferiores para todas las figuras de mérito a los obtenidos por parte del RUC y a los del reactor con la MIA, esto se debe a que el zinc debe atravesar la membrana previamente a su electrodeposición con lo que la reacción de evolución del hidrógeno es la reacción principal durante los primeros instantes de la electrólisis. No obstante, para tiempos elevados, los resultados de la MIC-1 mejoran hasta igualar a aquellos obtenidos por el RUC, aunque son siempre inferiores a los obtenidos por el reactor MIA. Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos respecto a la co-deposición del hierro, cabe destacar que los experimentos con la MIC-1 son los únicos en los que no se observa este

fenómeno ya que el hierro es oxidado en la cámara anódica y la NAFION-117 retiene los iones trivalentes, de forma que el ratio zinc/hierro se mantiene suficientemente elevado como para inhibir la co-deposición del hierro.

- Una vez se aumenta la concentración de los baños de decapado, hasta un factor de dilución de 1:10, se observa, por una parte, un empeoramiento de los resultados obtenidos con el RUC, debido a la mayor generación de cloro gas. Por otra parte, los resultados obtenidos por la MIC-1 mejoran considerablemente con el aumento de la concentración del baño, aunque la ausencia de zinc inicial en el compartimento catódico provoca, al aumentar la concentración del baño, la co-deposición del hierro. Este problema se soluciona al añadir zinc en la cámara catódica, cosa que sucede en los experimentos con la MIC-2 donde, a parte de evitar la co-deposición del hierro, la presencia de zinc desde los primeros instantes de la electrólisis en el compartimento catódico mejora las figuras de mérito obtenidas hasta situarlas a un nivel similar al de los resultados obtenidos por el reactor MIA.
- Durante los ensayos en presencia de la MIC con 0.1M de $ZnCl_2$ en la cámara catódica (MIC-2) a diferentes intensidades, se observa que la cantidad de zinc que se deposita supera a la cantidad de éste que pasa a través de la membrana independientemente de la intensidad aplicada y pese a que ambas cantidades aumentan según la intensidad adquiere valores más catódicos. Por lo tanto, el zinc presente en el compartimento catódico irá disminuyendo con el tiempo hasta ser consumido completamente, siendo menor el tiempo necesario para su desaparición según aumenta la intensidad aplicada. Las intensidades más catódicas (-1250 y -1500mA) consiguen que el rendimiento eléctrico prácticamente no disminuya con la intensidad aplicada y que las figuras de mérito para el zinc anódico sean mejores que para el zinc total. Estas mejoras están asociadas con intensidades aplicadas cercanas o superiores a la intensidad límite de la membrana, que se cifra en -1690mA. Su dependencia con la concentración corrobora el hecho de que en las intensidades más catódicas se supere la I_{lim} . Sin embargo

ambas intensidades presentan el problema de la co-deposición del hierro, por lo que se fijaría la intensidad óptima de operación en -1000 mA.

- Del análisis de las curvas de polarización en el estudio de la membrana se extrae la conclusión de que trabajar por encima de la intensidad límite provoca el ensuciamiento de la membrana por hidróxidos de hierro que son producidos por aumentos locales del pH en la interfase de la membrana-disolución e impiden el correcto funcionamiento del reactor, provocando un aumento del consumo energético del mismo.
- Respecto al efecto de la concentración añadida en el compartimento catódico de la MIC, ésta no afecta a la cantidad de zinc que atraviesa la membrana, puesto que las fuerzas difusivas son despreciables respecto a las electromigratorias pero sí que influye en la cantidad de zinc depositado. Para todas las concentraciones inferiores a 0.1M se obtiene un equilibrio entre la cantidad de zinc que atraviesa la membrana y la que se deposita sobre el cátodo. No obstante, tan sólo a partir de 0.05M de zinc se evita la co-deposición del hierro. Por tanto, la concentración óptima elegida sería la de 0.05M.

4.5- Referencias

- [1] O. Caldwell-Ralston, *Electrolytic Deposition and Hydrometallurgy of Zinc*, in: McGraw-Hill Book Company (ed.). 1921, 124-138.
- [2] B. K. Thomas, D. J. Fray. The effect of additives on the morphology of zinc electrodeposited from a zinc chloride electrolyte at high current densities. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1981; 11: 677-683.
- [3] R. F. la Costa, J. Z. Ferreira, C. Deslouis. Electrochemical study of the interactions between trivalent chromium ions and Nafion perfluorosulfonated membranes. *Journal of Membrane Science*. 2003; 215: 115-128.
- [4] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, I. Sekine. The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999; 103: 3315-3322.
- [5] M. Taky, G. Pourcelly, C. Gavach, A. Elmidaoui. Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium(III) solutions. *Desalination*. 1996; 105: 219-228.
- [6] H. Strathmann, *Electromembrane Processes: Basic Aspects and Applications*, E. Drioli, L. Giorno (eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Oxford. 2010, 391-429.
- [7] J. Balster, O. Krupenko, I. Pünt, D. F. Stamatialis, M. Wessling. Preparation and characterisation of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonated poly(ether ether ketone). *Journal of Membrane Science*. 2005; 263: 137-145.
- [8] M. Kumar, M. A. Khan, Z. A. Al-Othman, M. R. Siddiqui. Polyaniline modified organic-inorganic hybrid cation-exchange membranes for the separation of monovalent and multivalent ions. *Desalination* 2013; 325: 95-103.

- [9] E. Gómez, E. Pelaez, E. Vallés. Electrodeposition of zinc+iron alloys: I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999; 469: 139-149.
- [10] Z. Zhang, W. H. Leng, H. B. Shao, J. Q. Zhang, J. M. Wang, C. N. Cao. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001; 516: 127-130.
- [11] P. Díaz-Arista, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. J. Fabri Miranda. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*. 2002; 47: 4091-4100.
- [12] H. Dahms, I. M. Croll. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *Journal of Electrochemical Society*. 1965; 112: 771-775.
- [13] M. E. Vallejo, F. Persin, C. Innocent, P. Sstat, G. Pourcelly. Electrotransport of Cr(VI) through an anion exchange membrane. *Separation and Purification Technology*. 2000; 21: 61-69.
- [14] G. Pourcelly, I. Tugas, C. Gavach. Electrotransport of sulphuric acid in special anion exchange membranes for the recovery of acids. *Journal of Membrane Science*. 1994; 97: 99-107.
- [15] B. J. Robbins, R. W. Field, S. T. Kolaczowski, A. D. Lockett. Rationalisation of the relationship between proton leakage and water flux through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1996; 118: 101-110.
- [16] F. Coeuret and A. Storck, *Eléments de Génie Electrochimique*, Lavoisier (ed.), Paris. 1984.
- [17] E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001; 505: 54-61.

- [18] M. F. Dahab, D. L. Montag, J. M. Parr. Pollution prevention and waste minimization at a galvanizing and electroplating facility. *Water Science and Technology*. 1994; 30: 243-250.
- [19] M. C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Ortega. Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions. *Journal of Membrane Science*. 2011; 379: 449-458.
- [20] M. C. Martí-Calatayud, D. C. Buzzi, M. García-Gabaldón, E. Ortega, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório, V. Pérez-Herranz. Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis. *Desalination*. 2014; 343: 120-127.
- [21] P. Długolecki, B. t. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *Journal of Membrane Science*. 2010; 346: 163-171.
- [22] N. Cifuentes-Araya, C. studillo-Castro, L. Bazinet. Mechanisms of mineral membrane fouling growth modulated by pulsed modes of current during electrodialysis: Evidences of water splitting implications in the appearance of the amorphous phases of magnesium hydroxide and calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014; 426:221-234.
- [23] K. S. Spiegler. Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces. *Desalination*. 1971; 9: 367-385.

5- Conclusiones finales

En la búsqueda de un tratamiento adecuado para los baños agotados de decapado provenientes de la industria de galvanizado en caliente, la recuperación electroquímica se postula como una alternativa medioambientalmente atractiva. La presente Tesis Doctoral ha estudiado esta técnica en profundidad de forma que se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- **Del estudio electroquímico se desprende que:**
 - La deposición en masa del zinc (conocida también como proceso OPD, over potencial deposition), que comienza a partir de -1V, presenta su máximo a un potencial de -1.5V. Esta deposición se da mediante la formación de una película previa de $Zn(OH)_2$ sobre la superficie del electrodo promovida por los aumentos locales del pH.
 - El proceso de deposición del zinc es un proceso irreversible que está controlado tanto por la transferencia de materia como por la de carga eléctrica.
 - El coeficiente de difusión del zinc determinado presenta un valor de $1.66 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$.
 - Desde los -0.2V hasta alcanzar el potencial de deposición en masa del zinc se forman monocapas de éste elemento sobre la superficie del electrodo. Este fenómeno se conoce como UPD (under potencial deposition) y, a diferencia de la deposición en masa, se trata de un proceso reversible y controlado, únicamente, por la transferencia de materia.
 - La acidez del electrolito favorece la deposición del zinc. No obstante, la presencia de HCl enmascara el fenómeno UPD del zinc y si está en concentración suficientemente elevada ($\geq 0.5M$) se enmascara también el proceso OPD.

- La deposición del hierro se da a un potencial de -1.25V , mediante la formación de diferentes fases de hierro metálico.
 - La presencia de ácido en elevadas concentraciones inhibe la deposición del hierro.
 - El zinc y el hierro siguen un mecanismo de co-deposición anómala que permite al zinc, menos noble que el hierro, depositarse previamente a éste ya que los hidróxidos de zinc que se forman como paso previo a su deposición inhiben la deposición del hierro.
 - La relación entre las concentraciones de Zn(II) y de Fe(II) presentes en la disolución es un factor determinante para la co-deposición de ambos metales.
 - El comportamiento de los baños agotados en dilución 1:50 es muy parecido al de las mezclas sintéticas estudiadas anteriormente. Como el ratio de Zn(II)/Fe(II) del baño es favorable al zinc, su comportamiento se asemeja al de una disolución de zinc libre de hierro, aunque la presencia de hierro en los depósitos se mantiene.
-
- **Del estudio del reactor electroquímico se concluye que:**
 - Por lo que respecta a la muestra sintética de zinc en modo potencioestático, el potencial óptimo según el parámetro t_{100} es de -1.375V . El ataque a los depósitos de zinc por parte del cloro gas generado en el ánodo se observa durante los últimos momentos de la electrólisis para -1.5V .
 - Si se trabaja con la muestra sintética de zinc en modo galvanostático, el valor de intensidad óptimo según el parámetro t_{100} es el más catódico, -700mA . Para ésta intensidad también se observa el fenómeno de redisolución del zinc.

- La presencia de hierro en la mezcla sintética, para ambos modos de funcionamiento, favorece el ataque de los depósitos de zinc por parte del cloro gas. Además afecta negativamente al rendimiento eléctrico del zinc debido al par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y al aumento de la reacción de evolución del medio (HER) en presencia de hierro. La elevada concentración de zinc junto con la acidez de la disolución evitan la co-deposición de hierro bajo estas condiciones.
 - Si se comparan ambos modos de operación para el tratamiento de las disoluciones sintéticas de zinc, se desprende que la presencia de la reacción de evolución del hidrógeno desde los primeros instantes de la electrólisis provoca la pérdida de la selectividad característica del modo potencioestático.
 - Respecto a la muestra real proveniente de los baños agotados de decapado en dilución 1:50, desde el punto de vista del t_{100} los valores de potencial y de intensidad óptimos son, respectivamente, -1.75V y -700mA. La presencia de hierro en los baños agotados disminuye la conversión y el rendimiento eléctrico obtenidos. No obstante, el hierro se co-deposita junto con el zinc una vez se ha superado el 50-60% de conversión del zinc y cuando el pH de la disolución es mayor de 2.
 - El mecanismo de co-deposición anómala Zn-Fe observado parece estar de acuerdo con el modelo propuesto por Dahms et al. donde la relación de las concentraciones Zn/Fe determina, junto con el pH, la co-deposición del hierro.
- **Las conclusiones del estudio del reactor electroquímico de membrana son:**
 - El uso de cualquiera de las membranas estudiadas, IONICS AR-204-SZRA-412 o NAFION-117 como separador evita la presencia de cloro en el compartimento catódico y, por lo tanto, desaparece el fenómeno de redisolución del zinc.

- Aumentos de la concentración de los baños agotados aumentan la relación de las concentraciones de Zn y Fe necesarias para la co-deposición por la menor presencia de zinc libre. Intensidades muy elevadas no permiten la regeneración de la capa de hidróxidos de zinc y permiten la co-deposición de hierro.
- Del tratamiento de los baños agotados de decapado en dilución 1:50 en el reactor de membranas con la MIA el valor óptimo de intensidad respecto al t_{100} es el de -700mA.
- Si se comparan los resultados obtenidos para el reactor en la membrana de intercambio aniónico (MIA) y los del reactor de un compartimento (RUC) para los baños agotados en dilución 1:50, la presencia de la membrana mejora los resultados obtenidos, pese al mayor volumen de reactor y a la caída óhmica de la membrana, debido a la ausencia de cloro en las proximidades del cátodo.
- Pese a que el uso del reactor en presencia de la membrana de intercambio catiónico (MIC), en el tratamiento de los baños agotados 1:50, evita el fenómeno de redisolución del zinc y la co-deposición del hierro, la ausencia de zinc en el compartimento catódico durante los primeros instantes de la electrólisis empeora los resultados obtenidos con éste reactor con respecto a los obtenidos con la MIA.
- Aumentos en la concentración del baño de decapado (dilución 1:10) empeoran los resultados obtenidos por el RUC por la mayor generación de cloro. Por otra parte, este aumento de la concentración de la disolución mejora el funcionamiento de los reactores de membranas, pese a que en presencia de la MIC permite la co-deposición del hierro.
- Añadir zinc en el compartimento catódico en presencia de la MIC mejora los resultados obtenidos con la MIC hasta igualarlos

a los obtenidos con la MIA, pero con la ventaja de impedir la co-deposición del hierro.

- Durante el estudio del efecto de la intensidad sobre el reactor con la MIC en presencia de zinc en el compartimento catódico, se determinó que la cantidad de zinc que se deposita supera a la que se transporta a través de la membrana pese a que estas cantidades se van acercando conforme se aumenta la intensidad aplicada. Pese a que trabajar cerca de la I_{lim} permite la obtención de mejores resultados, el aumento del transporte de especies a través de la membrana permite que el hierro se co-deposite junto al zinc. Por lo tanto, la intensidad óptima de operación es -1000mA.
- Trabajar por encima de la intensidad límite de la membrana genera aumentos locales del pH en la interfase de la membrana-disolución que provocan el ensuciamiento de ésta por la deposición de hidróxidos de hierro sobre la misma.
- La concentración de zinc en el compartimento catódico de los experimentos con la MIC no afecta a la cantidad de zinc que atraviesa la membrana puesto que el transporte está dominado por las fuerzas electromigratorias, pero sí afecta a la cantidad de zinc depositado. Concentraciones de 0.05M de $ZnCl_2$ o inferiores aseguran el equilibrio entre la cantidad de zinc que atraviesa la MIC y la que se deposita sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, la concentración óptima es la de 0.05M de $ZnCl_2$ puesto que concentraciones inferiores permiten la co-deposición del hierro.

Se puede concluir, por lo tanto, que el uso de un reactor de membrana con la NAFION-117 se plantea como una opción atractiva y eficaz para el tratamiento de los baños agotados de decapado en una única etapa. Para el tratamiento de los baños agotados de decapado en dilución 1:10 la concentración catódica inicial de $ZnCl_2$ deberá ser de 0.05M y la intensidad aplicada de -1000mA

Resumenes



Resumen

Actualmente, el 43% de la producción mundial de zinc se destina al proceso de galvanizado por inmersión en caliente. Previamente a la introducción de las piezas en el baño de zinc fundido, éstas necesitan una serie de tratamientos superficiales. Entre estos tratamientos cabe destacar la etapa de decapado, que consiste en la inmersión de las piezas en un baño de ácido clorhídrico para eliminar de su superficie cáscaras y restos de óxido, como la etapa más contaminante del proceso de galvanizado, ya que los baños agotados de decapado contienen elevadas concentraciones de $ZnCl_2$ y $FeCl_2$ en HCl. En la presente Tesis Doctoral se realiza un estudio en profundidad de la recuperación electroquímica del zinc, presentándola como una alternativa limpia y eficaz en la que se pretende recuperar el componente de mayor valor añadido, en su estado metálico, que podría ser directamente reintroducido en el proceso de galvanizado de zinc por inmersión en caliente.

Previamente al uso de la electrólisis como tratamiento de los baños agotados de decapado se realizó un estudio electroquímico de la disolución mediante la técnica de la voltametría cíclica. Este estudio determinó que el zinc se deposita en masa a partir de $-1V$, situándose su pico de reducción próximo a los $-1.5V$. Del análisis de las diferentes voltametrías cíclicas realizadas se dedujo que la deposición del zinc es un proceso irreversible, controlado tanto por la transferencia de materia como por la transferencia de carga, y transcurre mediante la formación de una película de hidróxidos de zinc sobre la superficie del electrodo gracias a aumentos locales del pH promovidos por la HER. También se determinó que el zinc y el hierro se depositan siguiendo un proceso de co-deposición anómala que permite que el zinc se deposite preferentemente al hierro sobre la superficie del electrodo, pues la película de $Zn(OH)_2$ inhibe la deposición del hierro. No obstante, la estabilidad de la película de $Zn(OH)_2$ depende, en gran medida, de la relación existente entre las concentraciones de Zn y Fe, del pH y de la intensidad aplicada.

A partir del estudio electroquímico se determinaron los potenciales e intensidades a aplicar en el reactor electroquímico para los modos potencioestático y galvanostático de operación. Del análisis de las diferentes figuras de mérito (X , ϕ , η y E_s), se concluyó que debido a la influencia del proceso HER (reacción de evolución del hidrógeno), el modo potencioestático

perdía la selectividad característica de este modo de operación. Así mismo, se determinó que el cloro gas generado en el ánodo ataca a los depósitos de zinc provocando su redisolución y que la presencia de hierro favorece dicha redisolución del zinc y también disminuye el rendimiento eléctrico del proceso. Por otra parte, la co-deposición del zinc y el hierro se detectó una vez la conversión del zinc sobrepasó el 50% y cuando el pH era mayor o igual a 2.

Debido al efecto negativo de la presencia de cloro en las cercanías del cátodo, se decidió usar un reactor electroquímico de membranas que actuaran como separador de ambos compartimentos. El uso de una MIA (membrana de intercambio aniónico) evitó el fenómeno de redisolución del zinc, mejorando los resultados obtenidos respecto a los experimentos realizados en ausencia de separador. No obstante, esta membrana no solucionó el problema de la co-deposición del hierro. Para evitar este fenómeno se decidió cambiar la membrana y se pasó a utilizar una MIC (membrana de intercambio catiónico). Gracias a esta nueva configuración se consiguió evitar la co-deposición del hierro aunque empeoraron los resultados del proceso debido a la ausencia de zinc en la cámara catódica durante los primeros instantes de la electrólisis. Añadir zinc en la cámara catódica en los experimentos con la MIC permitió la obtención de resultados similares a los obtenidos con la MIA. De los estudios realizados sobre el reactor con la MIC en presencia de zinc en la cámara catódica, se desprendió que elevadas intensidades favorecen los resultados obtenidos para la recuperación del zinc pero permiten la co-deposición del hierro. Además, de las curvas de polarización de la membrana se determinó que trabajar con intensidades superiores a la límite provoca el ensuciamiento de la misma. No obstante, se encontraron combinaciones de intensidad aplicada y concentración inicial de zinc en la cámara catódica que permiten la obtención de un equilibrio entre la cantidad de zinc que pasa a través de la MIC y la que se deposita sobre la superficie del cátodo, evitando además la co-deposición del hierro

Resum

Actualment, el 43% de la producció mundial de zinc es destina al procés de galvanitzat per immersió en calent. Abans d'introduir les peces en el bany de zinc fos, aquestes necessiten una sèrie de tractaments superficials. Entre les principals etapes d'aquests tractaments cal destacar l'etapa de decapatge de les peces, que consisteix en la immersió de les peces en un bany d'àcid clorhídric amb l'objectiu d'eliminar de la seua superfície corfes i restes d'òxid, com l'etapa més contaminant del procés de galvanitzat, ja que els banys esgotats de decapatge contenen elevades concentracions de $ZnCl_2$ i $FeCl_2$ en HCl. En aquesta Tesis Doctoral es realitza un estudi en profunditat de recuperació electroquímica del zinc, on es presenta aquesta tècnica com una alternativa neta i eficaç que pretén recuperar el component de major valor afegit, en el seu estat metàl·lic perquè pugua ser directament reintroduït en el procés de galvanitzat de zinc per immersió en calent.

Prèviament a l'ús de l'electròlisi com a tractament dels banys esgotats de decapatge es va realitzar un estudi electroquímico de la dissolució mitjançant la tècnica de la voltametria cíclica. Aquest estudi va determinar que el zinc es diposita en massa a partir de -1V, mentre el seu pic de reducció es situa proper als -1.5V. De l'anàlisi de les diferents voltametries cícliques realitzades es va deduir que la deposició del zinc és un procés irreversible, controlat tant per la transferència de matèria com per la transferència de càrrega, i transcorre mitjançant la formació d'una pel·lícula d'hidròxids de zinc sobre la superfície de l'elèctrode. També es va determinar que el zinc i el ferro es dipositen amb un mecanisme de co-deposició anòdica que permet la deposició preferencial del zinc sobre el ferro, ja que la pel·lícula de $Zn(OH)_2$ inhibeix la deposició del ferro. No obstant, l'estabilitat de la pel·lícula de $Zn(OH)_2$ depèn, en gran mesura, de la relació existent en la dissolució entre les concentracions de Zn i Fe, del pH i de la intensitat aplicada.

A partir de l'estudi electroquímico es varen determinar els potencials i intensitats en aplicar al reactor electroquímico per als modes potencioestàtic i galvanostàtic d'operació. De l'anàlisi de les diferents figures de mèrit (X , ϕ , η y E_s), es va concloure que com a conseqüència de la influència del procés HER (reacció d'evolució de l'hidrogen), el mode potencioestàtic perdia la selectivitat característica d'aquest mode d'operació. Així doncs, es va determinar que el

clor gas generat a l'ànode ataca els dipòsits de zinc, fet que provoca la seua redissolució i que la presència de ferro afavoreix aquest fenomen i també disminueix el rendiment elèctric del procés. Per una altra banda, la co-deposició del zinc i el ferro es detectà un cop la conversió del zinc va sobrepassar el 50% i el pH era major o igual a 2.

Com a conseqüència de l'efecte negatiu de la presència de clor prop del càtode, es va decidir usar un reactor electroquímic de membranes que actuarien com a separadors d'ambdós compartiments. L'ús d'una MIA (membrana d'intercanvia aniònic) va evitar el fenomen de redissolució del zinc, de forma que es milloraren els resultats obtinguts respecte dels experiments realitzats en absència de separador. No obstant això, aquesta membrana no va solucionar el problema de la co-deposició del ferro. Per evitar aquest fenomen es va decidir canviar membrana i es va emprar una MIC (membrana d'intercanvi catiònic). Gràcies a aquesta configuració es van aconseguir evitar la co-deposició del ferro encara que empitjoraren els resultats del procés degut a l'absència de zinc en la càmera catòdica en els primers instants de l'electròlisi. Afegir zinc a la cambra catòdica als experiments amb la MIC van permetre l'obtenció de resultats semblants als obtinguts amb la MIA. Dels estudis realitzats sobre el reactor amb la MIC es va desprendre que elevades intensitats afavorien els resultats obtinguts per a la recuperació del zinc però permetien la co-deposició del ferro. A més, de les corbes de polarització de la membrana es va determinar que treballar amb intensitats superiors a la límit provoca l'embrutiment d'aquesta. No obstant això, es varen trobar combinacions d'intensitat aplicada i concentració inicial de zinc al compartiment catòdic que permeten l'obtenció d'un equilibri entre el zinc que atravesava la MIC i la quantitat de zinc que es diposita sobre la superfície de l'elèctrode, amb el que, a més a més, es va evitar la co-deposició de ferro.

Abstract

Nowadays, 43% of the worldwide zinc production is used in the hot dip galvanizing process. Previously to the introduction of the pieces into the zinc molten bath, these pieces need a series of superficial treatments. Amongst these treatments, it is worth to mention the pickling one, which is based on the immersion of the pieces in a hydrochloric acid bath in order to eliminate rust rests, as the most polluting step from the galvanizing process, since the spent pickling baths contain high ZnCl_2 and FeCl_2 concentrations in HCl media. In the present Doctoral Thesis a study in depth of the electrochemical zinc recovery is carried out, showing it as a clean and efficient alternative. The purpose of this technique is the recovery of the most valuable component, in its metallic state that could be reintroduced directly in the hot dipping galvanizing process.

Previously to the use of the electrolysis to treat the spent pickling baths, an electrochemical study of the dissolution was done by means of the cyclic voltammetry technique. This study determined that bulk zinc deposition appears from -1V, and its reduction peak is close to -1.5V. From the different cyclic voltammeteries performed was concluded that the zinc deposition is an irreversible process, controlled not only by diffusion but also by the charge transfer kinetics. The zinc deposition process is based on a previous step that consists of the formation of a zinc hydroxide film. In addition, it was also concluded that zinc and iron are deposited following an anomalous co-deposition process that permits zinc deposition preferentially over iron, since the zinc hydroxide film inhibits iron deposition. However, the stability of this zinc hydroxide film depends, mainly, on the zinc and iron concentration ratio, the pH and the applied current.

The potential and the current values applied in the electrochemical reactor in the potentiostatic and galvanostatic operation modes were determined from the previous electrochemical study. The analysis of the different figures of merit (X , ϕ , η y E_s) resolved that the potentiostatic mode loses its characteristic selectivity as a consequence of the HER (hydrogen evolution reactor) process. Moreover, it was also determined that the chlorine gas generated at the anode attacks the zinc deposits causing its redissolution, which is enhanced in iron presence. Iron presence also diminishes the process current efficiency. On the other hand, zinc-iron co-deposition was detected

once zinc conversion surpasses the 50% and the pH value was greater or equal to 2.

As a consequence of the negative effect of the chlorine presence near the cathode, an electrochemical membrane reactor was used. In this reactor the membrane would act as a barrier between both compartments. The use of an AEM (anionic exchange membrane) prevented the zinc redissolution phenomenon, improving the results obtained over those achieved in the barrier absence. However, since this membrane did not solve the iron co-deposition problem, it was changed by a CEM (cationic exchange membrane). Thanks to this configuration, the iron co-deposition was prevented although the results got worse due to the zinc absence in the cathodic compartment during the initial moments of the electrolysis. Adding zinc in the cathodic compartment of the CEM experiments permitted to obtain of similar results to those achieved with the AEM. From the CEM studies, it was determined that high current values improved the results obtained for the zinc recovery but also allowed the iron co-deposition phenomenon. In addition, the polarization curves of the membrane showed that operating at higher currents values than the limiting current causes the membrane fouling. Nevertheless, combinations amongst the applied current and the initial zinc concentration in the cathodic compartment allowed achieving an equilibrium between the zinc that passes through the CEM and the zinc that deposits on the electrode, preventing, by this way, iron co-deposition phenomenon.

**Apéndice:
Producción
científica**

A thick black L-shaped line is positioned in the bottom right corner of the page. It consists of a vertical line extending from the top to the bottom, and a horizontal line extending from the left to the right, meeting at a right angle at the bottom right corner.

Publicaciones

Autores (p. o. de firma): Montserrat García-Gabaldón; Jordi Carrillo-Abad; Valentín Pérez-Herranz; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Electrochemical Study of a Simulated Spent Pickling Solution

Revista: INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE

Volumen: 6 Páginas, inicial: 506 final: 519 Fecha: 2011

Autores (p. o. de firma): Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling baths coming from the hot dip galvanizing industry. Potentiostatic operation

Revista: SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY

Volumen:81-N2 Páginas, inicial: 200 final: 207 Fecha: 2011

Autores (p. o. de firma): Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling solutions coming from hot dip galvanizing industries. Galvanostatic operation

Revista: INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE

Volumen: 7 Páginas, inicial: 5442 final: 5456 Fecha: 2012

Autores (p. o. de firma): Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Recovery of zinc from spent pickling solutions using an electrochemical reactor in presence and absence of an anion-exchange membrane: Galvanostatic operation

Revista: SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY

Volumen:98

Páginas, inicial: 366 final: 374

Fecha: 2012

Autores (p. o. de firma): Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor

Revista: DESALINATION

Volumen: 343

Páginas, inicial: 38 final: 47

Fecha: 2014

Autores (p. o. de firma): Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: Study of the zinc recovery from spent pickling baths by means of an electrochemical membrane reactor using a cation-exchange membrane under galvanostatic control

Revista: SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY

Estado: Aceptado

Volumen:

Páginas, inicial: final:

Fecha: 2014

Congresos

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz ; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Electrochemical study of spent pickling baths for zinc recovery

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: Second Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe

Lugar celebración: Belgrado (Serbia) Fecha: 10/06/2010

Autores: Montserrat García-Gabaldón; Jordi Carrillo-Abad; Valentín Pérez-Herranz ; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Electrochemical study of zinc deposition present in the spent pickling baths

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: 19th International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA 2010.

Lugar celebración: Praga (Rep. Checa) Fecha: 01/09/2010

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz ; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Recovery of zinc present in the spent pickling baths using an electrochemical reactor under potentiostatic control

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: 9th European Symposium on Electrochemical Engineering

Lugar celebración: Chania (Grecia) Fecha: 23/06/2011

Autores: J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, D. Sanz-Escribano, A. Valero-Gómez, F. Bosch, A. Pérez, L. González

Título: ELECTROCHEMICAL STUDY OF SPENT PICKLING BATHS COMING FROM HOT DIP GALVANIZING INDUSTRIES

Tipo de participación: Abstract

Congreso: 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering

Lugar celebración: Barcelona Fecha: 18/11/2011
(España)

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz ; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Recovery of zinc coming from spent pickling baths by means of an electrochemical reactor under galvanostatic control

Tipo de participación: Artículo y Comunicación Oral

Congreso: ANQUE International Congress of Chemical Engineering.

Lugar celebración: Sevilla (España) Fecha: 24/06/2012

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz ; Emma M. Ortega-Navarro

Título: Evaluation of an electrochemical membrane reactor for Zn electrowinning coming from spent pickling baths

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Lugar celebración: Praga (Rep. Checa) Fecha: 19/08/2012

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: TREATMENT OF SPENT PICKLING BATHS COMING FROM HOT DIP GALVANIZING BY MEANS OF AN ELECTROCHEMICAL MEMBRANE REACTOR

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: 1st International conference on desalination using membrane technology

Lugar celebración: Sitges (España) Fecha: 07/04/2013

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: OPTIMIZATION OF ZINC RECOVERY COMING FROM SPENT PICKLING BATHS BY MEANS OF AN ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH A CATIONIC EXCHANGE MEMBRANE

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: Membrane processes for industrial pollution control with water and products recovery

Lugar celebración: Lisboa (Portugal) Fecha: 23/07/2013

Autores: Jordi Carrillo-Abad; Montserrat García-Gabaldón; Valentín Pérez-Herranz

Título: TREATMENT OF SPENT PICKLING BATHS COMING FROM HOT DIP GALVANIZING BY MEANS OF AN ELECTROCHEMICAL MEMBRANE REACTOR

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: 13th International conference of environmental science and technology 2013

Lugar celebración: Atenas (Grecia) Fecha: 05/09/2013

Autores: J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón, E. Bringas, A.M. Urriaga, I. Ortiz and V. Pérez-Herranz

Título: INTEGRATION OF LIQUID MEMBRANES AND ELECTROCHEMICAL REACTORS AS AN EFFICIENT ALTERNATIVE FOR ZINC RECOVERY

Tipo de participación: Artículo y Póster

Congreso: XXXIV Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química

Lugar celebración: Santander Fecha: 15/09/2013
(España)
