



**“Evaluación de Tecnologías de Recuperación de Productos  
con Valor Agregado a Partir de Soluciones Agotadas de  
Decapado Ácido”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Daniel Torres Torres**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestría en Electroquímica**

**Octubre, 2010**



# I.Q. Daniel Torres Torres

M. en EQ.

2010



2.5 cm.



2.5 cm.





**“Evaluación de Tecnologías de Recuperación de Productos  
con Valor Agregado a Partir de Soluciones Agotadas de  
Decapado Ácido”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Daniel Torres Torres**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestría en Electroquímica**

**Octubre, 2010**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.Q. DANIEL TORRES TORRES**

DIRIGIDA POR

**Dr. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ**

## SINODALES

**Dr. Germán Orozco Gamboa**  
Presidente

---

Firma

**Dr. René Antaño López**  
Secretario

---

Firma

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno**  
Vocal

---

Firma

**Dr. Federico Castañeda Zaldívar**  
Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

En este trabajo se presenta el estudio que se realizó sobre la recuperación de productos con valor agregado a partir de baños agotados derivados de los procesos de decapado ácido. Se llevó a cabo una revisión bibliográfica en la que se identificaron las tecnologías de recuperación de residuos que existen en la actualidad, seleccionando a la descomposición térmica y a la electrodiálisis.

Los resultados derivados de la descomposición térmica revelaron la generación, principalmente, de hematita y magnetita, lo cual depende directamente de la temperatura a la que se someten las soluciones ácidas.

Por otra parte, se efectuó una caracterización electroquímica de una solución de decapado ácido agotada por medio de voltamperometrías donde se distinguieron las señales asociadas a la reducción del hierro. Para complementar el estudio se realizó un análisis con el que se determinó la contribución a la caída de potencial de cada elemento de la celda de electrodiálisis (electrodos, disoluciones de trabajo, membrana). Con esta operación se puso en evidencia que no existe limitación por difusión en la membrana. Finalmente, se observó que el uso de la electrodiálisis con el arreglo de celda propuesto resultó en la regeneración del ácido sulfúrico hasta un 3.3 % y un depósito homogéneo de hierro en el cátodo.

## ABSTRACT

---

This work presents the research concerning the recovery of valuable products from spent pickling acid bath. A bibliographic revision was made to identify the main recovery technologies in use, selecting thermal decomposition and electro dialysis as technologies to test.

The experimentation with thermal decomposition revealed that the generation of hematite and magnetite depends directly of the temperature of exposition.

On the other hand, an electrochemical characterization of the spent pickling solution was carried out by voltammetric measurements, to distinguish the waves associated to the reduction of iron. To complete the study, an analysis was made to determine the potential drop of each cell component (electrodes, solutions, membrane). This operation demonstrated that diffusion limitation is not present in the membrane.

Finally, the use of electro dialysis, with the arrangement proposed allowed the regeneration of the sulfuric acid until 3.3 % and produced electrodeposited iron on the cathode at the same time.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del**

**Dr. René Antaño López**



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>		<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>		<b>1</b>
<b>1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO EN LA INDUSTRIA</b>		<b>3</b>
<b>1.2. ESTRUCTURA DE LA INDUSTRIA DE GALVANOPLASTIA EN MÉXICO</b>		<b>4</b>
<b>1.3. TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO</b>		
1.3.1. Cristalización		6
1.3.2. Diálisis por difusión		8
1.3.3. Intercambio iónico		9
1.3.4. Descomposición térmica		13
1.3.5. Electrodialisis		14
<b>1.4. PRODUCTOS CON VALOR AGREGADO DERIVADOS DE LOS BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS.</b>		<b>21</b>
<b>1.5. CONCLUSIONES</b>		<b>24</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>		<b>25</b>
<b>HIPÓTESIS</b>		<b>25</b>
<b>OBJETIVOS</b>		<b>25</b>
 <b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>		
<b>2.1 CARACTERIZACIÓN DE BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS</b>		
2.1.1. Determinación de contenido de metales		26
2.1.2. Estudio de saturación (Generación de baño modelo)		26
<b>2.2. OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO VÍA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA</b>		
2.2.1. Obtención de óxidos de hierro (Convección)		28
2.2.2. Obtención de óxidos de hierro (Flama Directa)		29
2.2.3. Estudio termogravimétrico		30
<b>2.3. ESTUDIO DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO VÍA ELECTRODIÁLISIS</b>		
2.3.1. Caracterización del electrodiализador		31
2.3.1.1. Especificaciones del electrodiализador		31
2.3.1.2. Elementos de la unidad de electrodiálisis		32
2.3.2. Arreglo de celda empleado en experimentación		34
2.3.3. Selección de membranas de intercambio aniónico		35

<b>2.3.4. Estudio de electrodiálisis</b>	<b>36</b>
<b>2.3.4.1. Estudio fundamental de los potenciales en la celda de electrodiálisis</b>	<b>36</b>
<b>2.3.4.2. Estudio Voltamperométrico de la disolución sintética</b>	<b>38</b>
<b>2.3.4.3. Determinación de corriente límite</b>	<b>38</b>
<b>2.3.4.4. Recuperación de ácido sulfúrico mediante electrodiálisis</b>	<b>39</b>

## **CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **3.1 CARACTERIZACIÓN DE BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS**

<b>3.1.1 Determinación de contenido de metales</b>	<b>41</b>
<b>3.1.2 Estudio de saturación (Generación de baño modelo)</b>	<b>43</b>
<b>3.1.3 Estudio cinético</b>	<b>45</b>
<b>3.1.4 Conclusiones de la caracterización de baños de decapado ácido</b>	<b>51</b>

### **3.2 OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO VÍA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA**

<b>3.2.1 Obtención de óxidos de hierro (Convección)</b>	<b>52</b>
<b>3.2.2 Obtención de óxidos de hierro (Flama Directa)</b>	<b>54</b>
<b>3.2.3 Estudio termogravimétrico</b>	<b>57</b>
<b>3.2.4 Estudio de costos</b>	<b>58</b>
<b>3.2.5 Conclusiones de la obtención de óxidos de hierro vía descomposición térmica</b>	<b>59</b>

### **3.3 ESTUDIO DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO VÍA ELECTRODIÁLISIS**

<b>3.3.1 Estudio de electrodiálisis</b>	
<b>3.3.1.1 Estudio fundamental de los potenciales en la celda de electrodiálisis</b>	<b>60</b>
<b>3.3.1.2 Estudio voltamperométrico de la disolución sintética</b>	<b>66</b>
<b>3.3.1.3 Determinación de corriente límite</b>	<b>71</b>
<b>3.3.1.4 Recuperación de ácido sulfúrico mediante electrodiálisis</b>	<b>73</b>
<b>3.3.1.5 Estudio de costos</b>	<b>78</b>
<b>3.3.1.6 Conclusiones de la recuperación de ácido sulfúrico vía electrodiálisis.</b>	<b>79</b>

<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>80</b>
<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>83</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>87</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Pág.

Figura 1.1. Industria de galvanoplastia en México.	4
Figura 1.2. Personal ocupado en Industria de galvanoplastia en México.	5
Figura 1.3. Equipo de cristalización por evaporación de baños agotados.	7
Figura 1.4. Equipo de cristalización por enfriamiento de baños agotados.	7
Figura 1.5. Transferencia de iones a través de las membranas.	9
Figura 1.6. Reactor empleado para efectuar descomposición térmica de soluciones ácidas agotadas.	13
Figura 1.7. Módulo de electrodiálisis	15
Figura 1.8. Polarización por concentración.	16
Figura 1.9. Membrana de intercambio catiónico.	18
Figura 1.10. Membrana de intercambio aniónico.	18

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 2.1. Horno empleado para experimentos de calcinación por convección.	28
Figura 2.2. Calcinación por flama directa.	29
Figura 2.3. Electrodializador Asahi Glass escala piloto.	31
Figura 2.4. Placa de apriete.	32
Figura 2.5. Cátodo (Acero inoxidable)	33
Figura 2.6. Ánodo (Titanio platinado)	33
Figura 2.7. Separador/promotor de turbulencia	33
Figura 2.8. Arreglo seleccionado para la experimentación con electrodiálisis	34
Figura 2.9. Caídas de potencial en celda de electrodiálisis	36
Figura 2.10. Montaje experimental empleado para la determinación de los potenciales de electrodo	37

### CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Figura 3.1. Comparación entre baño modelo y baños industriales.	42
Figura 3.2. Monitoreo de pérdida de peso por placa	43
Figura 3.3. Ganancia de hierro en 100 mL de baño modelo.	44
Figura 3.4. Curvas de neutralización de baño modelo. Sólo se muestran 9 de 34 para efectos de claridad en el gráfico. La totalidad de las curvas se presentan en el anexo A.	45
Figura 3.5. Variación de la concentración para cada punto de equivalencia.	46
Figura 3.6. Comparación de la [H+] restantes con la curva obtenida para el primer punto de equivalencia.	47
Figura 3.7. Gráfica de $\ln C$ contra $t$ donde la pendiente de la línea es igual a $-k$ .	48
Figura 3.8. Comparación teórica y experimental del hierro disuelto en el baño modelo.	49
Figura 3.9. Cálculo de la diferencia entre las dos curvas que indican la variación de la concentración para cada punto de equivalencia.	49
Figura 3.10. Productos de calcinación por convección a diferentes temperaturas.	52
Figura 3.11. Difractograma de productos de calcinación por convección del baño modelo.	53
Figura 3.12. Difractograma de productos de calcinación por convección del baño industrial 1.	53
Figura 3.13. Difractograma de productos de calcinación por convección del baño industrial 2.	53
Figura 3.14. Productos de calcinación por flama directa.	54
Figura 3.15. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño modelo.	55
Figura 3.16. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño industrial 1.	55
Figura 3.17. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño industrial 2.	55
Figura 3.18. Termograma de muestra de $\text{FeSO}_4$	57

Figura 3.19. Voltamperograma obtenido para el ánodo con $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.01M	60
Figura 3.20. Voltamperograma obtenido para el cátodo con $\text{FeSO}_4$ 1.95M	61
Figura 3.21. Espectros de impedancia del sistema ánodo- $\text{H}_2\text{SO}_4$ y cátodo- $\text{FeSO}_4$ .	62
Figura 3.22. Corrección por caída óhmica (ánodo)	63
Figura 3.23. Corrección por caída óhmica (cátodo)	63
Figura 3.24. Sumatoria de curvas de polarización corregidas	64
Figura 3.25. Comparación de curva de polarización de celda total con curva resultante de la sumatoria de potenciales de electrodos	64
Figura 3.26. Curva resultante de la diferencia entre la curva de celda de ED y la curva de la sumatoria de los potenciales de electrodo.	65
Figura 3.27. Voltamperogramas de la disolución sintética.	67
Figura 3.28. Voltamperogramas de la disolución sintética a potenciales de inversión más catódicos.	68
Figura 3.29. Voltamperogramas de disolución sintética.	70
Figura 3.30. Gráfico de I vs E para la determinación de la corriente límite de la disolución sintética.	72
Figura 3.31. Gráficos de I vs E a diferentes tiempos para monitoreo de la variación de la corriente límite en la disolución sintética.	73
Figura 3.32. Monitoreo de conductividad en arreglo con disolución sintética.	74
Figura 3.33. Variación de sulfatos en compartimento diluido con disolución sintética.	75
Figura 3.34. Variación de concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en compartimento concentrado con disolución sintética.	75
Figura 3.35. Depósito sobre cátodo con promotor de turbulencia atrapado.	76
Figura 3.36. Metal electrodepositado sobre el cátodo.	77
Figura 3.37. Difractograma del electrodeposito de hierro.	77

# ÍNDICE DE TABLAS

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Pág.

Tabla 1.1. Clasificación de las resinas de intercambio iónico 12

Tabla 1.2. Materiales de ánodos y cátodos más usados en electrodiálisis 17

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 2.1. Especificaciones del electrodiálizador Asahi Glass escala piloto. 32

Tabla 2.2. Propiedades de las membranas de intercambio aniónico. 35

Tabla 2.3. Condiciones experimentales de determinación corriente límite y electrodiálisis. 40

## CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.1. Análisis químico del baño modelo y baños industriales. 41

Tabla 3.2. Composición porcentual de óxidos de hierro en muestras calcinadas por convección a 800°C. 54

Tabla 3.3. Composición porcentual de óxidos de hierro en muestras calcinadas por flama directa. 56

Tabla 3.4. Precios comerciales de óxidos de hierro. 59

## **INTRODUCCIÓN**

Las superficies metálicas tienden a estar recubiertas con óxidos, grasa y suciedad que aumentan por el uso constante, almacenamiento y transporte de los metales. No obstante, la mayoría de los procesos de acabado metálico utilizados en la industria requieren de una superficie libre de grasa, herrumbre o incrustaciones.

Los óxidos que se encuentran adheridos a la superficie de los metales pueden ser removidos mediante un tratamiento con soluciones acuosas de ácidos inorgánicos, conocido como “decapado” [1].

Entre los ácidos que pueden ser utilizados en el decapado se encuentran el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico, siendo el primero el más utilizado por su bajo costo en la industria de hierro en México [5]. Cuando las soluciones ácidas que se usan en el proceso de decapado de acero ya no son efectivas, se envían a las plantas de tratamiento de agua donde se mezclan con soluciones provenientes de diferentes procesos, lo que genera una gran cantidad de residuos. Estos residuos se confinan debido a sus características químicas y por el riesgo que representa su disposición.

A fin de aminorar dichas consecuencias negativas, en el presente estudio se propone evaluar y adaptar una metodología para procesar los residuos de hierro disuelto en ácido sulfúrico y transformarlos en un producto con valor agregado para diferentes industrias, realizando una comparación entre la tecnología conocida como descomposición térmica y la electrodiálisis.

Así, la estructura del presente documento se articula sobre los siguientes capítulos:

En el capítulo 1 se presenta la revisión bibliográfica realizada para la identificación de las tecnologías de recuperación de residuos del decapado ácido que existen en la actualidad así como los posibles productos con valor agregado que pueden ser recuperados.

En el capítulo 2 se describe la metodología que se siguió para efectuar los experimentos relativos a la caracterización de los baños de decapado agotados y de



las tecnologías de recuperación seleccionadas estableciendo la factibilidad de recuperación de los productos con valor agregado.

En el capítulo 3 se realiza el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la etapa experimental. Finalmente, se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo así como las perspectivas relativas a la continuación del presente tema.

## **ANTECEDENTES**

### **1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO EN LA INDUSTRIA**

Los procesos de fabricación de una gran cantidad de productos en la industria metal-mecánica comienzan con la eliminación de impurezas mediante disolventes. Después de enjuagar las piezas, se exponen a medios ácidos decapantes, con el fin de disolver la capa de óxido o activar la superficie para subsecuentes tareas de pintura o electrodeposición [1].

Entre los ácidos que comúnmente se emplean en la industria para efectuar el decapado se encuentra el ácido sulfúrico, el cual es utilizado en distintas concentraciones que se pueden estimar entre el 5 y el 20% a temperaturas que oscilan entre 50 y 100°C. Por otro lado, también se utiliza el ácido clorhídrico, que se aplica en frío, ya que al superar los 40°C se desprenden gases corrosivos y tóxicos. El tiempo de tratamiento está regulado por distintos factores, siendo los más importantes la composición del metal a decapar, la proporción del ácido y la temperatura del baño [2,3,4].

La vida media de los baños de decapado ácido se ve afectada por la acumulación de hierro, lo cual genera un desequilibrio en el proceso resultando finalmente en una limpieza poco uniforme. Al término de su vida útil, el ácido gastado es enviado a un tanque de neutralización, en donde por medio de un álcali se obtiene una disolución neutralizada que se envía a las plantas de tratamiento de agua mientras que el lodo generado, considerado residuo peligroso, se destina a confinación.

## 1.2. ESTRUCTURA DE LA INDUSTRIA DE GALVANOPLASTIA EN MÉXICO

La industria de galvanoplastia en México es un sector importante en la economía del país, considerando el número de empresas y de empleos generados. La industria de centra principalmente en tres áreas: la zona metropolitana de la ciudad de México, Jalisco y Nuevo León.

En la esfera nacional, hasta el mes de junio de 1996, existían 794 establecimientos registrados, de los cuales 610 funcionaban como microempresas, 138 como empresas pequeñas, 29 como empresas medianas y 17 estaban clasificadas como empresas grandes, dado el número de empleados y el volumen anual de ventas. Del total de establecimientos, 40% corresponde a la zona metropolitana de la ciudad de México, 28% a Jalisco, 19% a Nuevo León y 12% al resto del país.

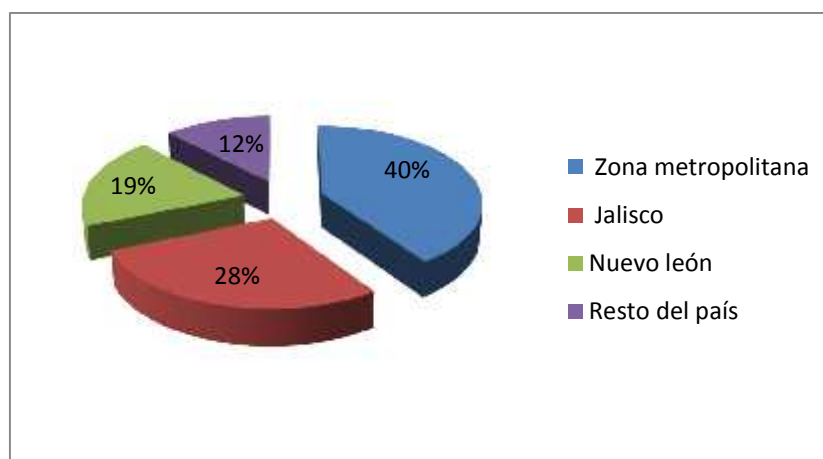


Figura 1.1. Industria de galvanoplastia en México.

En lo que concierne al personal ocupado, la industria de galvanoplastia genera 13 176 empleos, de los cuales el subsector de la micro-pequeña-mediana empresa contribuye con 10 312, cifra que representa el 78% del total, y las empresas grandes lo hacen con 2 864 empleos, que corresponden al 22% restante. La distribución regional del personal ocupado es 54% en la zona metropolitana de la ciudad de México, 20% en Jalisco, 18% en Nuevo León y 8% en el resto del país.

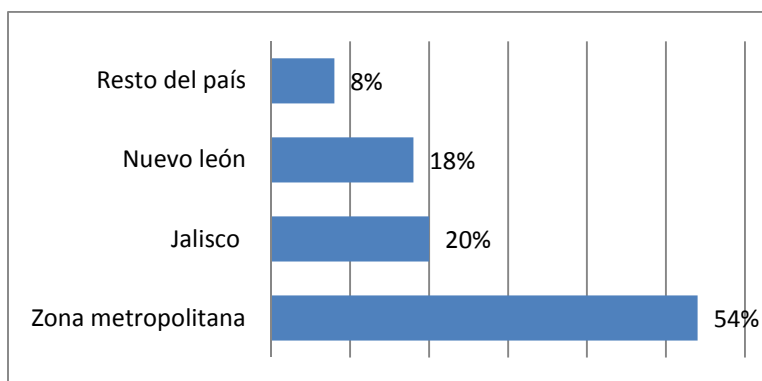


Figura 1.2. Personal ocupado en Industria de galvanoplastia en México.

Por lo que se refiere a los aspectos ambientales, esta industria enfrenta problemas serios debido a que los residuos y emisiones generados por ésta han sido considerados en su mayoría como peligrosos. En un estudio elaborado por el Instituto Nacional de Ecología en 1996, denominado “Ciudades y giros prioritarios de acuerdo con su potencial contaminante”, se clasifica el rubro de productos metálicos –que abarca el de acabados metálicos–, que ocupa el octavo lugar por su contribución a la contaminación por aguas residuales en el país, y en el quinto lugar en cuanto a la contaminación por residuos peligrosos.

Las emisiones más importantes son las aguas residuales procedentes de las descargas de los enjuagues de las piezas, de los baños de proceso agotados y de los escurrimientos provenientes del mantenimiento de los baños. Por lo que se refiere a las aguas residuales, esta industria genera principalmente metales pesados, grasas y aceites, cianuro, ácidos y álcalis. Un problema adicional lo constituyen los lodos que se obtienen en los procesos de tratamiento de estas aguas residuales, los cuales deben ser confinados dada su naturaleza tóxica.

La industria de galvanoplastia en México ha realizado diversos esfuerzos encaminados a controlar sus propias emisiones de contaminantes en el medio ambiente, para cumplir con la normatividad ecológica vigente. Sin embargo, la mayoría de las empresas de este sector industrial han presentado serias dificultades, debido principalmente a los altos costos de instalación y operación de los sistemas de

tratamiento, además de los elevados costos de disposición final de los residuos. Esto representa un problema para las empresas por que es difícil cargar los costos ambientales al precio de sus productos finales.

Una opción viable para estas empresas lo constituye la implementación de un sistema de producción más limpia y ahorro de energía de manera continua, que de modo global ataque el problema desde su origen, disminuyendo el consumo de materias primas, minimizando los residuos, disminuyendo los costos de tratamiento y disposición final, y aumentando la calidad del producto.

### **1.3. TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO**

En la industria se han desarrollado diversos métodos para el tratamiento de las soluciones ácidas agotadas. Entre las metodologías reportadas se encuentran las siguientes:

#### **1.3.1. Cristalización**

La cristalización de las soluciones agotadas de decapado ácido, se basa en la precipitación de las sales correspondientes a cada uno de ellos ( $\text{FeSO}_4$  o  $\text{FeCl}_2$ ) las cuales se producen como consecuencia del ataque del ácido en el metal. Este proceso se lleva a cabo disminuyendo la solubilidad de la sal mediante evaporación o enfriamiento [5, 6, 7].

##### ➤ *Cristalización por evaporación*

Cuando se cristaliza por evaporación, se requieren temperaturas cercanas a los  $100^\circ\text{C}$ . Una vez que se elimina parte del agua, la disolución se deja enfriar para cristalizar el sulfato o el cloruro ferroso y así recolectarlos. Finalmente, a la disolución se le puede adicionar cierta cantidad de ácido fresco para aumentar su pureza y así poder reutilizarlo en el mismo proceso de decapado.



Figura 1.3.  
Equipo de cristalización por evaporación de baños agotados.

➤ Cristalización por *enfriamiento*

Cuando se generan menores volúmenes de soluciones agotadas y/o el proceso es de tipo intermitente, resulta más factible aplicar sistemas de enfriamiento, por lo cual en el futuro éstos son los que tienen mayores expectativas de desarrollo. La disminución de la temperatura puede lograrse empleando algún fluido refrigerante. El proceso tradicional consiste en circular una disolución de etilenglicol en agua a través de un serpentín o un enchaquetado, de modo que el ácido agotado se ponga en contacto indirecto con el líquido frío y le ceda calor. Con este método se alcanzan temperaturas incluso menores a los 0°C.



Figura 1.4.  
Equipo de cristalización por enfriamiento de baños agotados.

Las principales ventajas del uso de la cristalización son: eliminación de contaminantes líquidos, recuperación de una fracción importante del ácido libre contenido en el licor gastado, la producción de compuestos de hierro como subproductos cuya venta puede constituir un aporte económico para la empresa, y un mayor control y calidad en el decapado debido a que la composición de la disolución ácida no varía con el tiempo. Finalmente, es importante mencionar que su principal inconveniente lo representa el alto costo del sistema de enfriamiento.

### **1.3.2. Diálisis por difusión**

La diálisis por difusión o difusión dialítica es una tecnología que ha sido comercializada por al menos 10 años, ésta es capaz de devolverle las características necesarias a los ácidos para su reintegración al proceso. Es una tecnología de membrana que permite extraer sustancias orgánicas e inorgánicas ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas selectivas de intercambio iónico [8-12].

El proceso de diálisis por difusión permite separar al ácido de sus contaminantes metálicos por medio del gradiente de concentración que existe entre cada compartimento del sistema, dividido por membranas de intercambio iónico. La diferencia entre la diálisis por difusión y otras tecnologías de membrana, como la electrodiálisis o la ósmosis inversa, radica en que la diálisis por difusión no emplea un gradiente de potencial eléctrico o presión a través de la membrana, por lo que el uso de esta tecnología conlleva un bajo consumo de energía.

El proceso emplea membranas de intercambio que separan al ácido contaminado de otra disolución con agua deionizada. Las leyes de difusión y electroneutralidad provocan que los iones en alta concentración se muevan al área de baja concentración sin provocar un desbalance en la carga eléctrica.

Debido a la presencia de una membrana de intercambio aniónico, los metales en la disolución concentrada son incapaces de pasar del compartimento concentrado al diluido. Sin embargo, los aniones presentes en el compartimento concentrado (cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos, etc.) sí son capaces de atravesar la membrana.

También, los protones, aunque poseen carga positiva, pueden difundirse a través de la membrana. El paso de los iones hidrógeno, se debe a su tamaño y a su movilidad, satisfaciendo la ley de electroneutralidad, lo que previene un desbalance de la carga iónica en la membrana.

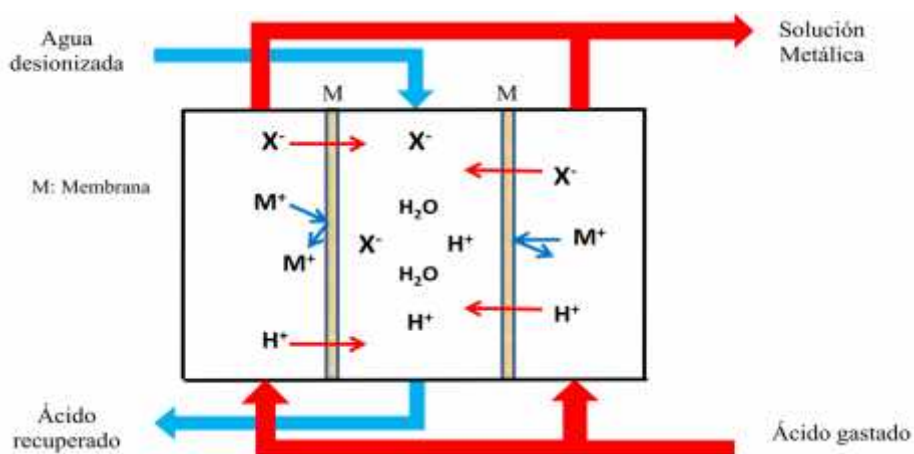


Figura 1.5. Transferencia de iones a través de las membranas.

Después de pasar a través de las membranas de intercambio iónico, los iones de ácido disociado,  $H^+$  y  $X^-$ , migran hacia el torrente de agua y constituyen el ácido recuperado. Por otro lado, los iones metálicos, que son repelidos por la carga positiva de la membrana se quedan en la corriente de ácido gastado formando una disolución de desecho.

Así, dependiendo del proceso y de las especies que se desea separar, es posible construir y diseñar un arreglo que se adecue a las características del sistema, seleccionando el número y tipo de membrana a utilizar.

### 1.3.3. Intercambio Iónico

El intercambio iónico es un proceso en el cual partículas sólidas que contienen cationes o aniones intercambiables se ponen en contacto con una disolución electrolítica para cambiar la composición de la disolución. Las mayores aplicaciones se ven en el ablandamiento del agua por intercambio de iones de calcio por iones de sodio y desmineralización de agua por eliminación de cationes y aniones [7, 13 - 18].



Por otro lado, debido a que ciertas resinas de intercambio iónico han exhibido suficiente capacidad para la remoción de algunos metales, éstas han sido utilizadas para llevar a cabo separaciones de metales como el hierro y el cinc presentes en las soluciones agotadas del decapado ácido.

➤ Resinas de intercambio iónico

La capacidad del intercambio de iones existe en algunos materiales naturales tales como arcillas y zeolitas, pero la mayoría de los procesos utilizan resinas sintéticas de intercambio iónico. Dichas resinas se preparan a partir de polímeros orgánicos, tales como poliestireno y divinil-benceno. Estas resinas son polímeros insolubles a los que se añaden grupos ácidos o básicos mediante reacciones químicas. El número total de grupos funcionales por unidad de peso (o unidad de volumen) de resina determina la capacidad de intercambio, mientras que el tipo de grupo funcional determina la selectividad iónica. Las partículas de las resinas cuentan con un diámetro de 0.5 mm aproximadamente.

En la actualidad es posible utilizar intercambiadores catiónicos que separan los cationes disueltos intercambiándolos por iones sodio (ciclo del sodio) o por iones hidrógeno (ciclo del hidrógeno); la separación se representa en las siguientes ecuaciones:



Donde:  
R: resina de intercambio  
M: catión

Los cationes quedan retenidos sobre la resina y se produce así un efluente ablandado. Este efluente contiene principalmente sales de sodio (si se emplea el ciclo del sodio) o ácido (si se emplea el ciclo del hidrógeno).

Una vez que la resina se agota, ésta debe regenerarse. Antes de efectuar la regeneración, la columna debe lavarse a contracorriente para eliminar los depósitos de sólidos. La regeneración consiste en el paso a través de la columna de una disolución de salmuera (NaCl para el ciclo del sodio) o de una disolución ácida, normalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl (para el ciclo de hidrógeno). Las reacciones de regeneración de los ciclos de sodio e hidrógenos se presentan a continuación.



O bien,



Las concentraciones típicas del regenerante son del 2 al 5% en peso. Como se indica en la ecuación 1.3, el residuo regenerante está formado por sales catiónicas. Esta corriente residual supone del 10 al 15% del volumen de afluente tratado durante el proceso. A continuación de la regeneración el lecho del intercambiador se lava con agua para separar el regenerante residual.

Las resinas de intercambio catiónico en el ciclo de hidrógeno son de ácidos débiles o fuertes. La mayoría de las resinas ácidas empleadas en el tratamiento de la contaminación del agua son resinas con ácidos fuertes.

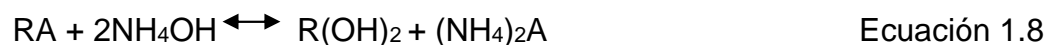
Los intercambiadores aniónicos separan aniones de una disolución intercambiándolos por iones oxhidrilo. La separación viene representada por la ecuación 1.6 en la que A representa un anión.



De esta forma, los aniones se eliminan de la disolución. La regeneración normalmente es precedida por lavado a contracorriente para eliminar los depósitos de sólidos. Los regenerantes normalmente utilizados son hidróxido de sodio y amonio. La reacción es:



O bien,



Generalmente, las concentraciones del regenerante oscilan entre el 5 y el 10% en peso (%p). Normalmente los intercambiadores aniónicos y catiónicos son usados en serie. Mediante una selección adecuada de los intercambiadores de iones, pueden resolver varios problemas de naturaleza inorgánica en las aguas residuales.

➤ Clasificación de las resinas de intercambio iónico

Actualmente, existen cinco tipos de resinas de intercambio iónico que son empleadas comúnmente: catiónicas de ácido fuerte, catiónicas de ácido débil, aniónicas de base fuerte, aniónicas de base débil y resinas quelantes selectivas de metales pesados. Las propiedades de estas resinas son mostradas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de las resinas de intercambio iónico

Tipo de resina	Características
<b>Catiónica ácido fuerte</b>	Se comporta de manera similar a un ácido fuerte y son altamente ionizadas tanto en forma ácida (R-SO <sub>3</sub> H) y sal (R-SO <sub>3</sub> Na), sobre el rango completo de pH.
<b>Catiónica ácido débil</b>	Tienen un grupo funcional ácido débil (-COOH), típicamente un grupo carboxílico. Se comporta como los ácidos orgánicos que son levemente disociados.
	Son altamente ionizadas, tienen grupos funcionales de base fuerte como el OH, y pueden usarse sobre el rango completo de pH. Son utilizadas

<b>Aniónica base fuerte</b>	en la forma de hidróxido para la desionización del agua.
<b>Aniónica base débil</b>	Tienen grupos funcionales de base débil donde el grado de ionización es dependiente del pH.
<b>Quelante selectiva de metales pesados</b>	Se comportan como las resinas catiónicas de ácido débil, pero presentan un alto grado de selectividad por los cationes de metales pesados. El grupo funcional en la mayoría de estas resinas es el EDTA y la estructura de la resina en la forma de sodio es EDTA-Na.

#### 1.3.4. Descomposición Térmica

La descomposición térmica es una tecnología empleada para la recuperación de residuos con valor comercial a partir de las soluciones agotadas de decapado. En este método el ácido agotado es introducido a un reactor mediante boquillas que atomizan al ácido en forma de pequeñas gotas. El reactor cuenta con un quemador que proyecta tangencialmente la flama creando un vortex que recorre el interior del recipiente (figura 1.6).

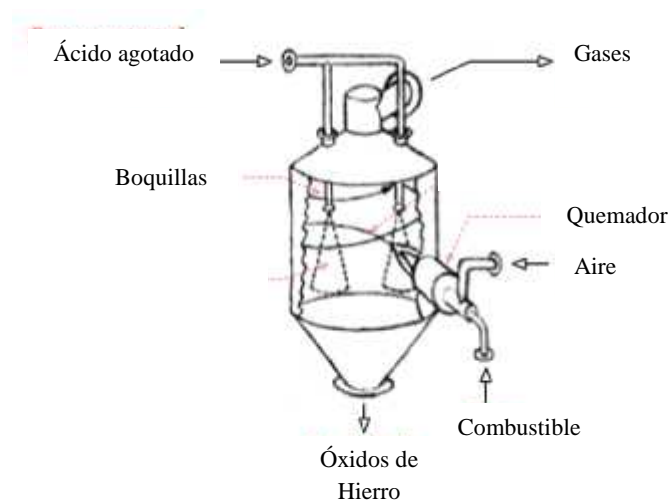


Figura 1.6. Reactor empleado para efectuar descomposición térmica de soluciones ácidas agotadas.

Las temperaturas al nivel del quemador oscilan entre los 600 y los 700°C, mientras que en la parte superior e inferior se mantiene en aproximadamente 400°C.

El HCl es recuperado en forma de  $\text{HCl}_{(g)}$  y  $\text{Cl}_{2(g)}$  mediante un sistema de absorción de gases mientras que por otro lado se recupera el hierro en forma de óxidos. Si se trata de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se genera  $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ ,  $\text{SO}_{2(g)}$ ,  $\text{SO}_{3(g)}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Así, los ácidos recuperados con este sistema pueden ser reincorporados al proceso de decapado o reutilizados para otras aplicaciones [19-22].

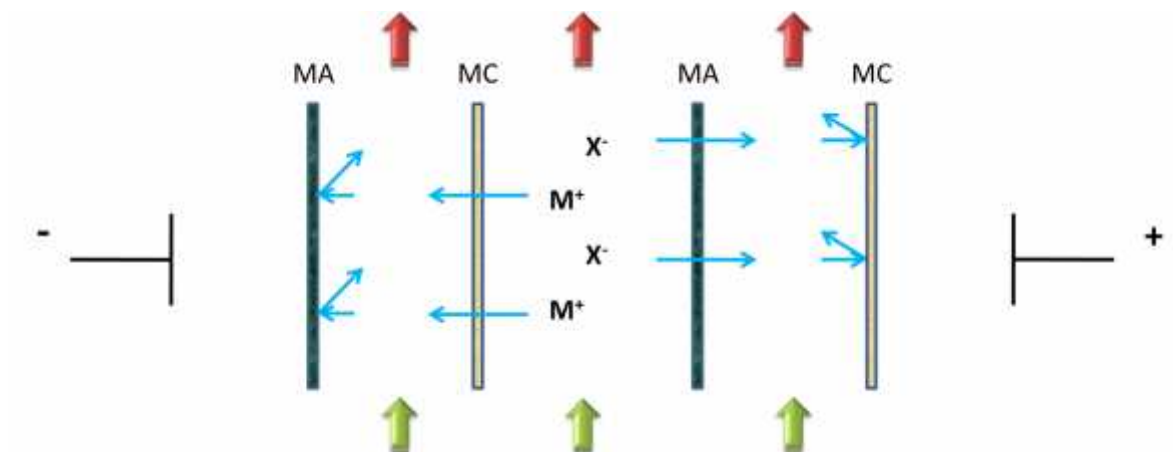
Aunque esta metodología puede presentar desventajas como contar con pérdidas energéticas cuando existe baja concentración de iones hierro o dificultad práctica en controlar la concentración del hierro, un análisis de eficiencia puede resultar en la elección de éste método.

### **1.3.5. Electrodialisis**

La electrodialisis puede definirse como una tecnología de membrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo como fuerza directora, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas de intercambio iónico [23-31].

#### **Teoría de Electrodialisis.**

El sistema consta de un conjunto de membranas de intercambio catiónico (permeable sólo a cationes) y de intercambio aniónico (permeable sólo aniones) espaciadas alternadamente entre dos electrodos, de tal forma que dan lugar a dos compartimentos. Por el compartimento diluido circula una disolución cuyos iones se desea extraer, y por el concentrado, la disolución en la que dichos iones se concentrarán.



MA: Membrana de intercambio aniónico  
MC: Membrana de intercambio catiónico

Figura 1.7. Módulo de electrodiálisis.

Aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos producen una corriente eléctrica que pasa a través de la disolución, lo cual causa la migración de los cationes hacia el cátodo (electrodo negativo) a través de la membrana de intercambio catiónico desde los compartimentos diluidos (el que se diluye) hacia los concentrados (el que concentra), donde quedan atrapados, pues en su camino se interpone la barrera iónica constituida por las membranas de intercambio aniónico.

Análogamente, los aniones migran, a través de las membranas de intercambio aniónico, desde los compartimentos diluidos a los concentrados, donde se concentran al impedirles las membranas de intercambio catiónico su migración hacia el ánodo.

Se denomina par de celda a la unidad básica formada, para el caso de electrodiálisis de dos compartimentos, por una membrana catiónica, una membrana aniónica y dos espaciadores, los cuales se encuentran entre las dos membranas de intercambio iónico.

Al conjunto de celdas se le denomina modulo de electrodiálisis, en el cual puede haber hasta 500 celdas de dos compartimentos. La configuración de dos compartimentos no es la única, existen también de tres y cuatro compartimentos, los cuales siguen

también el mismo principio. La distancia intermembranal (espacio intermembranal) existente en los equipos industriales está comprendida entre 0.4 y 2 mm. Está definida por la presencia entre cada par de membranas por un espaciador y/o promotor de turbulencia, que además de proporcionar un flujo uniforme, aumenta la transferencia de masa. En los electrodiálizadores, la corriente fluye entre los dos electrodos a través de los diferentes pares de celda que componen el módulo, por lo que un equivalente de electricidad es capaz de transferir tantos equivalentes de una sustancia iónica como número de pares de celda tenga el equipo, suponiendo una eficiencia del 100%. La eficiencia la dan las membranas, y en ciertos casos, las reacciones en los electrodos carecen de importancia excepto para proporcionar la fuerza impulsora del proceso.

En electrodiálisis un parámetro de operación es la denominada densidad de corriente límite, la cual se define como un valor máximo de corriente eléctrica que puede alcanzar el sistema sin existencia de reacciones indeseables. La densidad de corriente límite está determinada por varios parámetros, entre ellos la concentración del ion en el diluido y está asociada al fenómeno de polarización por concentración como se indica en la figura 1.8. El transporte de especies cargadas del ánodo o cátodo a través de la membrana de intercambio iónico decrece la concentración de los contra iones en la capa límite laminar de la superficie de la membrana de la celda del diluido e incrementa en la superficie de la membrana de la celda del concentrado [32, 33].

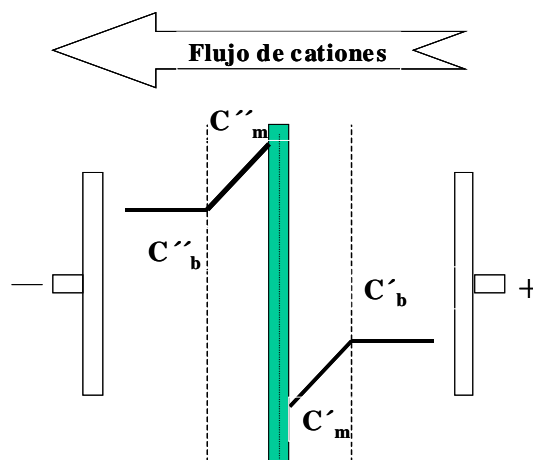


Figura 1.8. Polarización por concentración.

En el diagrama anterior se muestran los perfiles de concentración de los cationes en la capa límite en ambas superficies de la membrana de intercambio catiónico durante la electrodiálisis, donde  $C$  es la concentración del catión, los subíndices  $b$  y  $m$  se refieren al seno de la disolución y a la superficie de la membrana y los superíndices  $'$  y  $''$  al diluido y al concentrado, respectivamente.

Así, la densidad de corriente límite está relacionada a la capa límite laminar existente en la interfase electrodo-disolución o membrana-disolución y entre más delgada sea esta capa límite laminar, la corriente límite se incrementa pues los iones llegan más rápido a la superficie, ya sea del electrodo o de la membrana.

En electrodiálisis uno de los problemas principales que se presentan a lo largo del proceso, es el transporte del disolvente del compartimento del diluido al compartimento del concentrado, esto debido a la solvatación de los iones que realizan el mismo camino; y se ha encontrado que son proporcionales principalmente a la corriente, área, número de pares de celda y tiempo [34, 35].

### **Componentes del Módulo de Electrodiálisis. Electrodos.**

Los electrodos son los materiales conductores de la electricidad, a través de los cuales se realiza la transferencia electrónica con la disolución en la que se encuentran las sustancias cuya transformación se desea. En electrodiálisis su función se limita a la de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso.

Los electrodos se pueden clasificar de acuerdo a su geometría, la reacción que realizan, su conexión eléctrica, entre otros, en la tabla 1.2 se ilustran los electrodos más usados, divididos en ánodos y cátodos.



Tabla 1.2. Materiales de ánodos y cátodos más usados en electrodiálisis

<b>ÁNODOS</b>	Titanio platinado	DSA*	Carbono	Óxido de plomo	Acero al carbón	Níquel
<b>CÁTODOS</b>	Cobre	Aluminio	Níquel	Titanio platinado	Acero inoxidable	Plomo

DSA\* = Ánodo dimensionalmente estable (por sus siglas en inglés).

### Membranas.

Son películas finas de material polimérico capaces de separar sustancias en función de sus propiedades físicas y químicas cuando se aplica una fuerza directora a través de ella. Los sitios de transferencia de iones son añadidos a las membranas, con una carga diferente para cada tipo de membrana permeable catiónica o aniónica, las cuales permiten pasar selectivamente cationes o aniones respectivamente.

Las membranas de intercambio catiónico (Figura 1.9) generalmente son hechas de poliestireno como base conteniendo grupos funcionales fuertes como el sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) y/o grupos débiles como el carboxilato ( $\text{COO}^-$ ). Por otro lado las membranas de intercambio aniónico (Figura 1.10) usualmente preparadas con base en poliestireno con grupos fuertes amino cuaternario ( $\text{NR}_3^+$ ) y/o grupos más débiles amino terciario ( $\text{NR}_2^+$ ). El grupo que contengan la membrana, le brindará en gran parte sus características propias.

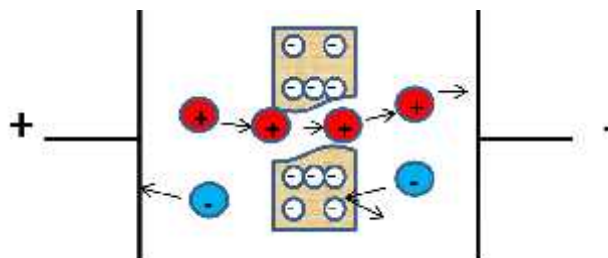


Figura 1.9. Membrana de intercambio catiónico.

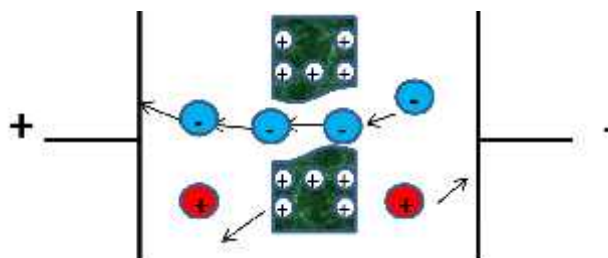


Figura 1.10. Membrana de intercambio aniónico.

### Promotores de Turbulencia.

Están formados por redes de materiales poliméricos o bolas de vidrio, encontrándose localizados entre las membranas, de tal forma que el electrolito fluye a través de ellos. Su función es incrementar la turbulencia y en consecuencia favorecer la transferencia de masa [36, 37].

Una de sus principales funciones es separar una membrana de otra y dar el espesor del canal, así como también proporcionar una distribución de flujo uniforme dentro de cada compartimento. Su principal característica es que deben ser lo más delgados posible ya que en electrodiálisis se necesita que la distancia existente entre membranas sea lo más pequeña posible para disminuir la resistencia eléctrica.

En el mercado pueden encontrarse desde 0,4 milímetros de espesor. Son materiales plásticos (polietileno-poliéster) en forma de malla que se colocan entre cada par de celda; sus funciones son:

1. Actuar como promotores de turbulencia y controlar la distribución de flujo. Lo que se desea es disminuir la capa límite laminar para de esta manera aumentar la transferencia de masa.
2. Sellar las celdas. El propósito es evitar que se produzcan fugas del líquido de un compartimento a otro.
3. Soportar las membranas. Además de servir como soporte evitan que las membranas se deformen con el flujo de las disoluciones.

4. Proporcionar los canales de flujo. Por medio de estos fluyen las disoluciones y se pretende que exista una buena distribución de fluidos.

De los diseños de promotores que se conocen, existen dos diseños básicos, que primordialmente se diferencian en el recorrido que realiza el fluido al interior del electrodiálizador. Los cuales se describen a continuación:

*Flujo laminar.* La disolución viaja directamente de la entrada a la salida entre un par de membranas en un paso simple, pero cubre la superficie total de ambas membranas; donde este canal único cuenta con una malla de plástico.

*Camino tortuoso.* Este tipo de espaciador forma un sólo conjunto con la junta y está diseñado para obligar a la disolución a viajar en forma serpenteante de la entrada a la salida por canales que contienen bandas cruzadas para facilitar la turbulencia; aumentando así el tiempo de residencia.

### **Electrolito.**

Los electrolitos son disoluciones de especies conductoras en un disolvente que generalmente es agua. Todos aquellos líquidos capaces de conducir carga iónica.

### **Rectificadores.**

Dado que el suministro de energía debe de realizarse a través de una fuente de alimentación de corriente continua es preciso emplear aparatos para rectificar la corriente alterna en continua.

### **Aplicaciones de la Electrodiálisis.**

Esta tecnología cuenta con diversas aplicaciones industriales. Entre las más sobresalientes se encuentran:

- Desalinización de aguas salobres (<5.000 ppm contenido salino inicial).
- Recuperación de ácidos y bases de aguas que contienen sales (por ejemplo: recuperación de ácido sulfúrico y sosa de una disolución de sulfato sódico).
- Recuperación de componentes valiosos de acabados metálicos o tratamiento de sus efluentes.

- Desalinización de suero de queso y leches no grasas.
- Eliminación de cenizas de melazas y zumos de remolacha, caña y otros azúcares.
- Desalinización de efluentes residuales industriales y urbanos.
- Desalinización de productos de fermentación.
- Desmineralización de plasma sanguíneo.

Con todo lo mencionado anteriormente queda fehacientemente ilustrado que la electrodiálisis tiene una gran variedad de aplicaciones. Finalmente, es importante mencionar que es posible combinar esta tecnología con alguna otra técnica para lograr mejores resultados.

#### **1.4. PRODUCTOS CON VALOR AGREGADO DERIVADOS DE LOS BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS.**

A partir del análisis de la información de las diversas tecnologías de recuperación de residuos, fue posible identificar los productos que cuentan con valor agregado y que pueden ser vendidos a terceras empresas originando un aporte económico considerable a la compañía generadora y beneficios a nivel ambiental.

De acuerdo a la naturaleza de las soluciones de decapado agotadas fue posible determinar que resulta factible la recuperación del hierro en forma de óxidos y la regeneración del ácido presente en las soluciones. En razón de lo anterior, a continuación se presentan las características y aplicaciones de los óxidos de hierro más importantes y del ácido sulfúrico.

#### **ÓXIDOS DE HIERRO**

- *Magnetita*

La *magnetita* es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferrimagnetismo: los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones antiferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos

magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán.

*Como mineral:* junto con la hematita es una de las menas más importantes, al contener un 72% de hierro (es el mineral con más contenido en hierro).

*Como material de construcción:* se usa como añadido natural de alta densidad (4,65 hasta 4,80 kg/l) en hormigones, especialmente para protección radiológica.

*En calderas industriales:* la magnetita es un compuesto muy estable a altas temperaturas. La estabilidad de la magnetita a altas temperaturas hace que sea un buen protector en el interior de los tubos de las calderas. Es por ello que se hacen tratamientos químicos en las calderas industriales los cuales persiguen formar en el interior de los tubos capas continuas de magnetita.

Además de las aplicaciones mencionadas la magnetita es ampliamente utilizada en procesos industriales (tintas para impresión), aplicaciones ambientales (la magnetita provoca precipitación de iones metálicos y es usada en filtración magnética) y aplicaciones médicas (separación de biomoléculas) [38, 39, 40].

➤ *Hematita*

El óxido de hierro rojo,  $Fe_2O_3$ , también llamado óxido gamma férrico, se encuentra en abundancia en la naturaleza como hematita y puede ser obtenida por calcinación del sulfato ferroso. Es un polvo de color rojo oscuro. Su gravedad específica es de 5.20 y su punto de fusión es de 2822°F (1550°C). Es utilizado como un pigmento conocido como rojo hindú, rojo persa u óxido del golfo persa. En la industria de cosmético se le conoce como "rouge". Este óxido rojo persa contiene entre un 60 y un 90% de  $Fe_2O_3$  [41, 42].

➤ *Ácido sulfúrico*

El ácido sulfúrico, es un compuesto químico muy corrosivo cuya fórmula es  $H_2SO_4$ . Es el compuesto químico que más se produce en el mundo, por eso se utiliza como uno de los tantos medidores de la capacidad industrial de los países. Una gran parte se emplea en la obtención de fertilizantes. También se usa para la síntesis de otros ácidos y sulfatos y en la industria petroquímica [43, 44, 45].

Generalmente se obtiene a partir de óxido de azufre (IV), por oxidación con óxidos de nitrógeno en disolución acuosa. Normalmente después se llevan a cabo procesos para conseguir una mayor concentración del ácido. Antiguamente se lo denominaba *aceite* o *espíritu de vitriolo*, porque se producía a partir de este mineral.

La molécula presenta una estructura piramidal, con el átomo de azufre en el centro y los cuatro átomos de oxígeno en los vértices. Los dos átomos de hidrógeno están unidos a los átomos de oxígeno no unidos por enlace doble al azufre. Dependiendo de la disolución, estos hidrógenos se pueden disociar. En agua se comporta como un ácido fuerte en su primera disociación, dando el anión hidrogenosulfato, y como un ácido débil en la segunda, dando el anión sulfato.

La industria que más utiliza el ácido sulfúrico es la de los fertilizantes. Otras aplicaciones importantes se encuentran en la refinación del petróleo, producción de pigmentos, tratamiento del acero, extracción de metales no ferrosos, manufactura de explosivos, detergentes, plásticos y fibras.

En muchos casos el ácido sulfúrico funge como una materia prima indirecta y pocas veces aparece en el producto final.

En el caso de la industria de los fertilizantes, la mayor parte del ácido sulfúrico se utiliza en la producción del ácido fosfórico, que a su vez se utiliza para fabricar materiales fertilizantes como el superfosfato triple y los fosfatos de mono y diamonio. Cantidades más pequeñas se utilizan para producir superfosfatos y sulfato de amonio. Alrededor

del 60% de la producción total de ácido sulfúrico se utiliza en la manufactura de fertilizantes.

Cantidades substanciales de ácido sulfúrico también se utilizan como medio de reacción en procesos químicos orgánicos y petroquímicos involucrando reacciones como nitraciones, condensaciones y deshidrataciones. En la industria petroquímica se utiliza para la refinación, alquilación y purificación de destilados de crudo. En la industria química inorgánica, el ácido sulfúrico se utiliza en la producción de pigmentos de óxido de titanio (IV), ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. En el proceso de metales el ácido sulfúrico se utiliza para el tratamiento del acero, cobre, uranio y vanadio y en la preparación de baños electrolíticos para la purificación y plateado de metales no ferrosos. Algunos procesos en la industria de la madera y el papel requieren ácido sulfúrico, así como algunos procesos textiles, fibras químicas y tratamiento de pieles y cuero.

En cuanto a los usos directos, probablemente el uso más importante es el azufre que se incorpora a través de la sulfonación orgánica, particularmente en la producción de detergentes. Un producto común que contiene ácido sulfúrico son las baterías, aunque la cantidad que contienen es muy pequeña.

## **1.5. CONCLUSIONES**

- Los residuos del decapado ácido representan una problemática importante a nivel industrial ya que produce pérdidas económicas e impactos negativos en el medio ambiente.
- Entre las tecnologías de recuperación de productos a partir de los residuos del decapado ácido se seleccionó a la descomposición térmica para evaluar la factibilidad de obtención de óxidos de hierro empleando esta tecnología.
- Por otro lado, se seleccionó a la electrodiálisis ya que posee ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos. Con esta tecnología es posible la recuperación del ácido y subproductos de cierto valor económico que pueden rehusarse en proceso o vender a la industria ya que presentan alta pureza.

## **JUSTIFICACIÓN**

La industria metal-mecánica en México emplea ácido sulfúrico para el tratamiento de decapado de sus materiales. Muy pocas industrias, reciclan los licores ácidos gastados o tratan los lodos generados. En la mayoría de los casos, los residuos son destinados al confinamiento con el consecuente costo económico y ambiental.

De este modo, la realización del estudio propuesto resulta de gran importancia, ya que el desarrollo de un proceso efectivo que permita tratar las soluciones ácidas agotadas de ácido sulfúrico, para obtener algún producto con valor agregado, no sólo tendría un impacto económico positivo en la propia industria sino también beneficios a nivel ambiental por la reducción de residuos contaminantes.

## **HIPÓTESIS**

Las soluciones agotadas de decapado ácido pueden someterse a tratamiento para recuperar productos de valor agregado.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar dos diferentes tecnologías para determinar la metodología adecuada que permita procesar los baños de decapado agotados y poder recuperar productos con valor agregado.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar la caracterización de baños de ácido sulfúrico agotados.
- Obtener óxidos de hierro mediante descomposición térmica.
- Recuperar el ácido sulfúrico presente en los baños agotados mediante electrodiálisis.



## **CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se detalla la metodología que se siguió durante la parte experimental del proyecto. Se inicia con la descripción de la caracterización de los baños de decapado ácido agotados; la segunda parte aborda la metodología que se siguió para la obtención de óxidos de hierro vía descomposición térmica y en la tercera parte se habla acerca de la experimentación realizada con la electrodiálisis en la recuperación del ácido sulfúrico.

### **2.1. CARACTERIZACIÓN DE BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS**

#### **2.1.1. Determinación de contenido de metales**

Para determinar la factibilidad de recuperar principalmente óxidos de hierro y sulfatos, los cuales constituyen productos con valor agregado, fue necesario identificar y cuantificar las especies presentes en los baños de decapado ácido agotados. La determinación del contenido de metales se realizó mediante espectroscopía de emisión por plasma (ICP) mientras que la determinación de la cantidad de sulfatos se realizó por medio de espectrofotometría.

- Contenido de metales y sulfatos en baño modelo.

Para determinar la composición final de las soluciones ácidas agotadas, se determinó el contenido de metales y sulfatos finales del baño modelo descrito en la sección 2.1.2.

- Contenido de metales y sulfatos en baños industriales.

Se obtuvieron dos muestras industriales de residuos de decapado ácido, cuya caracterización comprendió las mismas determinaciones efectuadas para el baño modelo con la finalidad de realizar una comparación entre ellas.

#### **2.1.2. Estudio de saturación (Generación de baño modelo)**

Con el objeto de reproducir el proceso de decapado en laboratorio y seguir su evolución en condiciones controladas, se desarrolló un experimento en el que se simuló las condiciones en las que se efectúa el proceso de decapado ácido a nivel industrial (baño modelo).

En este estudio se decaparon controladamente placas de acero A36 (4x4cm), con un espesor de 1 mm , hasta el punto de agotamiento (es decir, cuando el baño ya no decapa más), empleando 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40% como baño de decapado inicial, y operando a una temperatura de 50°C.

Para la determinación de la cantidad de hierro que se oxida durante el periodo de decapado, se estableció una metodología en la que se sumergió una placa durante 4 horas, registrando el peso antes y después de cada inmersión. Esto se repitió con placas sucesivas hasta que la pérdida de peso fue mínima.

Cabe mencionar que antes de realizar el decapado, las placas de acero se pulieron, limpiaron y secaron de acuerdo a la norma ISO 8407 para homogenizar la superficie de cada una de ellas [46,47].

Durante el estudio de saturación se tomaron alícuotas de 0.5 mL entre cada inmersión de las placas, para seguir la evolución de la acidez mediante titulaciones potenciométricas, aforando cada muestra a 37.5mL, para lograr una dilución que permitiera gastar alrededor de 10 mL de la disolución titulante. Para llevar a cabo las valoraciones se utilizó un potenciómetro calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10, se introdujo el electrodo de vidrio en vasos de precipitado de 100 mL, los cuales contenían 10 mL de muestra y una barra de agitación magnética.

Haciendo uso de una bureta, se agregó gradualmente una disolución de NaOH de normalidad conocida (0.093N), valorada por triplicado utilizando biftalato de potasio, manteniendo una agitación constante [48].

Finalmente, se trazaron en total 34 curvas de valoración, de las cuales para efecto de claridad sólo se presentan nueve en el análisis de resultados, con una separación acumulada de 20 horas entre cada una.

Así mismo, se acudió a la estequiometría de las reacciones que se presentan en el proceso de decapado para efectuar un balance de masa y comparar los datos obtenidos experimentalmente con los teóricos, y entre el método de pérdida de peso y la titulación.

## **2.2. OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO VÍA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA**

La descomposición térmica constituye una de las tecnologías seleccionadas para la obtención de productos de valor agregado a partir de las soluciones de decapado ácido agotadas.

Este método se basa en exponer el ácido agotado, con los iones Fe incluidos, a temperaturas entre 600°C y 1000°C. Durante el proceso se presenta la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ ,  $\text{SO}_{2(g)}$ ,  $\text{SO}_{3(g)}$  los cuales pueden ser recuperados mediante absorción de gases. Por otro lado, el hierro es obtenido en forma de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , etc).

La experimentación con esta tecnología consistió en realizar pruebas con los dos arreglos experimentales descritos en los siguientes dos apartados.

### **2.2.1. Obtención de óxidos de hierro (Convección)**

Con el fin de determinar la temperatura a la que es posible generar óxidos de hierro a partir de soluciones agotadas de decapado, se efectuaron experimentos en los que una cantidad definida de ácido sulfúrico agotado fue sometido a calentamiento constante dentro de un horno eléctrico (figura 2.1).



Figura 2.1. Horno empleado para experimentos de calcinación por convección.

Los experimentos de calcinación se efectuaron empleando el baño modelo y los baños industriales. Se trabajó con muestras de 5 mL, las cuales se colocaron en cápsulas de porcelana y fueron sometidas a calcinación durante un tiempo de 10 minutos.

El intervalo de temperaturas seleccionado fue de 400°C a 800°C debido a que pruebas preliminares mostraron que a temperaturas inferiores a los 400°C solamente se

presentaba la formación de sulfatos, mientras que a temperaturas mayores a los 850°C se presentó la ruptura del cerámico que contenía a las muestras y la combinación química de éste con los óxidos.

Al finalizar las calcinaciones los sólidos restantes fueron removidos para su posterior caracterización por difracción de rayos x.

### **2.2.2. Obtención de óxidos de hierro (Flama Directa)**

De acuerdo a lo reportado en literatura, la descomposición térmica se efectúa generalmente al someter las soluciones agotadas de decapado al contacto directo de una flama. En razón de lo anterior, se experimentó con un montaje en donde la descomposición térmica de la disolución agotada se produjera en condiciones similares. El montaje experimental consistió en realizar calcinaciones usando directamente una flama de gas butano a 1000°C sobre las soluciones agotadas de ácido (figura 2.2).



Figura 2.2. Calcinación por flama directa.

Durante los experimentos, la flama se mantuvo en contacto con las soluciones agotadas de decapado hasta producir la evaporación del ácido sulfúrico contenido en la muestra. La descomposición térmica se efectuó durante 10 minutos logrando la calcinación total de los sólidos que quedaron expuestos al evaporar el ácido. Finalmente, los productos obtenidos fueron sometidos a molienda para homogeneizar el tamaño de partícula y caracterizarlos por difracción de rayos x.

### **2.2.3. Estudio termogravimétrico**

Como complemento a la experimentación relativa a la descomposición térmica, se consideró conveniente efectuar un análisis termogravimétrico sobre una muestra de sulfatos obtenida por evaporación de la disolución sintética de ácido agotado.

El objeto de efectuar el presente análisis radica en conocer las transformaciones que sufre la muestra a diferentes temperaturas y con ello determinar con mayor precisión la temperatura a la que son obtenidos los óxidos de hierro.

El análisis se llevó a cabo en un equipo TGA – SDTA 85IE Mettler-Toledo, colocando 15.92 mg de muestra en un crisol de alúmina. El programa de temperatura fue de 28°C a 1050°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min.

## 2.3. ESTUDIO DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO VÍA ELECTRODIÁLISIS

### 2.3.1. Caracterización del electrodiализador

#### 2.3.1.1. Especificaciones del electrodiализador

El estudio de electrodiálisis se realizó utilizando un reactor tipo filtro prensa modelo DS-0 Asahi Glass escala piloto, con un modo de operación tipo batch con recirculación, como se muestra en la figura 2.3.

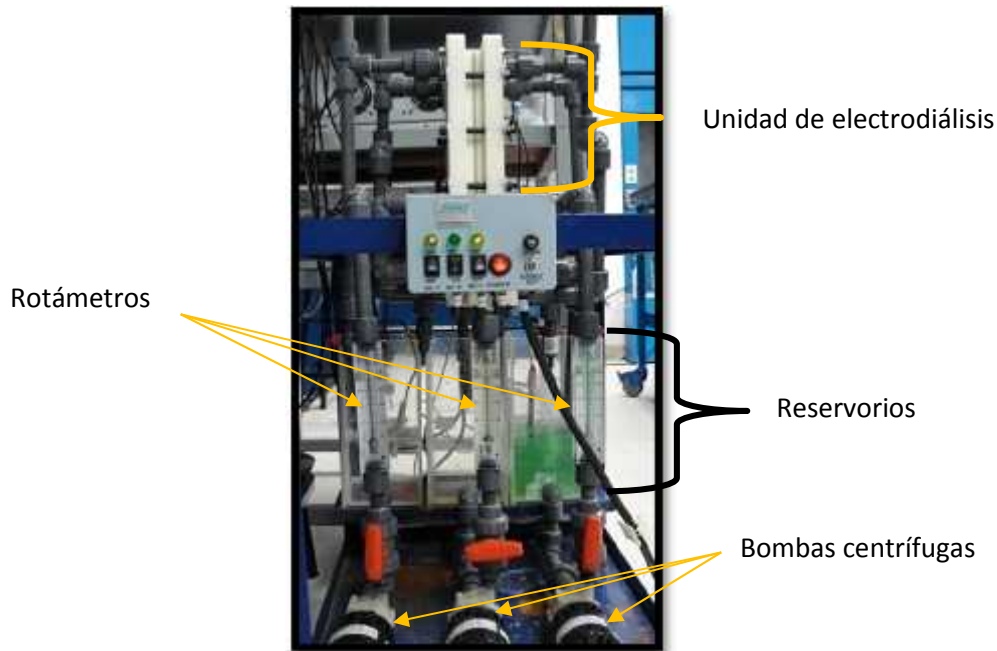


Figura 2.3. Electrodiализador Asahi Glass escala piloto.

Las soluciones contenidas en cada uno de los reservorios son transportados mediante bombas centrífugas modelo AC-2CP-MD. El volumen con el que se trabajó en cada reservorio fue de 2 litros, fijando un flujo de 50 L/h ya que la caracterización hidrodinámica reportada en un trabajo anterior determinó que este flujo es el más adecuado para la operación de la celda [49].

En cuanto a la unidad de electrodiálisis, en la tabla 2.1. se presentan las características de los elementos que la conforman.

Tabla 2.1. Especificaciones del electrodiализador Asahi Glass escala piloto.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	DATOS DE LA UNIDAD DE ED
Medidas de la estructura externa de la celda	16 cm x 24 cm
Medidas de la estructura interna de la celda	10 cm x 18 cm
Área activa de las membranas y electrodos	172 cm <sup>2</sup>
Material del Ánodo	Titanio platinado
Material del Cátodo	Acero inoxidable
Productos	Diluido y concentrado

Es importante que todas las partes del equipo de electrodiálisis funcionen correctamente, ya que cualquier desperfecto (ej. fugas) puede ocasionar cambios en la eficiencia del proceso.

### 2.3.1.2. Elementos de la unidad de electrodiálisis

#### ➤ Placas de apriete

Estas placas constituyen la parte externa de la unidad de electrodiálisis. Sus funciones consisten en sujetar firmemente los electrodos y distribuir uniformemente la presión que se aplica al cerrar la unidad.



Figura 2.4. Placa de apriete.

➤ **Electrodos**

La función de cada electrodo consiste en distribuir la corriente aplicada, la cual es suministrada a través del vástago que cruza a la placa de apriete. La forma de cada electrodo es octagonal ya que esta geometría evita la formación de zonas muertas cuando las soluciones de trabajo fluyen a través de ellos.



Figura 2.5. Cátodo (Acero inoxidable)



Figura 2.6. Ánodo (Titanio platinado)

➤ **Promotores de turbulencia**

Los separadores (promotores de turbulencia) distribuyen uniformemente el fluido a través de la superficie de los electrodos y las membranas, propiciando la transferencia de masa.



Figura 2.7. Separador/promotor de turbulencia



### 2.3.2. Arreglo de celda empleado en experimentación

Se realizó una revisión cuidadosa de los arreglos de celda más apropiados para efectuar el proceso de electrodiálisis. Este proceso contempló la búsqueda de un arreglo simple con la intención de disminuir los costos energéticos y materiales. De lo anterior, se concluyó experimentar con una sola membrana de intercambio aniónico ya que representó un montaje que cumplió con las características buscadas (Figura 2.8).

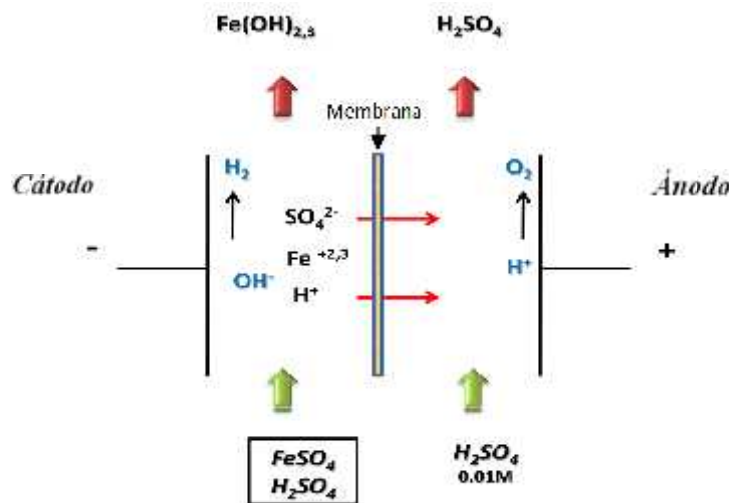


Figura 2.8. Arreglo seleccionado para la experimentación con electrodiálisis

Entre cada electrodo y la membrana se colocaron dos separadores para distribuir correcta y uniformemente las soluciones de trabajo. Con la intención de imitar las condiciones de los efluentes surgidos de la industria, se trabajó con una disolución sintética de  $FeSO_4$  1.95M en  $H_2SO_4$  0.2M (similar a un baño agotado) ubicada en el compartimento diluido, mientras que en el compartimento concentrado se trabajó con una disolución de  $H_2SO_4$  0.01M, con el fin de disminuir la caída óhmica de este compartimento, que inicialmente es grande.

### 2.3.3. Selección de membranas de intercambio aniónico

A partir de las soluciones ácidas agotadas caracterizadas, fue necesario llevar a cabo una revisión de las características de cada una de las membranas de intercambio aniónico disponibles. El criterio de selección se centró en la compatibilidad de la membrana con el ácido sulfúrico, la resistencia eléctrica y la aplicación reportada para cada membrana en particular. Al analizar todas las características, se concluyó que la membrana ACM de Tokuyama sería la más adecuada para efectuar el proceso electrodiálisis (Tabla 2.2.).

Tabla 2.2. Propiedades de las membranas de intercambio aniónico.

Membrana (Fabricante)	Tipo	Número de Transporte	Resistencia Eléctrica ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	Espesor (mm)	Aplicación/Características
AMX (Neosepta)	Intercambio aniónico	0.98<	2.5-3.5	0.16-0.18	Purificación de orgánicos, concentración de inorgánicos.
ACM (Tokuyama)	Intercambio aniónico	0.98<	2.6	0.11-0.13	Concentración de ácidos, baja permeabilidad del protón.
AMV (Asahi Glass)	Intercambio aniónico	0.98<	2.0-3.0	0.12-0.15	Uso General

Finalmente, las membranas seleccionadas fueron colocadas en una disolución de KCl al 1% durante 48 horas para hidratarlas.

### 2.3.4. Estudio de electrodiálisis

#### 2.3.4.1. Estudio fundamental de los potenciales en la celda de electrodiálisis

Con la finalidad de obtener mayor información acerca de los fenómenos electroquímicos presentes dentro de la celda de electrodiálisis, se llevó a cabo un análisis específico de las contribuciones correspondientes al potencial de cada uno de sus elementos. En la figura 2.9 se presenta el sistema con el que se trabajó y se definen las caídas de potencial correspondientes a cada elemento de la celda.

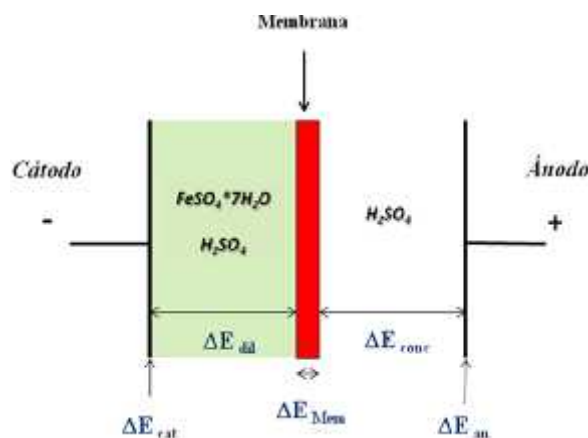


Figura 2.9. Caídas de potencial en celda de electrodiálisis

- $\Delta E_{cat}$  = Caída de potencial en el cátodo
- $\Delta E_{dil}$  = Caída de potencial en el compartimento diluido
- $\Delta E_{Mem}$  = Caída de potencial en la membrana
- $\Delta E_{conc}$  = Caída de potencial en el compartimento concentrado
- $\Delta E_{an}$  = Caída de potencial en el ánodo

- Determinación de las curvas corriente-potencial de electrodo

Para el estudio de los potenciales de los electrodos de la celda de electrodiálisis se utilizó un potenciostato PAR-2273 controlado por computadora.

Para la obtención de los potenciales de electrodo de la celda de electrodiálisis fue necesario llevar a cabo un análisis por separado de cada uno de ellos. Cada electrodo fue colocado en una celda comercial actuando como electrodo de trabajo, se utilizó platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag|AgCl como electrodo de referencia (figura 2.10).

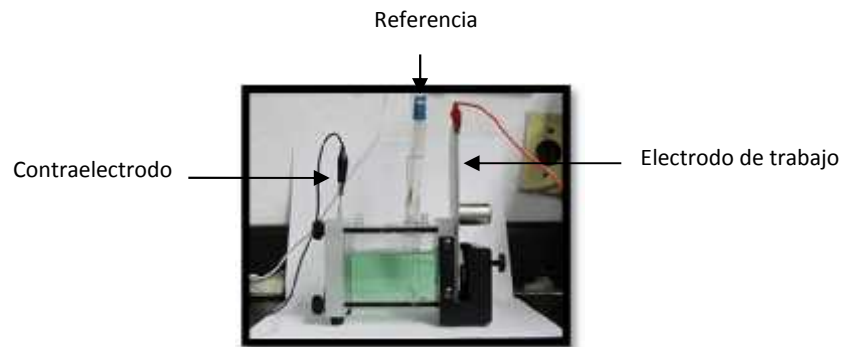


Figura 2.10.

Montaje experimental empleado para la determinación de los potenciales de electrodo

Para realizar el estudio apropiadamente, fue importante trabajar con las mismas soluciones que se utilizaron en el experimento de electrodiálisis, es decir, para el estudio de la caída de potencial del cátodo se utilizó la disolución sintética de  $\text{FeSO}_4$  (compartimento diluido) y para el ánodo se empleó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (compartimento concentrado).

Una vez montada la celda, se realizaron voltamperometrías lineales para obtener la señal correspondiente a cada electrodo. El barrido se realizó en régimen galvanostático de 0 a 35 mA con una velocidad de barrido de 0.51 mA/s (este intervalo fue elegido a partir de la curva de polarización obtenida en la celda de electrodiálisis completa).

Después de obtener las curvas para cada electrodo de forma independiente, fue necesario realizar un ajuste (corrección por caída óhmica) para obtener los valores de potencial correspondientes a cada electrodo por individual, restando la contribución de caída de potencial de las soluciones utilizadas.

Para realizar esta corrección se acudió a la espectroscopia de impedancia electroquímica, ya que esta técnica permite determinar el valor de la resistencia de las soluciones, la cual está relacionada directamente con la caída de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Para las medidas de impedancia se trabajó con el mismo montaje experimental empleado para la realización de las voltamperometrías lineales, iniciando cada

experimento en el potencial de circuito abierto, aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV de amplitud y barriendo en un intervalo de frecuencias de 100kHz a 10mHz.

#### **2.3.4.2. Estudio voltamperométrico de la disolución sintética**

Se realizó un estudio voltamperométrico para caracterizar el comportamiento electroquímico de la disolución utilizada para simular un baño de decapado ácido saturado. Con esta caracterización se buscó distinguir los posibles procesos en un electrodo de acero inoxidable al polarizarlo catódicamente en la disolución problema, que es con la que se encontraría en contacto durante el proceso de electrodiálisis.

Los estudios se realizaron sobre una disolución saturada (~50 % W/V) con  $\text{FeSO}_4$  (grado industrial) a la cual se le agregó ácido sulfúrico (R.A.) para llevar el pH de la disolución a un valor de 0.9, valor típico encontrado para los baños de decapado agotados. Se utilizó una celda comercial de tres electrodos, con una placa de acero inoxidable 316L como electrodo de trabajo, pulido con lija de grado 80, un alambre de Pt como contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia. El área del electrodo de trabajo fue de  $1 \text{ cm}^2$ . El potencióstato utilizado fue un PAR-2273 controlado por computadora.

#### **2.3.4.3. Determinación de corriente límite**

Para iniciar con el estudio de electrodiálisis fue necesario obtener el valor de la corriente límite del sistema ya que constituye el parámetro para fijar la corriente de operación del proceso de electrodiálisis.

La determinación del valor de la corriente límite se llevó a cabo por medio de voltamperometrías lineales en régimen potencióstático sobre la celda de electrodiálisis, utilizando un potencióstato Autolab 302 equipado con booster 20A. Después de realizar el barrido de potencial, de 0 a 7.5 volts, a una velocidad de barrido de 100 mV/s, se determinó el valor de la corriente límite en el cambio de pendiente de la curva I vs E, tal como se recomienda en la literatura.

De la misma forma, para estudiar los cambios que la corriente límite tiene con el tiempo se realizó un monitoreo de este valor a lo largo del proceso de electrodiálisis. Los

registros se llevaron a cabo en intervalos de 1 hora durante el tiempo total de los experimentos de electrodiálisis (10 horas).

En el siguiente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la experimentación realizada con la disolución sintética y el baño modelo.

#### **2.3.4.4. Recuperación de ácido sulfúrico mediante electrodiálisis**

Una vez determinada la corriente límite y las contribuciones a la caída de potencial para el arreglo de celda propuesto, fue posible iniciar con el estudio de la recuperación de ácido sulfúrico a partir de la disolución sintética de decapado ácido, utilizando el mismo montaje experimental descrito en la sección anterior.

La metodología a seguir consistió en realizar experimentos de electrodiálisis, trabajando en un régimen galvanostático a la corriente límite encontrada previamente. Se monitorearon como parámetros de salida el pH, concentración y conductividad en cada uno de los compartimentos (diluido y concentrado) durante las pruebas.

Para las mediciones de pH se utilizó un potenciómetro Corning, calibrado previamente, mientras que para las mediciones de conductividad se empleó un conductímetro YSI de sensor de placas.

Así mismo, se monitorearon las concentraciones de cada compartimento tomando un mililitro de muestra cada hora durante el tiempo de duración del proceso (10 horas).

La determinación de la concentración de sulfatos se realizó empleando un espectrofotómetro HACH, mientras que la concentración del ácido sulfúrico se determinó por medio de titulaciones potenciométricas.

Las condiciones conservadas en el sistema para la determinación de la corriente límite y la realización de los experimentos de electrodiálisis se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales de determinación corriente límite y electrodiálisis.

<b>Flujo (L/h)</b>	<b>Gap (mm)</b>	<b>Volumen de los Reservorios (L)</b>	<b>Concentración en el compartimiento Diluido (M)</b>	<b>Concentración en el compartimiento Concentrado (M)</b>
50	1.5	2	0.2	0.01

## CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE BAÑOS DE DECAPADO AGOTADOS

#### 3.1.1 Determinación de contenido de metales

El baño modelo agotado generó residuos que fueron caracterizados mediante espectrofotometría e ICP. De los resultados obtenidos de este análisis, se observó, como se esperaba, la presencia de hierro y sulfatos en altas concentraciones en comparación con los demás elementos. Estos datos son relevantes ya que constituyen una referencia para dar una noción de la cantidad máxima de subproductos que pueden ser recuperados.

Por otro lado, el análisis químico efectuado en la muestra industrial 1 reveló la presencia del hierro y sulfatos en concentraciones mayores que la mayoría de los demás metales, mientras que el análisis del baño industrial 2 sólo pudo determinar la concentración del hierro debido a que la muestra presentó mucha turbidez por lo que no pudo determinarse la concentración de sulfatos (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Análisis químico del baño modelo y baños industriales.

Elemento	Baño Modelo (mg/L)	Baño Industrial 1 (mg/L)	Baño Industrial 2 (mg/L)
Al	31.1	3.54	20.3
Ca	14.7	54.1	53.9
Co	6.7	0.23	5.24
Cr	8.2	33.5	825
Cu	4.9	0.23	0.23
Fe	109375	3140	21250
K	59.5	49.9	439
Mg	5.4	10.8	0.45
Mn	430	32.5	370
Mo	19.5	0.47	51.7
Na	10	5580	985
Ni	19.6	180	402
Pb	47.3	1.54	10.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	135543	15395	-----
Ti	7.8	0.47	1.48
Zn	18	1.9	7.37



Después de determinar el contenido de metales y sulfatos en cada una de las muestras fue posible efectuar una comparación entre ellas para observar sus diferencias (figura 3.1).

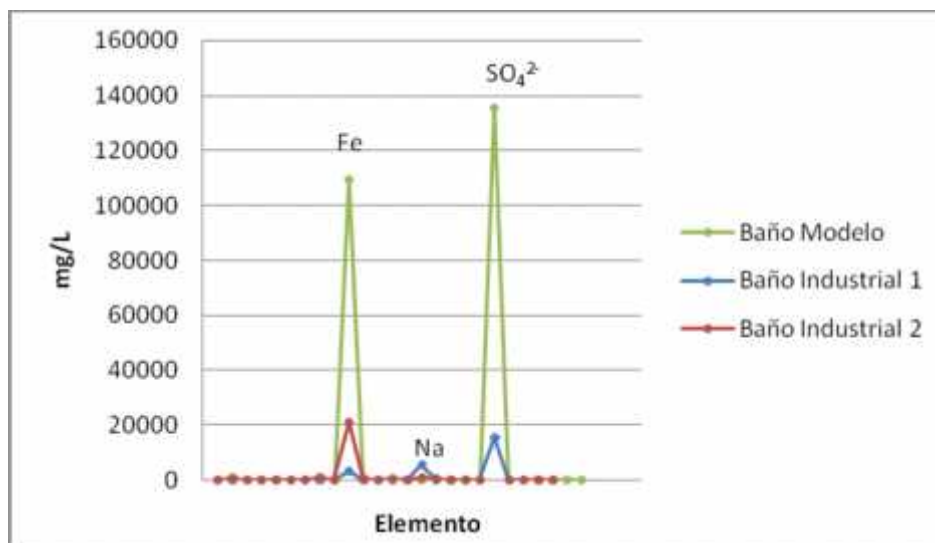


Figura 3.1. Comparación entre baño modelo y baños industriales.

Como se puede apreciar, existen diferencias importantes en cuanto a las concentraciones de los elementos de interés, pero resulta lógica la diferencia en la concentración del hierro y sulfatos ya que el baño modelo fue analizado hasta su punto máximo de agotamiento. En contraste, los baños industriales son usualmente reemplazados antes de su agotamiento máximo, para tener siempre una velocidad de decapado adecuada durante el proceso.

Por otro lado, es notable la presencia del sodio en las muestras industriales ya que en la disolución modelo no figura en concentraciones similares por lo que su presencia se atribuye al agua utilizada en el proceso de las plantas industriales.

### 3.1.2 Estudio de saturación (Generación de baño modelo)

Los datos generados del monitoreo de hierro oxidado, mediante pérdida de peso, señalaron que el agotamiento total del baño modelo se presenta en un tiempo aproximado de 136 horas, donde la diferencia de peso de las últimas placas osciló en valores cercanos a 0.01g (figura 3.2).

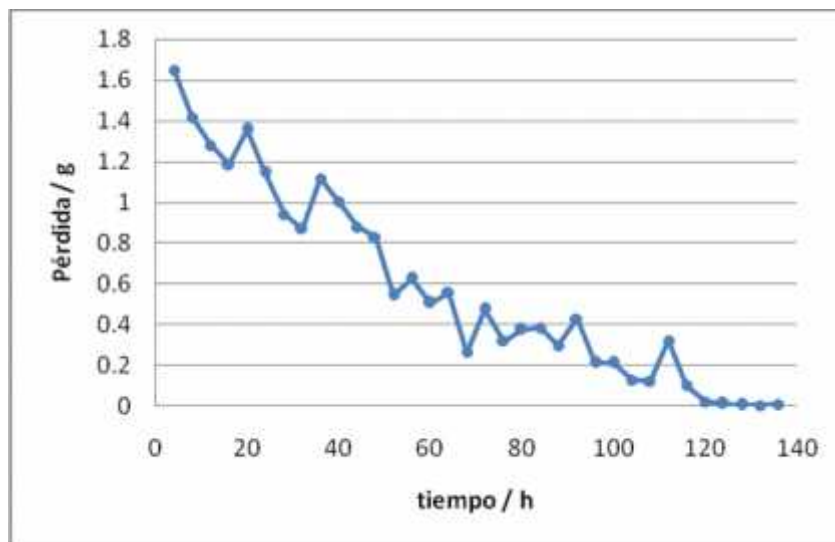


Figura 3.2. Monitoreo de pérdida de peso por placa

De estos mismos datos se puede hacer el cálculo de la cantidad de hierro disuelto en el baño, haciendo el acumulado de la cantidad de hierro removido en función del tiempo total. En esta curva se observa el aumento progresivo de la cantidad de hierro decapado, alcanzando un valor máximo de 19.6g/100mL (figura 3.3). Cabe aclarar que, dado que se observa la formación de un precipitado durante el proceso, un porcentaje de la cantidad total de hierro decapado se queda disuelto en la disolución y otro tanto se precipita.

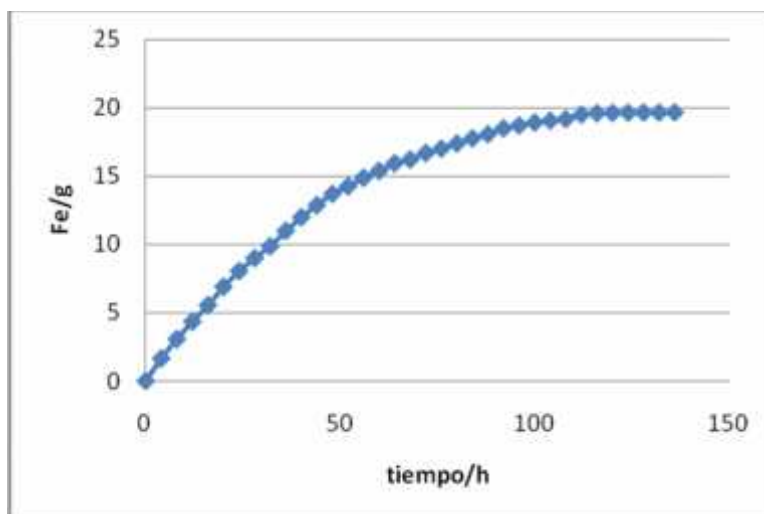


Figura 3.3. Ganancia de hierro en 100 mL de baño modelo.

Con las observaciones anteriores fue posible determinar el punto en el que la disolución se agota al observar que en los últimos cinco puntos no existe diferencia significativa entre la cantidad de hierro decapado. Con esta evidencia, se podría inferir que el decapado se detiene debido a la saturación del baño por el hierro disuelto. Es decir, la velocidad de la reacción de oxidación del hierro metálico disminuiría sensiblemente por un efecto de la ley de acción de masas, que favorecería la reacción en sentido opuesto.

Sin embargo, los compuestos posibles en estas condiciones son el sulfato ferroso y el férrico, de los cuales el primero tienen una solubilidad de 50 g/100mL [43], por lo que la disolución no se encuentra saturada en este compuesto. El segundo compuesto posible tiene una solubilidad de 13 g/100mL, por lo que podría apoyar esta suposición. No obstante, aunque se espera un poco de transformación del ión ferroso a férrico, no se considera que pudiera ser apreciable, dado el pH de la disolución (menor a 1). En consecuencia, se concluye que el proceso de decapado no se detiene por la saturación del baño con iones de hierro. La otra posibilidad, en relación a la reacción de decapado, es que se detenga por el agotamiento de los protones en la disolución. Esto se explora en la siguiente sección.

### 3.1.3 Estudio cinético

Las curvas obtenidas a partir de las titulaciones potenciométricas muestran dos cambios repentinos de pH, es decir, existen dos puntos de equivalencia (figura 3.4.).

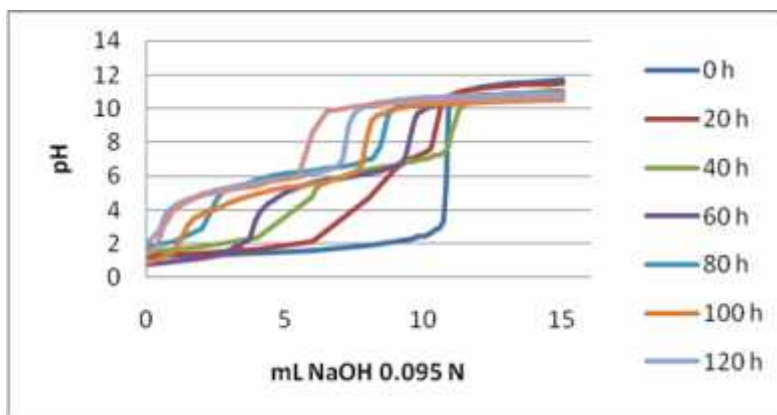
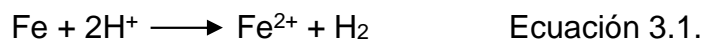


Figura 3.4. Curvas de neutralización de baño modelo. Sólo se muestran 9 de 34 para efectos de claridad en el gráfico. La totalidad de las curvas se presentan en el anexo A.

La presencia de dos puntos de equivalencia es notable, debido a que la valoración característica del ácido sulfúrico presenta normalmente sólo un punto de equivalencia (ver curva en 0 horas). Lo anterior sugiere que la reacción que se presenta entre el ácido sulfúrico y el hierro promueve la formación de un ácido distinto al ácido sulfúrico. Este ácido es del tipo débil, dado el pH al que aparece el punto de equivalencia correspondiente (pH ~ 8.5). Más adelante se retoma la discusión sobre la naturaleza del mismo.

Asimismo, se puede observar que existe un desplazamiento de los puntos de equivalencia hacia la izquierda, conforme transcurre el tiempo, lo cual indica una disminución en la concentración de la acidez total a lo largo del periodo de decapado, provocada por la reacción de decapado.



A partir de los datos que arrojaron las curvas de neutralización, es posible trazar las curvas de cambio de concentración de los ácidos, correspondientes a cada punto de equivalencia (figura 3.5). El primer punto de equivalencia (pH ~4) se relaciona con la

concentración de los protones libres más la concentración del ácido menos débil. El volumen total del segundo punto de equivalencia se relaciona con la suma de las concentraciones de los protones libres y los dos ácidos débiles.

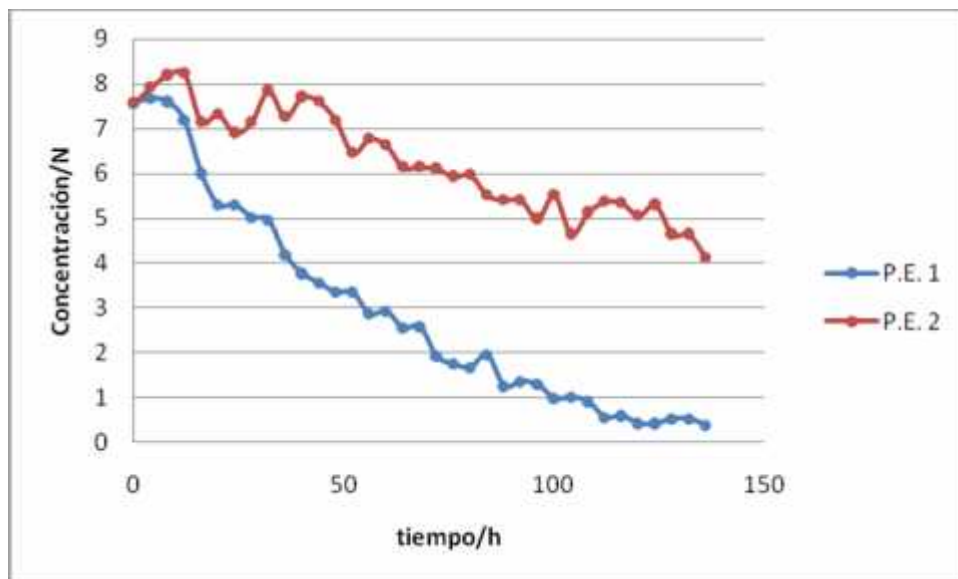


Figura 3.5. Variación de la concentración para cada punto de equivalencia.

Para determinar el cambio de concentración correspondiente al ácido sulfúrico fue necesario analizar la concentración de protones restantes a lo largo del tiempo. Éste análisis implicó calcular la cantidad de protones que reaccionaron con el hierro (protones consumidos) de acuerdo a la ecuación 3.1. y restarlos de la cantidad inicial de protones en la disolución (7.5M).

Al graficar el resultado de esta operación vs el tiempo, se encuentra que la curva resultante se acerca al comportamiento de la curva de la  $[H^+]$  restantes obtenida para el primer punto de equivalencia observado en las titulaciones potenciométricas.

Lo anterior confirma que el cambio de concentración relativo al primer punto de equivalencia corresponde a la neutralización de los protones provenientes del ácido sulfúrico (fig. 3.6).

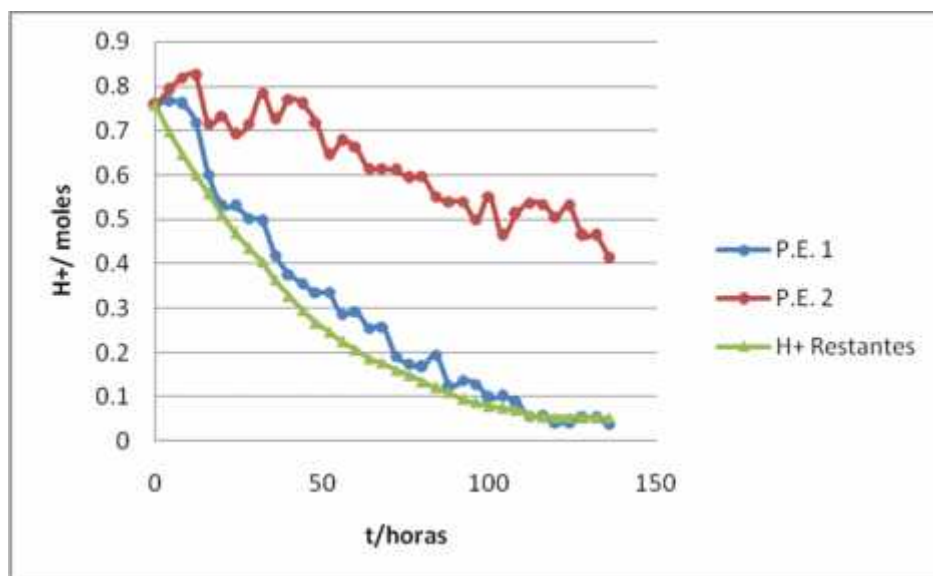


Figura 3.6.

Comparación de la  $[H^+]$  restantes con la curva obtenida para el primer punto de equivalencia.

Por otro lado, se realizó un ajuste de la curva del cambio de concentración del primer punto de equivalencia a una cinética de primer orden cuya ley de velocidad se expresa como:

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

Después de calcular y reordenar la ecuación anterior se obtiene

$$\ln[C]_t = -kt + \ln[C]_0$$

Esta expresión constituye la ecuación de una recta, con la que fue posible determinar el valor de la constante de velocidad,  $k$ , la cual es la pendiente de la recta al graficar  $\ln[C]_t$  contra el tiempo (figura 3.7).

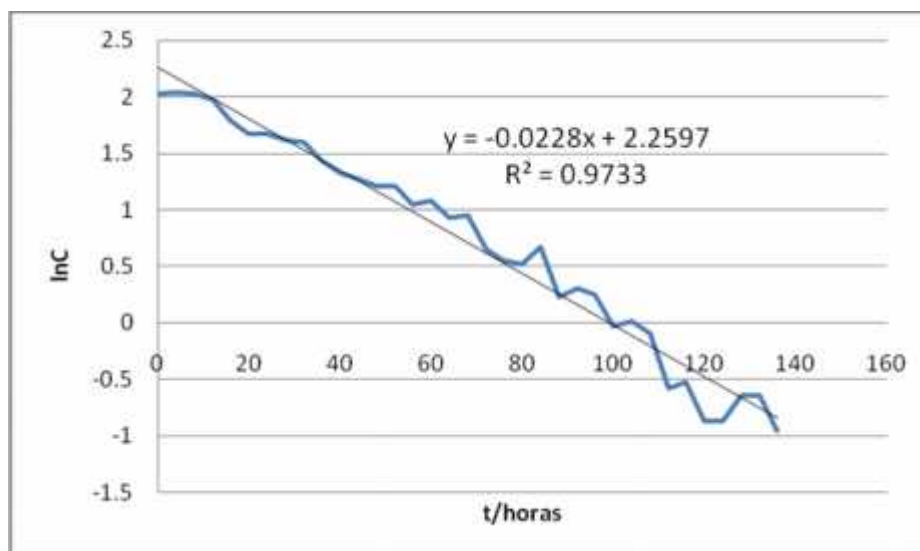


Figura 3.7. Gráfica de lnC contra t donde la pendiente de la línea es igual a  $-k$ .

El valor de la constante de velocidad del proceso de decapado al graficar lnC contra el tiempo presentó un valor de  $0.0228 \text{ s}^{-1}$ . Finalmente, éste valor se relacionó con el área de las placas expuesta al decapado ( $32 \text{ cm}^2$ ) obteniendo un valor de  $7.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

Otra manera de verificar que la variación de la concentración atribuida al primer punto de equivalencia corresponde al ácido sulfúrico consiste en comparar la curva de hierro disuelto (figura 3.3) con la cantidad de hierro que reacciona con el ácido de acuerdo a la ecuación 3.1. Esta comparación revela la similitud en su comportamiento (figura 3.8), confirmando que todo el ácido sulfúrico consumido se utiliza en la oxidación del hierro metálico, y corresponde al cambio de concentración dado por el primer punto de equivalencia. Aunado a esto, se deduce de la figura 3.5 que la concentración del ácido sulfúrico bajó desde 7.5 hasta 0.5N, ésta última concentración es en la cual ya no hay decapado. Se concluye entonces que la disminución de la capacidad de decapado se debe principalmente al consumo del ácido sulfúrico.

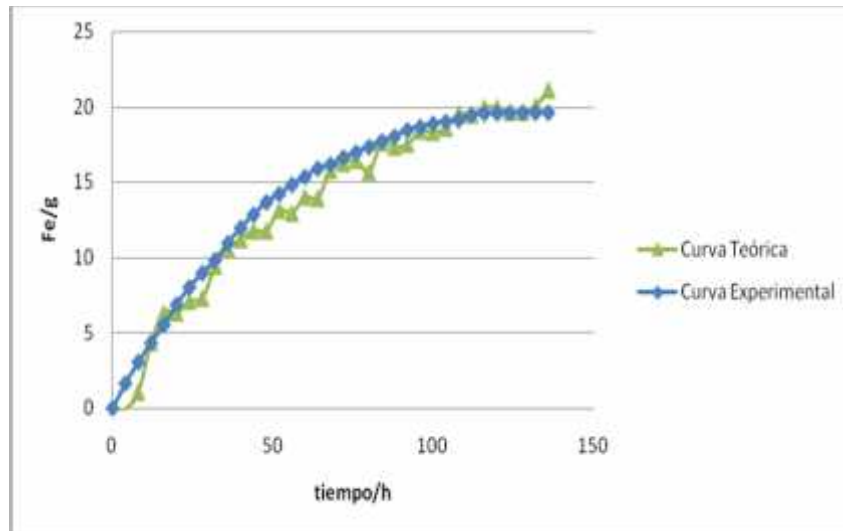


Figura 3.8.  
Comparación teórica y experimental del hierro disuelto en el baño modelo

Una vez realizado el análisis para el primer punto de equivalencia, se procedió al estudio de la variación de la acidez atribuida al segundo punto de equivalencia, donde se determinó que el comportamiento de ésta curva corresponde a la acidez total del baño modelo, de acuerdo a lo reportado para ácidos polipróticos [50, 51].

Al establecer que la caída de concentración relativa al segundo punto de equivalencia corresponde a la acidez total del baño, se procedió a calcular la diferencia existente entre las dos curvas de la fig 3.5. El resultado se muestra en la Figura 3.9.

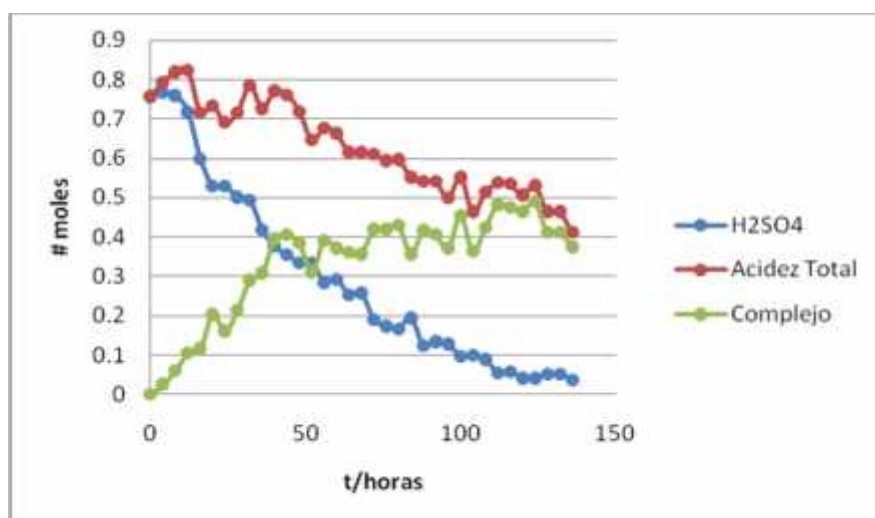


Figura 3.9. Cálculo de la diferencia entre las dos curvas que indican la variación de la concentración para cada punto de equivalencia.



El resultado de la resta generó una tercera curva con pendiente positiva que indica la generación de una especie proveniente de la interacción de las especies presentes en el baño modelo.

En esta curva es posible apreciar un cambio de pendiente al tiempo aproximado de 40 horas, lo cual puede estar relacionado a la formación del precipitado observado durante el experimento, perceptible a partir de las 32 horas.

Así, a partir de lo anterior y de acuerdo a lo reportado, existe la posibilidad de que la variación de la concentración observada en la curva corresponda a la especie formada en la hidrólisis del hierro (ecuación 3.2.) y que el segundo punto de equivalencia percibido en las curvas de neutralización se deba a la neutralización de los protones generados por esta misma reacción [52-55].



Para reforzar la posibilidad de que la hidrólisis del hierro es la responsable del segundo punto de equivalencia se realizó el cálculo del pKa en el punto de mínima pendiente en las curvas de neutralización obteniendo un valor de 6.6, éste valor, se acerca al pKa reportado para la hidrólisis del  $\text{Fe}^{2+}$ .

Es importante mencionar que no se descarta a la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{pKa}=2.19$ ), debido a que generalmente las constantes de acidez reportadas provienen de determinaciones experimentales que presentan dificultades, ya que los equilibrios de formación de hidrólisis, además de que suelen ser lentos, pueden dar lugar a la formación de precipitados o una variedad de especies polinucleares, lo cual hace difícil la interpretación de las mediciones [53].

Finalmente, con base en la discusión anterior se concluye que la acidez remanente en el baño de decapado agotado se debe prácticamente a esta especie, pero por ser un ácido tan débil, no es útil para continuar el decapado. Es importante notar, no obstante,

que la acidez final del baño es aproximadamente la mitad de la inicial, es decir, aún muy alta para ser tratada sin neutralizar.

### **3.1.4 Conclusiones de la caracterización de baños de decapado ácido**

Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- De acuerdo al análisis de las curvas de neutralización, se determinó que el primer punto de equivalencia observado corresponde a la titulación de los protones provenientes del ácido sulfúrico, mientras que el segundo punto de equivalencia corresponde a la neutralización de los protones generados por la hidrólisis del hierro.
- El análisis efectuado sobre las curvas de neutralización indica la presencia de una especie que proporciona al baño de decapado parte de su acidez. Sin embargo esta especie es un ácido relativamente débil.
- El agotamiento del baño de decapado se atribuye al consumo de la acidez proveniente del ácido sulfúrico, aunque la acidez sigue siendo muy alta debido a la hidrólisis del hierro.

## 3.2. OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO VÍA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

### 3.2.1 Obtención de óxidos de hierro por convección

Los productos derivados de la calcinación por convección fueron recuperados al término de cada experimento. Posteriormente, fueron sometidos a molienda para homogeneizar el tamaño de partícula.

A continuación se presentan los polvos obtenidos de las tres muestras a las diferentes temperaturas de calcinación:

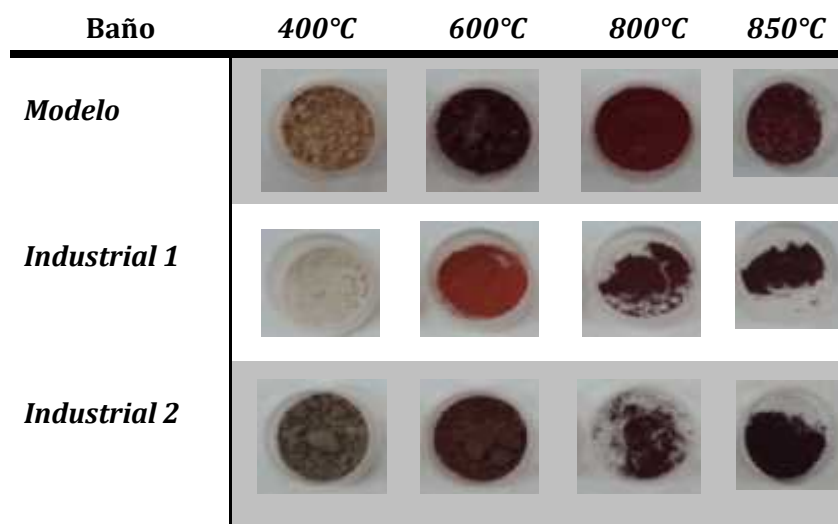


Figura 3.10. Productos de calcinación por convección a diferentes temperaturas.

De acuerdo a lo observado en la figura anterior, la obtención de óxidos de hierro depende directamente de la temperatura a la que es sometida la disolución de ácido sulfúrico agotado. Lo anterior puede apreciarse directamente, ya que a partir del los 800°C la coloración observada de los productos corresponden a los óxidos de hierro.

Para confirmar que la calcinación generó óxidos de hierro, se obtuvieron los difractogramas correspondientes a las tres muestras sometidas a 800°C (Figuras 3.11, 3.12 y 3.13).

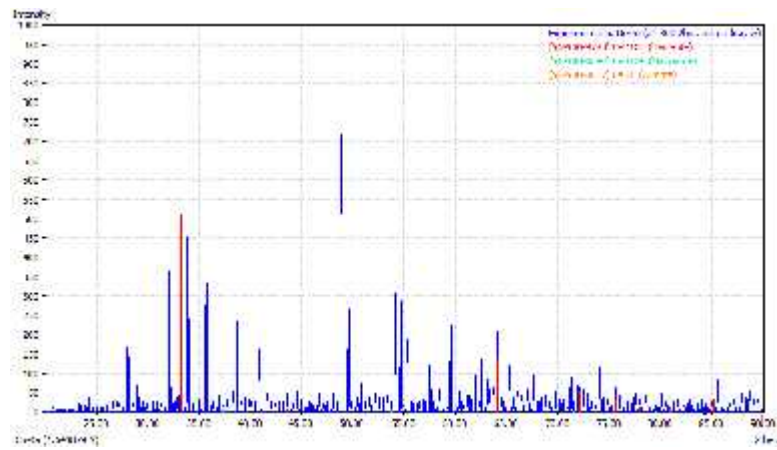


Figura 3.11. Diffractograma de productos de calcinación por convección del baño modelo.

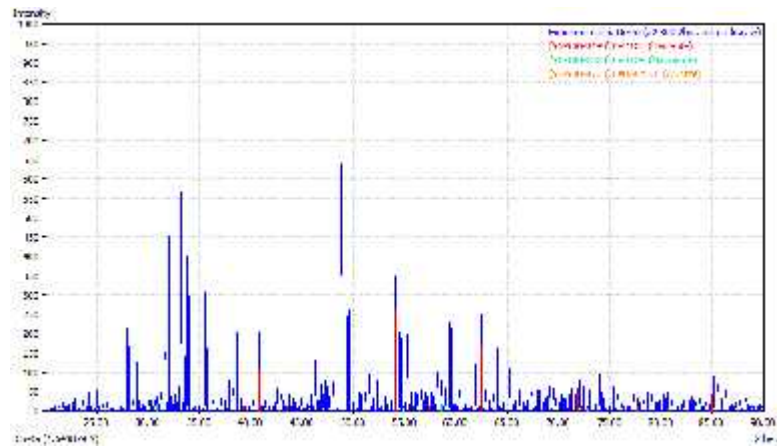


Figura 3.12. Diffractograma de productos de calcinación por convección del baño industrial 1.

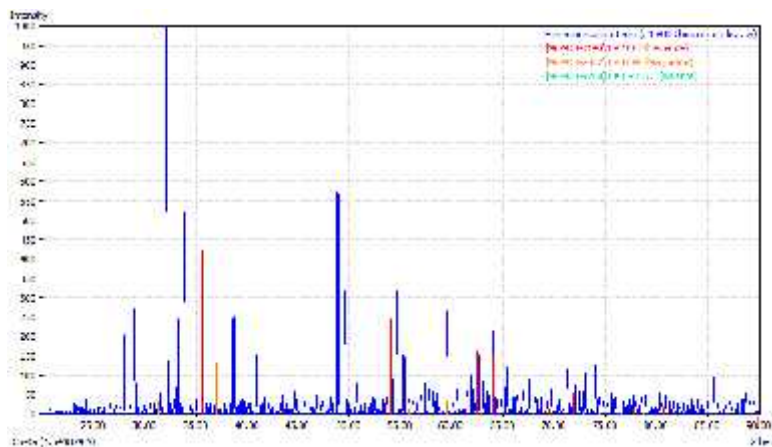


Figura 3.13. Diffractograma de productos de calcinación por convección del baño industrial 2.

A partir de las señales observadas en los difractogramas arriba presentados fue posible determinar los porcentajes correspondientes de cada óxido de hierro en cada una de las muestras calcinadas por convección a 800°C (Tabla 3.2).

Tabla 3.2.  
Composición porcentual de óxidos de hierro en muestras calcinadas por convección a 800°C.

Baño	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	FeO (Wüstita)
Modelo	85.9%	9.6%	4.5%
Industrial 1	89%	6%	5.1%
Industrial 2	65.2%	20.4%	14.4%

Así, de acuerdo a los resultados anteriores se puede establecer que la obtención de óxidos mediante calcinación por convección genera principalmente hematita.

### 3.2.2 Obtención de óxidos de hierro por flama directa

Los polvos obtenidos de la calcinación por flama directa presentaron un color rojo que sugiere la presencia de Hematita [56, 57] (Figura 3.14).



Figura 3.14. Productos de calcinación por flama directa.

Para confirmar el supuesto anterior se realizó un análisis por rayos x para cada producto y así determinar el porcentaje correspondiente a cada óxido de hierro presente en las muestras (Figuras 3.15, 3.16 y 3.17).

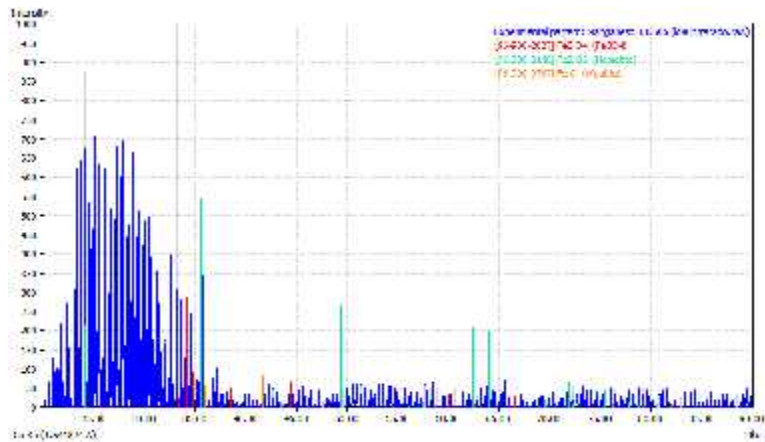


Figura 3.15. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño modelo.

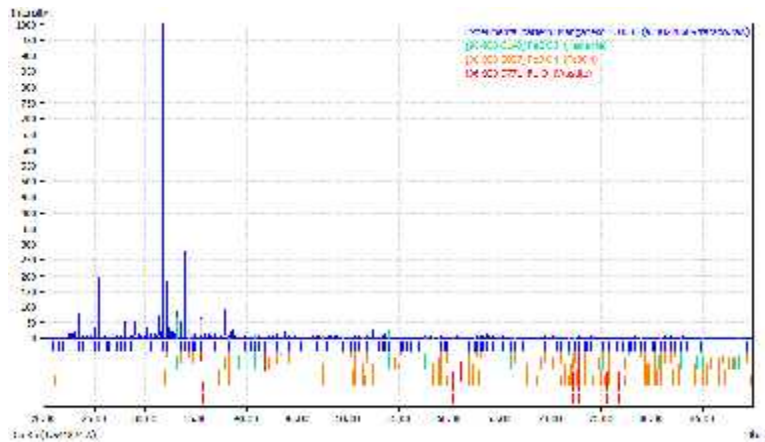


Figura 3.16. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño industrial 1.

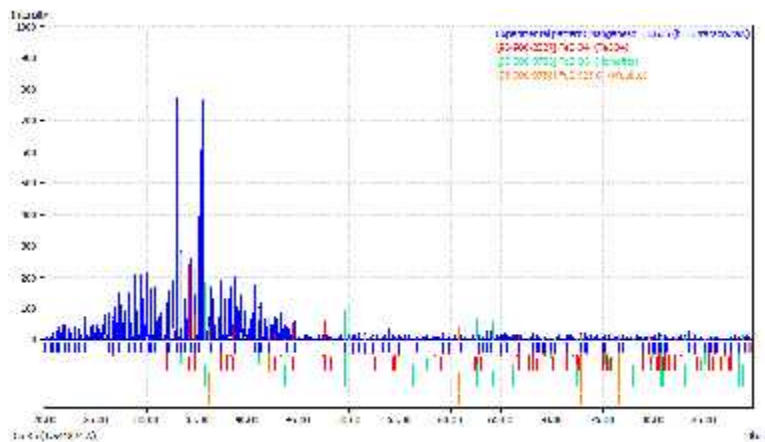


Figura 3.17. Difractograma de productos de calcinación por flama directa del baño industrial 2.

Después de analizar los difractogramas, fue posible determinar la composición porcentual correspondiente a cada óxido de hierro en las muestras (tabla 3.3), encontrando que sigue existiendo una mayor proporción de hematita, aunque la cantidad de magnetita presentó un aumento considerable en comparación con los productos obtenidos mediante la calcinación por convección lo anterior coincide con lo reportado donde se plantea la generación de magnetita a partir de los 840°C [60].

Tabla 3.3.  
Composición porcentual de óxidos de hierro en muestras calcinadas por flama directa.

<b>Baño</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematita)</b>	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetita)</b>	<b>FeO (Wüstita)</b>
Modelo	68.7%	26.3%	5%
Industrial 1	58%	36%	6%
Industrial 2	44.6%	44.5%	10.8%

Así, de acuerdo a los resultados presentados, las calcinaciones por convección y flama directa derivaron en la producción de hematita y magnetita, las cuales pueden ser empleadas como materia prima para la elaboración de pigmentos [61], o como material magnético, previo paso de separación de la magnetita.

### 3.2.3 Estudio termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la siguiente figura.

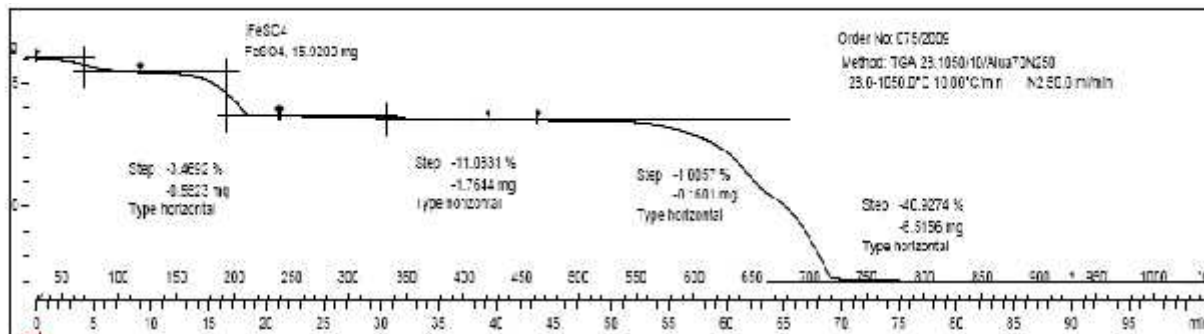


Figura 3.18. Termograma de muestra de  $\text{FeSO}_4$

De acuerdo a los datos presentados por el termograma, se pudo determinar que la caída de masa total de la muestra inicial corresponde al 56.48% cuando se alcanzan los 720°C.

Al realizar los cálculos donde se considera la pérdida de agua y azufre, con la consiguiente formación de hematita, se pudo establecer que el valor resultante (56.55%) se acerca al valor reportado por el análisis termogravimétrico.

Por otro lado, la temperatura donde se presenta la última pérdida considerable de masa (720°C) corresponde, aproximadamente, a la temperatura donde se determinó la presencia de óxidos de hierro al realizar la calcinación por convección (800°C).

Finalmente, con el análisis realizado, se pudo establecer que la formación de hematita se presenta a partir de los 550°C [62 - 66].



### **3.2.4. Estudio de costos**

Después de realizar el análisis de los resultados obtenidos para la generación de óxidos de hierro por descomposición térmica se consideró pertinente efectuar un cálculo que estimara el costo de producir óxidos de hierro empleando tanto a la flama directa como a la convección.

Se realizó la estimación del costo que implica la calcinación de una muestra de ácido agotado haciendo uso de gas butano como combustible. Actualmente, el costo por litro de gas butano es de \$1.26. De acuerdo a los experimentos efectuados en el laboratorio, la calcinación por flama directa produce 188 g de óxidos de hierro por litro de ácido. A partir del flujo de la flama y del tiempo de exposición de las calcinaciones fue posible determinar la cantidad de gas utilizado, estableciendo un costo de producción de óxidos de \$2.97 aproximadamente.

Por otro lado, la producción de óxidos de hierro utilizando un horno eléctrico produjo la misma cantidad de material generado por los experimentos empleando la flama directa. El horno que se utilizó consume 1.5 KWh. De acuerdo a las tarifas proporcionadas por la Comisión Federal de Electricidad el costo por KWh para uso industrial es de \$0.77, por lo que la producción de 188 g de óxidos de hierro por litro de ácido sería de aproximadamente \$38.5. Por último, es importante señalar que es necesario estimar el costo de recuperación del ácido sulfúrico a partir de la evaporación del mismo, lo cual generará ganancias adicionales.

De acuerdo a lo anterior, el costo de producción por gramo de óxido de hierro generado por convección es de \$0.204, mientras que el costo vía flama directa sería de \$0.0157. Estos valores representan una fracción de los precios reportados para los óxidos de hierro en el mercado (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Precios comerciales de óxidos de hierro.

Óxido*	Precio (pesos/g)**
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	63.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	62.99
$\text{FeO}$	42.24

\*Pureza 99.99%

\*\*Cotización Julio 2010.

Es importante señalar que los óxidos de hierro generados por descomposición térmica en el presente trabajo cuentan con una pureza inferior a los óxidos presentados en la tabla 3.5. Por lo anterior, para futuros trabajos, se propone la búsqueda de uno o varios métodos de separación selectiva de óxidos de hierro, que consideren alguna propiedad de los mismos, tal como el magnetismo, con la intención de efectuar la purificación del producto.

### **3.2.5. Conclusiones de la obtención de magnetita por descomposición térmica**

El contraste entre las dos metodologías implementadas para efectuar la descomposición térmica de las soluciones agotadas reveló que la generación de magnetita es favorecida a temperaturas superiores a los 840°C.

### 3.3 ESTUDIO DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO VÍA ELECTRODIÁLISIS

#### 3.3.1 Estudio de electrodiálisis

##### 3.3.1.1 Estudio fundamental de los potenciales en la celda de electrodiálisis

- Determinación de la curva corriente-potencial de electrodo

Los voltamperogramas obtenidos de la experimentación con la celda comercial mostraron las señales características de cada electrodo con el electrolito correspondiente. Así, el voltamperograma para el ánodo muestra una curva en la que a partir de los 6.4 volts se observa una distorsión atribuida a la descomposición del disolvente (Figura 3.19) y evolución de oxígeno.

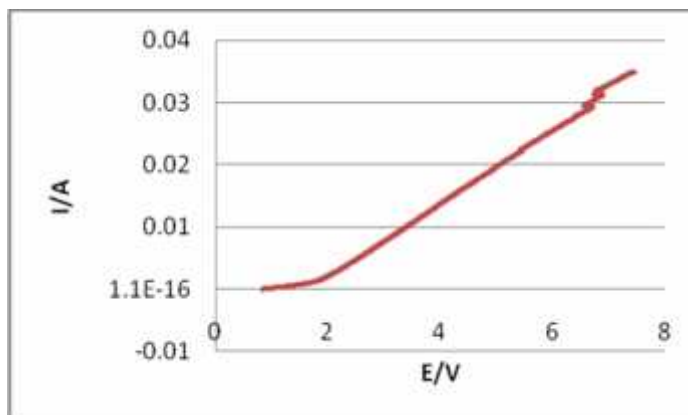


Figura 3.19. Voltamperograma obtenido para el ánodo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01M

De igual manera, se obtuvo el voltamperograma correspondiente al cátodo con la disolución de iones de Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$ , donde la descomposición del disolvente comienza a observarse en aproximadamente 0.5 V (Figura 3.20).

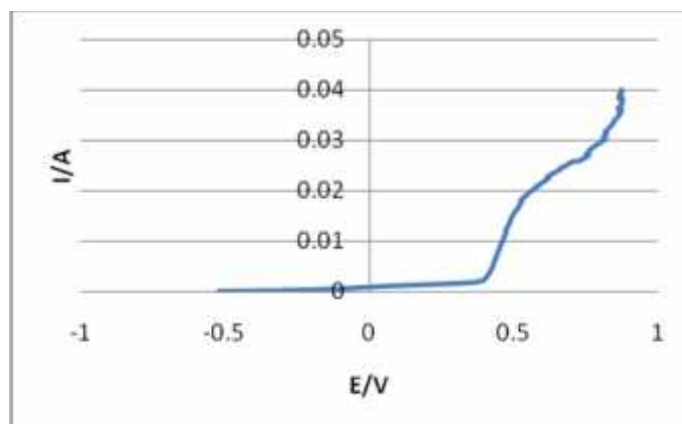


Figura 3.20. Voltamperograma obtenido para el cátodo con  $\text{FeSO}_4$  1.95M

Posteriormente, con la finalidad de estimar la caída de potencial perteneciente sólo a la interfase metal-disolución, se procedió a realizar la corrección por caída óhmica para las curvas de polarización.

Para realizar el cálculo de los potenciales de los electrodos, se requirió estimar el valor de la resistencia de las disoluciones de trabajo. Lo anterior se consiguió al analizar en altas frecuencias los espectros de impedancia para cada electrolito, determinándose que el valor de la resistencia de la disolución del ánodo fue de 145  $\Omega$  mientras que la resistencia de la disolución del cátodo fue de 12  $\Omega$  (figura 3.21). Estas caídas óhmicas están asociadas al valor de la componente real de la impedancia en el límite de altas frecuencias del espectro. Cada experimento se inició en el potencial de circuito abierto.

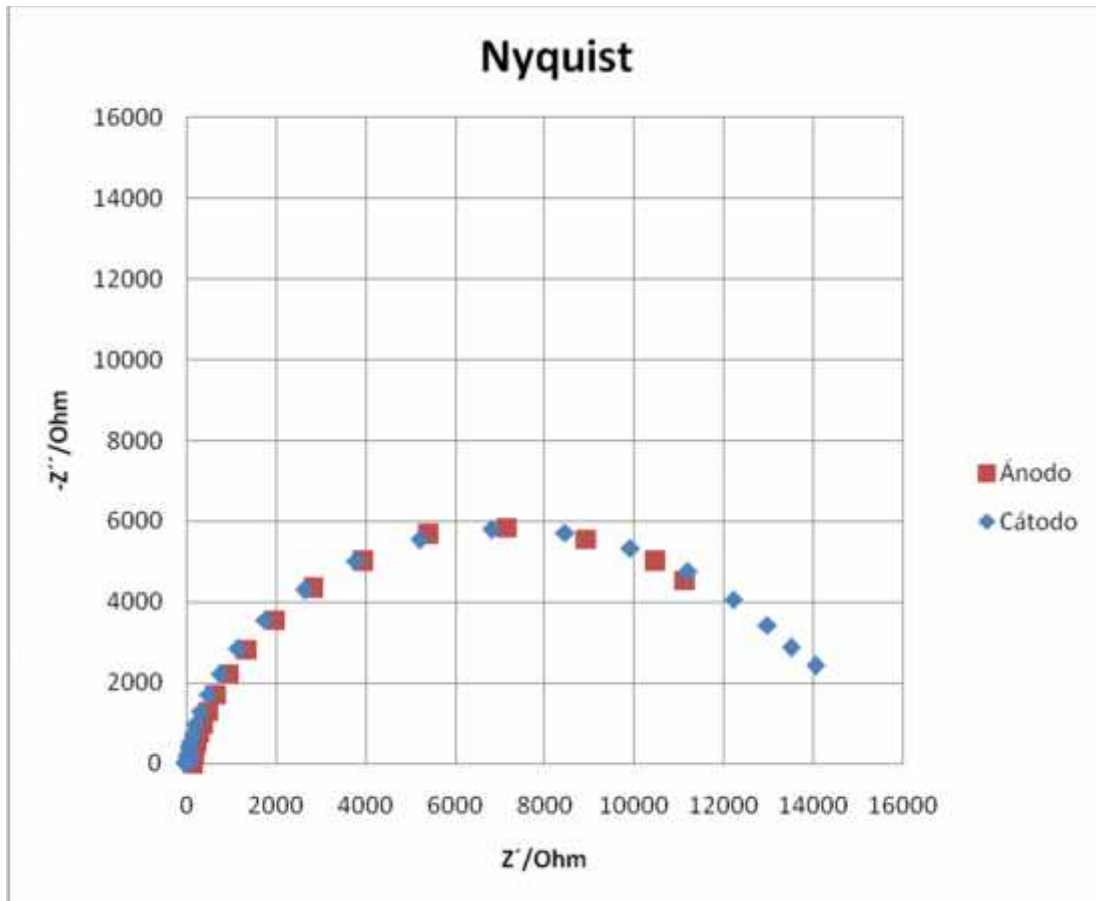


Figura 3.21. Espectros de impedancia del sistema ánodo- $\text{H}_2\text{SO}_4$  y cátodo- $\text{FeSO}_4$ .

Habiendo determinado los valores de la resistencia para cada disolución, se procedió a realizar la corrección por caída óhmica, multiplicando estos valores por cada una de las

corrientes registradas en las curvas de polarización, para así obtener la contribución de la caída óhmica de la disolución.

$$UE_{Electrodo} = IR_{Dis}$$

Posteriormente, el producto de la multiplicación sería restado a los valores registrados de potencial total de la celda para obtener finalmente la caída de potencial de cada electrodo por individual.

$$UE_{Electrodo} = UE_{Total} - UE_{Disolución} \quad \text{Ecuación 3.4.}$$

A continuación se presentan los voltamperogramas de cada electrodo con su corrección por caída óhmica correspondiente.

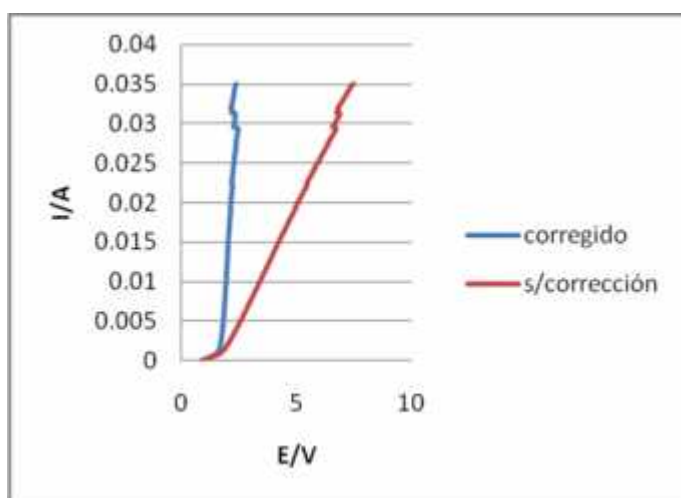


Figura 3.22. Corrección por caída óhmica (ánodo)

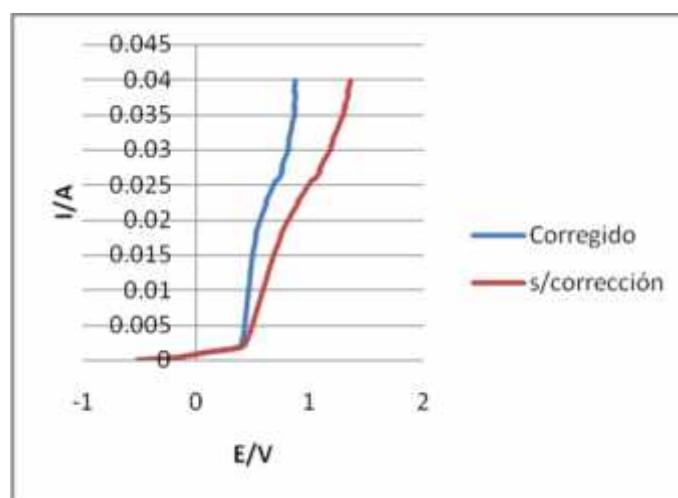


Figura 3.23. Corrección por caída óhmica (cátodo)

Una vez concluida la corrección, se continuó con el análisis, llevando a cabo la sumatoria de las dos curvas corregidas para obtener el valor teórico correspondiente a la contribución de ambos electrodos (figura 3.24), la cual se compararía con la curva de polarización obtenida directamente de la celda de electrodiálisis (curva de celda total en figura 3.25).

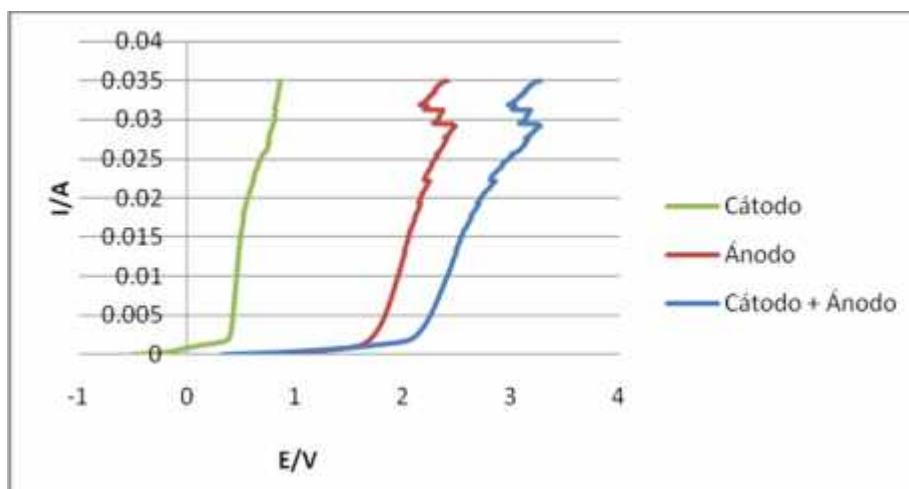


Figura 3.24. Sumatoria de curvas de polarización corregidas.

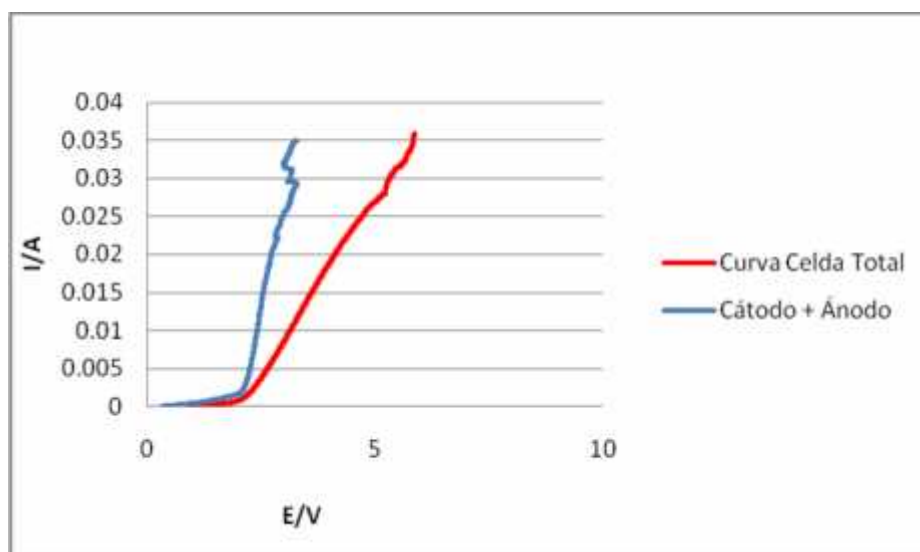


Figura 3.25. Comparación de curva de polarización de celda total con curva resultante de la sumatoria de potenciales de electrodos

Así, a partir de la estimación individual de los potenciales de cada electrodo, se determinó la diferencia entre el valor correspondiente a la suma de los potenciales de cada electrodo y el valor experimentalmente obtenido con la celda de electrodiálisis (figura 3.25). Dicha diferencia es atribuida a las contribuciones de caída de potencial correspondientes a la membrana y a las dos disoluciones de trabajo, de acuerdo con la ecuación 3.5 [67, 68].

$$\Delta E_{Celda\ Total} - \Delta E_{Cát+Án} = \Delta E_{dil} + \Delta E_{Mem} + \Delta E_{conc} \quad \text{Ecuación 3.5.}$$

El resultado de la resta entre las dos curvas presentadas fue una recta con tendencia al origen para la mayor parte del intervalo de corriente, lo cual indica una resistencia óhmica pura. Debido a que no se presenta ninguna inflexión en este intervalo, se concluye que no existe limitación por difusión atribuible a la membrana (figura 3. 26), como usualmente se maneja que sucede para los procesos de electrodiálisis.

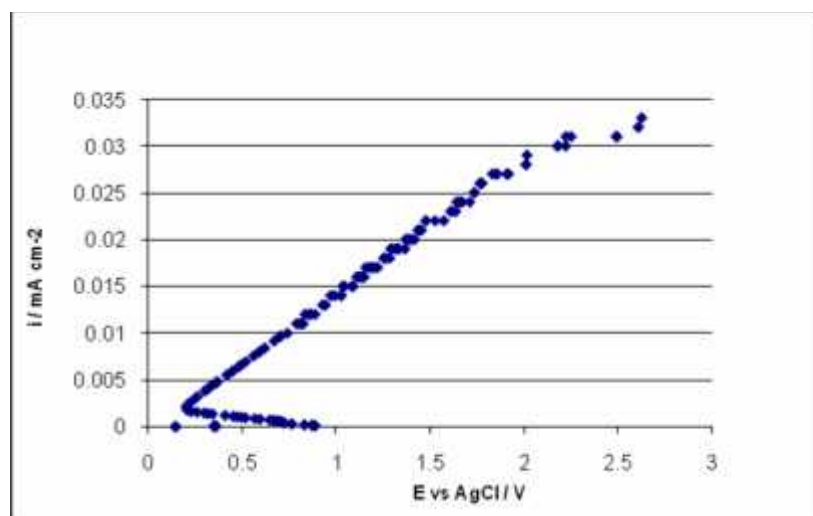


Figura 3.26. Curva resultante de la diferencia entre la curva de celda de ED y la curva de la sumatoria de los potenciales de electrodo.

Así, la ligera inflexión que se observa en la curva corriente potencial de la celda parece provenir de la contribución del cátodo, en donde podría existir una limitación por difusión de alguna especie presente. Sin embargo se necesitan otros estudios para determinar qué especie es la que está difundiendo.

Finalmente, el ampliamente utilizado criterio de selección de la corriente de operación con base en la corriente límite, adquiere significado en este caso sólo por la difusión detectada en uno de los electrodos, pero no por restricciones difusionales en la membrana, como se ha puesto en evidencia aquí.



### **3.3.1.2 Estudio voltamperométrico de la disolución sintética**

Después del estudio de los potenciales de celda se realizó un estudio voltamperométrico, como se describió en la sección 2.3.4.2, para caracterizar el comportamiento electroquímico de la disolución utilizada para simular un baño de decapado ácido saturado. Esta caracterización permitió distinguir los procesos en el electrodo de acero inoxidable al polarizarlo catódicamente en la disolución problema, con la que está en contacto durante el proceso de electrodiálisis.

➤ **Variación del potencial de inversión**

La figura 3.27 muestra los voltamperogramas del sistema estudiado hasta -0.6V. Aquí se puede apreciar la aparición de un proceso de reducción que culmina con la formación de una meseta ( $i \approx 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), lo que indica que dicho proceso está limitado por difusión. Asimismo, no se observa en el barrido de retorno una señal correspondiente de oxidación, por lo que se deduce que la especie que se redujo no se vuelve a oxidar en el intervalo de potencial explorado (proceso químicamente irreversible o muy poco reversible). Al prolongar el potencial de inversión hasta -0.6V se observa la terminación de la meseta de difusión, con un nuevo incremento de la corriente catódica. Se observa también que a -0.520 V se presenta un sobrecruce en la curva, con las corrientes más bajas en el barrido de regreso para potenciales menos catódicos al del sobrecruce. De acuerdo con las teorías de nucleación en electrodepuestos [69], este comportamiento indica la formación de los primeros núcleos de una especie electrodepositada.

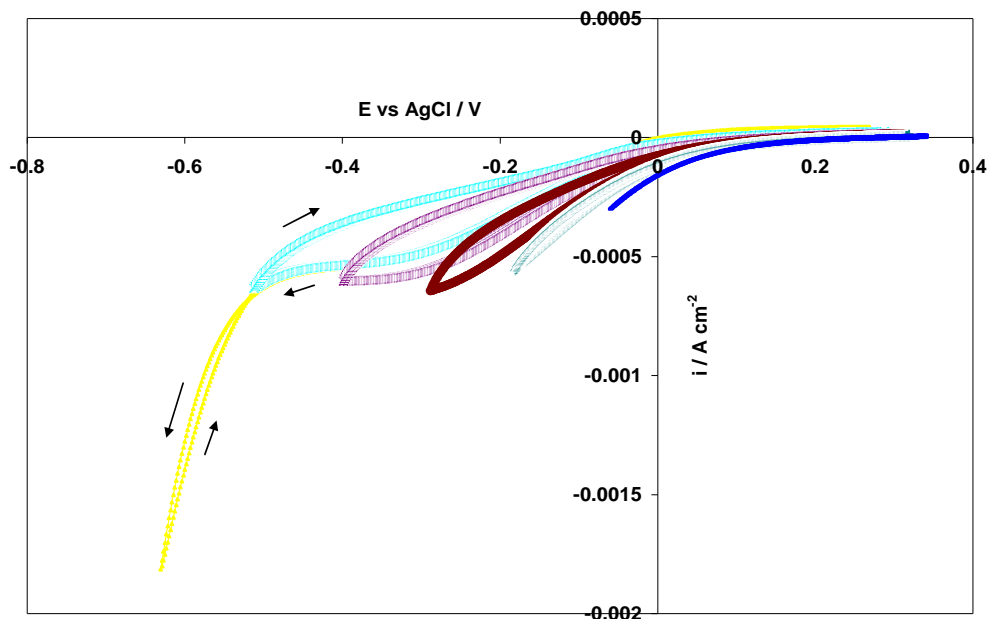


Figura 3.27. Voltamperogramas de la disolución sintética.

En la figura 3.28 se observan los voltamperogramas al prolongar aún más el potencial de inversión. Se aprecia aquí que para el voltamperograma que llega hasta  $-0.75\text{V}$  el comportamiento es similar al anterior ( $-0.6\text{V}$ ), es decir, se presenta un sobrecruce, siendo la corriente catódica mayor en el barrido de regreso para potenciales más catódicos al del sobrecruce. Esto se interpreta dentro de la teoría de la nucleación como la realización de un proceso de reducción para la formación de un depósito, sin que se haya llegado al pico de esta señal de reducción.

Cuando el potencial de inversión es  $-1.2\text{V}$ , el comportamiento se modifica: Ahora las corrientes catódicas en el barrido de regreso son menores para potenciales más catódicos que el del sobrecruce. Nuevamente, dentro del marco de la teoría de nucleación [54], esto indica que al potencial de inversión alcanzado ya se ha rebasado el pico de corriente del proceso de electrodeposición. Sin embargo, en la curva no se aprecia pico significativo alguno entre  $-0.6$  y  $-1.2\text{V}$ , lo cual sólo se puede explicar por la presencia de otro proceso de reducción simultáneo al electrodeposición y cuya contribución a la corriente catódica es alta. Adicionalmente se observan saltos súbitos en la corriente, sobre todo en los potenciales más catódicos, lo cual es indicativo de la formación de burbujas en la superficie del electrodo.

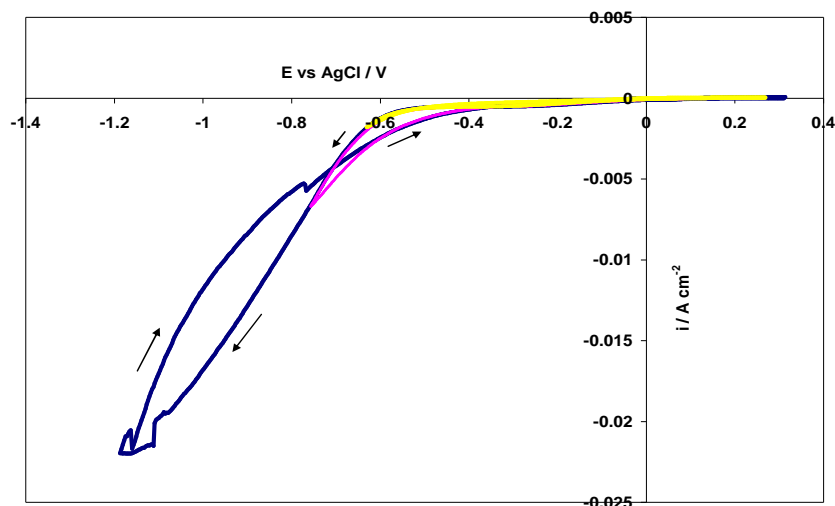
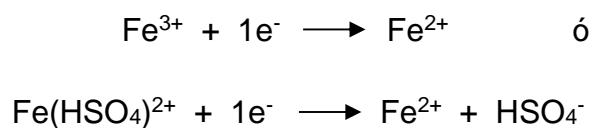


Figura 3.28. Voltamperogramas de la disolución sintética a potenciales de inversión más catódicos.

Todos los elementos anteriores llevan a proponer la siguiente asignación a las señales de reducción:

1.- La onda que presenta una meseta entre -0.3 y -0.5 se atribuye la reducción de una especie soluble de Fe(III) en otra especie, también soluble, de Fe(II). La especie soluble de Fe(III) puede ser tanto el ión  $\text{Fe}^{3+}$  como el complejo  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+}$ , cuya existencia ha sido reportada [70]. Es conocido que el Fe(II) tiende a oxidarse a Fe(III), muy rápidamente en medios básicos y lentamente en medios ácidos, por lo que no es difícil suponer que aunque el reactivo que se utilizó contiene predominantemente Fe(II), la disolución en estudio debe contener también una pequeña proporción de Fe(III). Es éste el que daría la señal de reducción comentada. La reacción se representaría por:



Sin embargo, el potencial estándar reportado para el par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  es de 0.77V vs ENH (0.55V vs Ag/AgCl), por lo que esta señal se encuentra muy alejada de ese potencial termodinámico. Esto lleva a inclinarse por la segunda reacción, en donde el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra complejoado, ya que en general el potencial de reducción de una especie

complejada se desplaza hacia valores más catódicos. Esto es por que la reducción de una especie complejada requiere normalmente más energía que la de la especie sola.

Una tercera posibilidad es que también esté presente la reducción de oxígeno. En razón de lo anterior, la asignación de esta señal a la reducción del Fe(III) requiere mayor experimentación. Esto se retoma posteriormente.

2.- La existencia de una nucleación y consiguiente electrodepósito se atribuye a la reducción del Fe(II) a Fe<sup>0</sup>, que se realizaría a potenciales más catódicos que -0.5V. La reacción se representaría como:



Esto concuerda gruesamente con el valor reportado del potencial estándar [70] para el par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup>: -0.41V vs ENH (-0.63V vs Ag/AgCl).

3.- Finalmente, la reacción de reducción que se produce simultáneamente con el electrodepósito, y que predomina a potenciales más catódicos que -0.5V, se atribuye a la reducción del protón, con desprendimiento de gas hidrógeno:



### **Verificación de la asignación de la primera señal de reducción**

A fin de verificar la asignación hecha para la señal de reducción que aparece a potenciales menos catódicos que -0.5V, se realizaron voltametrías cíclicas en las siguientes condiciones:

a.- Barrido en el dominio catódico entre el potencial de circuito abierto y -0.550V, con purga y sin purga de nitrógeno, para determinar el efecto del oxígeno. Se encontró que la presencia o ausencia de oxígeno no modificó significativamente la señal de reducción estudiada. Con esto se descartó que corresponda a la reducción de oxígeno.

b.- Inicio en barrido catódico y continuación con barrido anódico hasta la barrera del disolvente, durante varios ciclos, para asegurar la realización de la reacción de oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, cuyo potencial estándar se reporta a 0.55V, como se comentó arriba. Aquí se encontró (figura 3.29) que la señal de reducción en cuestión se

incrementó considerablemente en el segundo ciclo, indicando que está relacionada con la especie formada en el barrido anódico del primer ciclo. Así, la especie que se forma durante la oxidación se reduce durante el barrido catódico. En razón de lo anterior, la hipótesis más plausible es que durante el barrido anódico a potenciales mayores de 0.55V se forma una especie de Fe(III), que a su vez se reduce durante el barrido catódico a potenciales menores de 0.1V, y cuya reducción está limitada por difusión a potenciales más catódicos que -0.3V.

Con esto se refuerza entonces la asignación dada previamente para la primera señal de reducción.

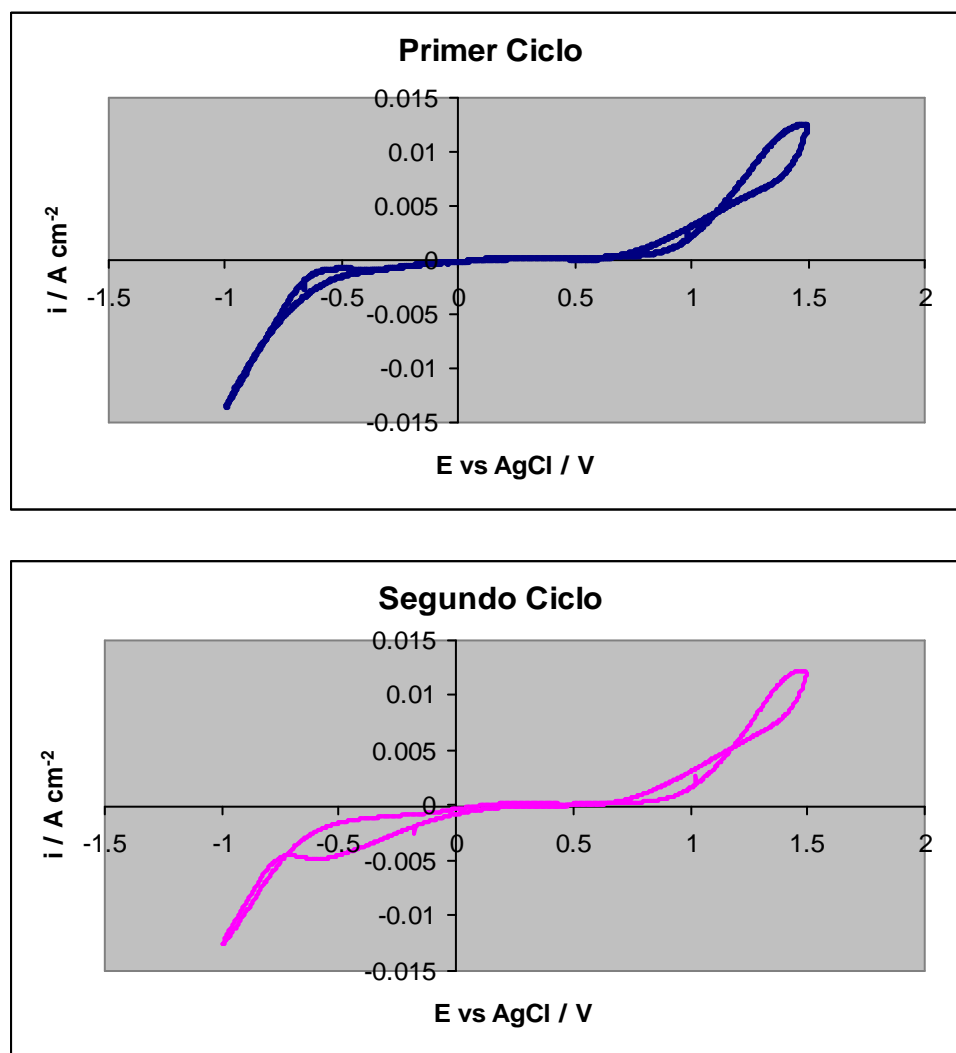


Figura 3.29. Voltamperogramas de disolución sintética.

Los resultados anteriores indican entonces que para la aplicación de la electrodiálisis en donde la disolución estudiada esté en el compartimiento catódico, habrá depósito de Fe sobre el electrodo si se aplica una corriente mayor a  $0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esto sería una desventaja para un diseño convencional de celda de electrodiálisis, ya que provocaría el aumento del espesor del electrodo, con la consiguiente reducción y bloqueo del compartimiento catódico. Sin embargo, bajo un diseño de celda apropiado, esta característica se puede convertir en una ventaja, ya que se estaría realizando al mismo tiempo, y con la misma energía, tanto la regeneración del ácido sulfúrico como la obtención de hierro metálico.

En el caso de requerirse únicamente la obtención del hierro se necesitaría entonces aplicar una corriente menor a  $0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ . Sin embargo, esta densidad de corriente es muy pequeña para poder lograr simultáneamente una regeneración del ácido sulfúrico por electrodiálisis: de acuerdo al cálculo realizado, considerando las dimensiones de la celda utilizada y la concentración de hierro en la disolución de trabajo, se necesitarían 42.2 días para obtener una regeneración considerable.

### **3.3.1.3 Determinación de corriente límite**

La corriente límite constituye un parámetro importante en electrodiálisis. Es un valor máximo de corriente eléctrica que puede alcanzar el sistema sin la existencia de fenómenos o reacciones indeseables.

Si se trabaja por encima del valor de la corriente límite, se pueden presentar dos problemas importantes, la polarización por concentración y reacciones indeseables.

En los procesos de electrodiálisis se requiere que este parámetro sea lo más alto posible ya que así se promueve una mayor tasa de conversión.

➤ Obtención de la corriente límite con *disolución sintética*

A continuación se presenta la curva I vs E obtenida para el arreglo de una membrana de intercambio aniónico empleando la disolución sintética (figura 3.30).

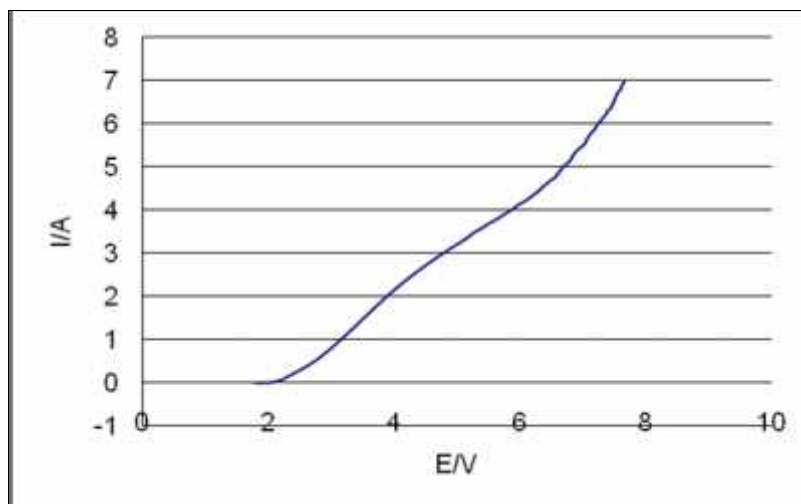


Figura 3.30. Gráfico de I vs E para la determinación de la corriente límite de la disolución sintética.

La voltamperometría se realizó en régimen potencioestático en un intervalo de potencial de 0 a 7.5 volts. Como se aprecia, a partir de un potencial de 6 volts aproximadamente la curva comienza a distorsionarse, lo cual es atribuido a la generación de oxígeno e hidrógeno en los electrodos, ocasionada por la descomposición de los disolventes.

A partir del punto en el que se observa la inflexión en la curva, fue posible determinar que el valor de la corriente límite total corresponde a 2.74 A. Finalmente, se consideró tomar el 70% de esta cifra para obtener el valor de la corriente de operación en la electrodiálisis (1.91 A). Cabe señalar que, de acuerdo a lo discutido en la sección 3.3.1, la corriente límite encontrada corresponde a un proceso difusivo que se desarrolla en el cátodo y no en la membrana de intercambio aniónico utilizada.

Por otro lado, al realizar el monitoreo de la variación de la corriente límite con el tiempo, mediante la construcción de las curvas de polarización cada hora, se determinó que la corriente límite se hace menos notoria. Esto se debe aparentemente, por un lado a que disminuye la especie que difunde, y por otro lado a que la caída óhmica del

compartimiento anódico disminuye por el aumento de la concentración de iones, haciendo menos evidente la meseta.

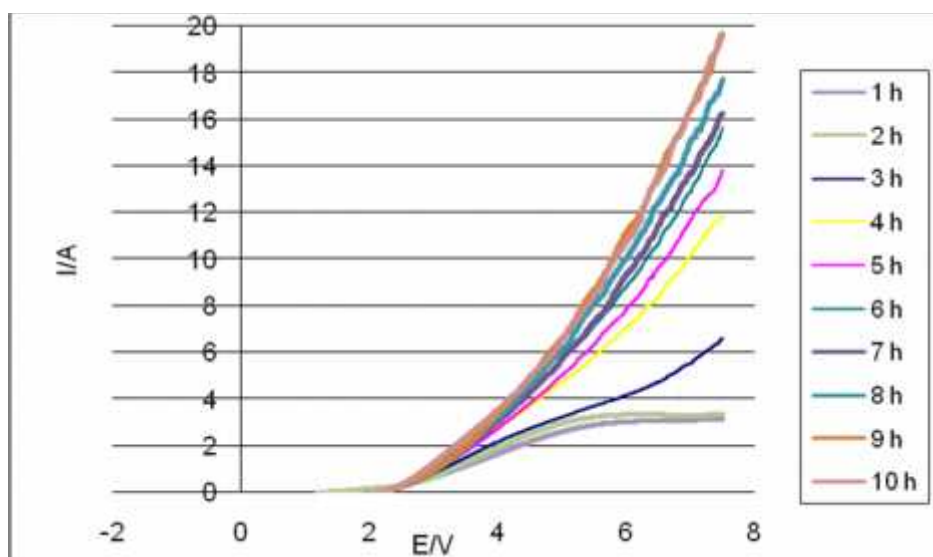


Figura 3.31.

Gráficos de I vs E a diferentes tiempos para monitoreo de la variación de la corriente límite en la disolución sintética.

#### 3.3.1.4 Recuperación de ácido sulfúrico mediante electrodiálisis

Se realizaron experimentos de electrodiálisis con el propósito de conocer la concentración máxima de ácido sulfúrico que puede ser recuperado al hacer uso de esta tecnología. El tiempo total de cada experimento fue de diez horas, el cual fue determinado experimentalmente al observarse la formación de un precipitado en el compartimento diluido que podría bloquear la membrana y los conductos del equipo.

El estudio de recuperación del ácido sulfúrico se basó en el análisis de los parámetros de salida mencionados en la sección 2.3.4.4 (conductividad, concentración y pH).

Lo primero que se realizó fue monitorear la conductividad de cada compartimento por separado, pues la variación de este parámetro a través del tiempo nos confirmaría que el intercambio de iones sulfato se estaría efectuando.



Así, a partir de los gráficos construidos con los datos del monitoreo de la conductividad, se pudo observar su evolución a lo largo del tiempo en los dos compartimentos, siendo más marcado en el compartimento concentrado que en el diluido (figura 3.32).

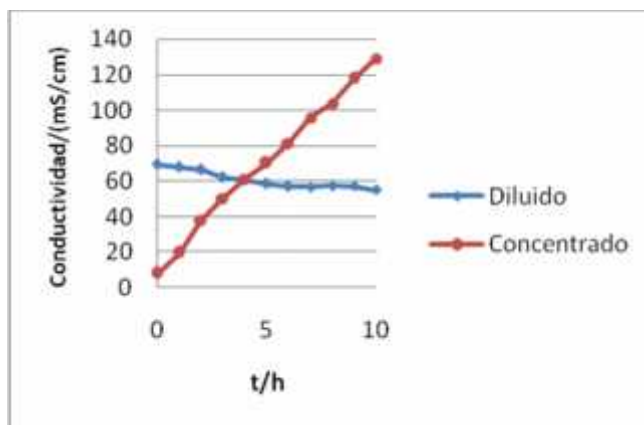


Figura 3.32.  
Monitoreo de conductividad en arreglo con disolución sintética.

De acuerdo a lo observado, el cambio de conductividad en el compartimento concentrado aumenta proporcionalmente debido al incremento de la concentración de los iones sulfato que se transfieren a través de la membrana desde el compartimento diluido, mientras que la conductividad en el compartimento diluido se mantiene prácticamente constante a lo largo del proceso.

La explicación para el comportamiento de la conductividad en el compartimento diluido radica en que la disolución se mantiene hasta el paro del proceso con una concentración suficientemente alta de protones, por lo que la modificación está amortiguada, manteniéndose así los valores de la conductividad.

Para corroborar la transferencia de sulfatos a través de la membrana se analizaron las muestras tomadas cada hora en el compartimento diluido. La variación de sulfatos a través del tiempo en este compartimento disminuye, lo cual corresponde al comportamiento esperado (figura 3.33).

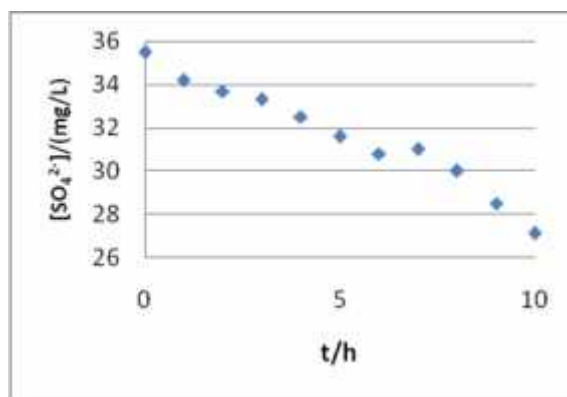


Figura 3.33. Variación de sulfatos en compartimento diluido con disolución sintética.

Asimismo, la concentración del ácido sulfúrico en el compartimento concentrado fue monitoreada, mediante titulaciones ácido base, observándose un aumento proporcional correspondiente a la caída de sulfatos observada en los compartimentos diluidos (figura 3.34).

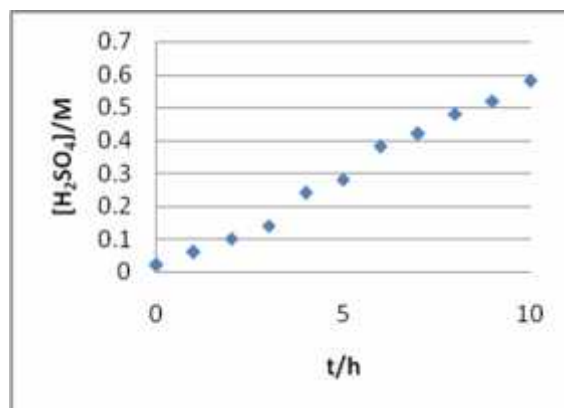


Figura 3.34. Variación de concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en compartimento concentrado con disolución sintética.

A partir de las mediciones de pH fue posible determinar el cambio de concentración de iones hidroxilo en el compartimento diluido, donde la concentración cambió de  $1 \times 10^{-13}$  M a  $3 \times 10^{-12}$  M. Por otro lado, la concentración de iones hidronio en el compartimento concentrado varió de  $1 \times 10^{-2}$  M a  $3 \times 10^{-1}$  M.

Lo anterior confirma que el proceso se efectuó correctamente ya que coincide con lo revisado teóricamente (figura 2.8) donde se consideró la generación de  $\text{OH}^-$  en el compartimento catódico y la generación de  $\text{H}^+$  en el compartimento anódico.

Finalmente, con los datos recolectados y presentados en esta sección, se pudo determinar que el ácido sulfúrico contenido en el compartimento concentrado se enriqueció de 0.01M a 0.6 M, lo cual significa que el porcentaje final del ácido en este compartimento fue de 3.3 %.

Las concentraciones finales obtenidas de ácido sulfúrico pueden ser consideradas para su reutilización en otros procesos, incluyendo el decapado ácido.

➤ Análisis del depósito de hierro en cátodo

Al finalizar los experimentos de electrodiálisis se desmontó la celda para determinar las condiciones finales de sus elementos. Las membranas de intercambio aniónico presentaron marcas que corresponden a la forma de los promotores de turbulencia ubicados a los lados de las mismas. Al no observarse fracturas u obstrucciones por residuos, se volvieron a mantener en hidratación en KCl al 1% para su reutilización.

Por otro lado, en la superficie del electrodo de acero (cátodo) se observó la formación de un depósito color café que atrapó el promotor de turbulencia, cuya remoción resultó en su destrucción (figura 3.35).



Figura 3.35. Depósito sobre cátodo con promotor de turbulencia atrapado.



lo reportado en literatura [39] donde se describe que el hierro puede ser electrodepositado utilizando sulfato ferroso como electrolito. Lo anterior sostiene la idea de recuperar el hierro mediante electrodiálisis si se realiza un diseño de celda adecuado e implementa el uso, por ejemplo, de agentes desmoldantes que faciliten el desprendimiento del metal.

Por otro lado, la electrodeposición del hierro sobre el cátodo puede resultar ventajosa, ya que al estar adherido al electrodo pueden realizarse experimentos *in situ* para la oxidación del hierro y la consecuente obtención de magnetita u otros óxidos de valor comercial.

### **3.3.1.5 Estudio de costos**

Después de analizar los resultados derivados de la experimentación con electrodiálisis, se decidió estimar el costo que implica utilizar esta tecnología para recuperar el ácido sulfúrico y el hierro contenido en las soluciones agotadas.

Las bombas centrífugas integradas al equipo de electrodiálisis poseen una potencia de 1/40 hp. Este dato fue empleado para la determinación del costo que conlleva tratar las soluciones ácidas agotadas mediante esta tecnología. Al emplear dos bombas del equipo, y al considerar el costo por KWh proporcionado por la Comisión Federal de Electricidad (\$0.77) fue posible establecer que el costo por metro cúbico de ácido tratado es de \$14.32.

Así, después de determinar que es posible recuperar 11g/L de hierro metálico al emplear electrodiálisis, utilizando una disolución ácida totalmente agotada, se puede establecer que la recuperación del hierro produciría una ganancia de \$54.8 /g Fe, de acuerdo al precio actual del hierro.

Por último, la recuperación del ácido sulfúrico mediante electrodiálisis produce un ahorro considerable. De acuerdo a la experimentación realizada en este trabajo, sería necesario añadir 166 mL de ácido sulfúrico concentrado, por cada litro de disolución, para obtener un ácido al 20% y así poder emplearlo como medio decapante para el propio proceso.

### **3.3.1.6 Conclusiones de la recuperación de ácido sulfúrico vía electrodiálisis**

- ▶ Mediante la determinación de las contribuciones de caída de potencial de los elementos en la unidad de electrodiálisis, del sistema estudiado, se determinó que no existe limitación por difusión atribuible a la membrana, por lo que no constituye un criterio para la selección de la corriente para electrodiálisis. En este caso el criterio se basa en la posible limitación por difusión en uno de los electrodos.
- ▶ A partir del estudio voltamperométrico, fue posible asignar los distintos procesos que ocurren en el cátodo. Asimismo, se determinó el valor de la densidad de corriente límite correspondiente a la electrodeposición del hierro.
- ▶ Se determinó que el criterio de paro en el proceso de electrodiálisis es el inicio de la generación de precipitados a un pH de 2.5.
- ▶ El estudio reveló la posibilidad de recuperar hierro metálico, el cual se encontró electrodepositado en el cátodo. Lo anterior puede ser sujeto a estudio ya que puede representar un producto con alta pureza y valor agregado.

## ANEXO A

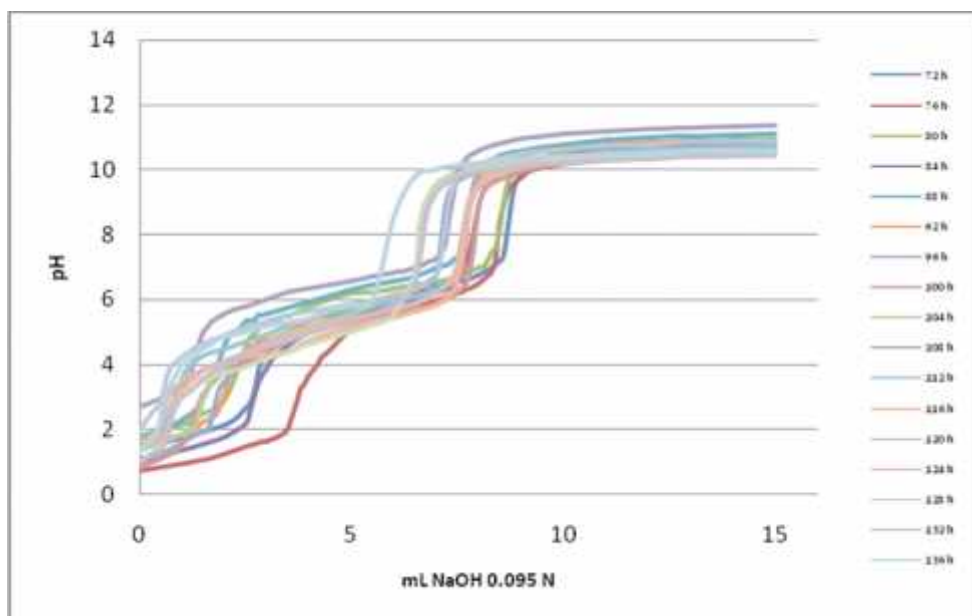
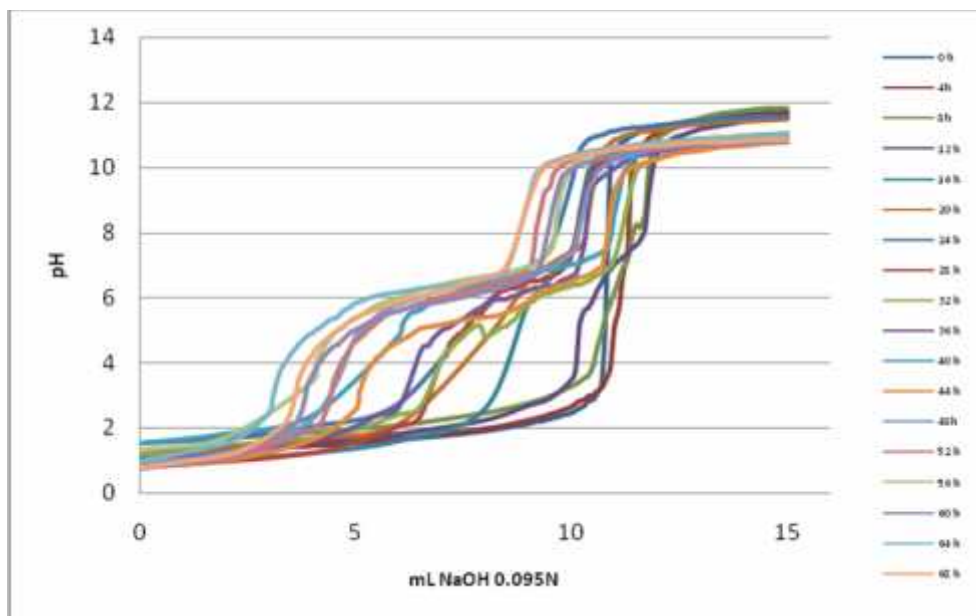
CURVAS DE NEUTRALIZACIÓN  
(BAÑO MODELO)

Figura I. Curvas de neutralización complementarias.

## ANEXO B

# TÉCNICAS DE ANÁLISIS

- I. Espectrofotometría HACH
- II. Espectrofotometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP).
- III. Titulación ácido-base.
- IV. Análisis termogravimétrico (TGA)
- V. Voltametría Cíclica (CV)
- VI. Difracción de rayos X (XRD)



---

## I. Espectrofotometría HACH

Este método colorimétrico es utilizado para la determinación de la concentración de un listado de elementos. Para llevar a cabo la determinación de sulfatos se empleó el reactivo HACH tipo Powder Pillows Sulfa Ver 4. El intervalo de concentración de esta técnica es de 0 a 70 mg/L. La determinación se basa en la reacción de los sulfatos en la muestra con el bario presente en el reactivo Sulfa Ver 4 para formar sulfato de bario, el cual tiene un máximo de absorbancia a 450 nm.



Figura II. Espectrofotómetro HACH DR/4000.

Los pasos que se siguieron en esta técnica son los siguientes:

1. Se selecciona el número 3450, el cual corresponde al programa de determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Posteriormente se presiona la tecla ENTER y automáticamente aparecerá en la pantalla una longitud de onda de 450 nm.
2. Se adiciona 25 mL de muestra a analizar en la celda de análisis del equipo.
3. Posteriormente se adiciona el contenido del reactivo Sulfa Ver 4 en la muestra a analizar.
4. Se presiona la tecla START TIMER y se programa un tiempo de reacción de 5 minutos.

5. Al terminar el tiempo de reacción, se retira la celda con la muestra y se coloca una segunda celda con el blanco (agua deionizada) presionando la tecla ZERO.
6. En la pantalla aparecerá: 0.0 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ .
7. Posteriormente se retira del compartimento del equipo la celda que contiene el blanco y se introduce en el compartimento del equipo la celda que contiene la muestra preparada. Se cierra la puerta del compartimento.
8. Por último se presiona la tecla READ y aparecerá en la pantalla la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  en mg/L.
9. Este procedimiento se repite para todas las muestras a analizar.

## **II. Espectrofotometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP).**

Esta técnica de análisis comienza con la digestión de la muestra con ácido nítrico para asegurar que los elementos a determinar se encuentren en forma de nitratos, lo cuales son solubles. La muestra homogénea y aforada, se introduce en el espectrofotómetro por medio de una bomba peristáltica que arrastra la muestra hacia el nebulizador y se genera un aerosol fino. El nebulizador va conectado a una cámara de rocío donde las gotas grandes se depositan en un contenedor de desecho y el aerosol fino se inyecta al plasma.

El plasma es una mezcla gaseosa en la que una fracción significativa de la especie atómica o molecular presente se encuentra en forma de iones. El plasma que se utiliza está constituido por lo general por una mezcla de átomos e iones de argón. Cuando se inyecta la muestra en este medio, se produce la atomización e ionización como consecuencia de la elevada temperatura, que puede alcanzar los 10000 °C. Los átomos o iones excitados emiten luz de longitudes de onda características. Un monocromador y un detector permiten registrar, mediante un sistema de cómputo, la intensidad de luz para cada longitud de onda seleccionada. Con base en una calibración previa de luz emitida en función de la concentración, se puede determinar la concentración del elemento requerido.



Figura III. Equipo analizador de elementos modelo Perkin Elmer Optima 3300 DV

### III. Titulación ácido-base.

El equilibrio ácido-base es un tema muy importante dentro de la química y de otros campos que utilizan la química, como la agricultura, la biología y la medicina. Las titulaciones en donde se emplean ácidos y bases son muy utilizadas para el control analítico de muchos productos comerciales y la disociación de ácidos y bases ejercen una influencia importante en los procesos metabólicos de la célula viva.

Al evaluar una reacción utilizada como base para una titulación, uno de los aspectos más importantes es el grado de conversión que tiene esta reacción cerca del punto de equivalencia. Los cálculos estequiométricos no consideran la posición del equilibrio al cual tiende a llegar una reacción. En estequiometría se calcula el rendimiento máximo de productos con la suposición implícita de que la reacción llega a ser completa, mientras que en realidad se requiere que uno de los reactantes esté presente en gran exceso para que la reacción se complete o bien que uno de los productos de la reacción se separe de la mezcla. La volumetría, por su propia naturaleza, por regla general evita forzar una reacción a la cuantitatividad añadiendo un exceso de reactante y la factibilidad de una titulación depende, al menos en parte, de la posición del equilibrio que se establece cuando se mezclan cantidades equivalentes de reactantes.

Al examinar una reacción para determinar si se puede utilizar para una titulación, es instructivo construir una curva de titulación. Para las titulaciones ácido-base, una curva

---

---

de titulación consiste en graficar el pH (o el pOH) contra los mililitros de titulante. Estas curvas son muy útiles para juzgar la factibilidad de una titulación y para seleccionar el indicador adecuado.

#### **IV. Análisis termogravimétrico TGA**

La termogravimetría (TGA) es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Se pueden definir, básicamente tres tipos de análisis termogravimétricos:

- Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa.
- Análisis termogravimétrico cuasi isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo cambios de masa.
- Análisis termogravimétrico termodinámico, en el que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada.

En la figura III se muestra un termograma, también llamado curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica. Como se puede observar, en este tipo de gráfica se representa la variación de masa (generalmente en porcentaje de pérdida de masa) en función de temperatura o el tiempo. Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

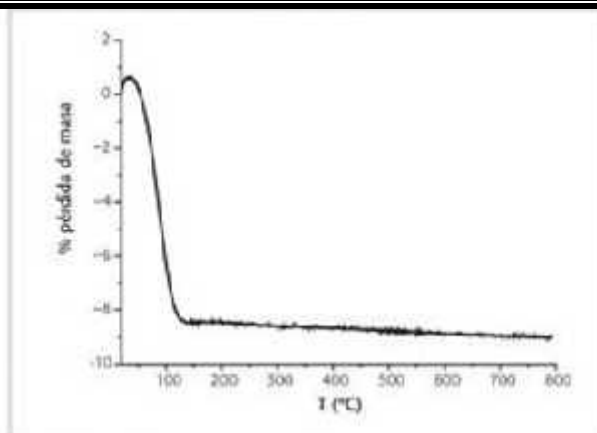


Figura IV. Termogràma o curva termogravimètrica.

La termobalanza es el instrumente que permete la mesura continua del pes de la mostra en funció de la temperatura o el temps. La majoria de les termobalances comercials modernes tenen característiques similars i consten de una balança analítica sensible o electrobalança, un forn que permete calentar la mostra segun un programa de temperatura determinat, un sistema de gas de purga que permete treballar sota atmosfera controlada i un procesador (ordenador) per al control del instrumente, adquisició i visualització de dades. En certs casos, el instrumente pot estar connectat a un sistema que permeti analitzar els productes volàtils.

La mostra es col·loca dins d'un platillo o crisol, també anomenat portamuestras, el qual es situa en contacte o proper a un sensor que detectarà la temperatura i els seus canvis a lo llarg del experimente. Els portamuestras poden ser de diferent mida, geometria i composició segun la mostra a analitzar, sent els més comuns de alumina o platino (figura IV).

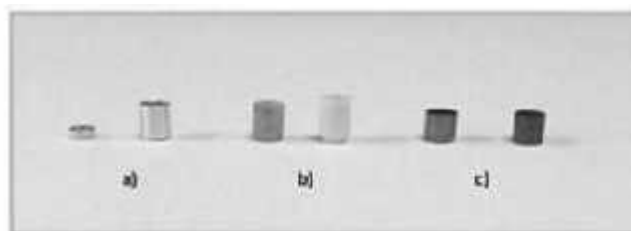


Figura V. Portamuestras per a anàlisi tèrmica: a) alumini, b) alumina i c) platino.

La mostra es col·loca dins d'un forn on l'atmosfera és completament controlada, de forma que es eviten reaccions indesitjades amb altres gasos. La

---

temperatura del horno también es controlada y programada con un controlador de temperatura que dispone el equipo y que establece el operador. La electrobalanza registrará las pérdidas de masa que se produzcan en la muestra por efecto del calentamiento producido. Los datos recogidos por el sensor y la información sobre la masa o pérdida de masa son procesados por el sistema y son mostrados en la pantalla del equipo en forma de curva termogravimétrica.

Existen diversos factores que afectan la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. Entre los más importantes destacan los factores que dependen de la termobalanza (factores instrumentales) y los factores que dependen de la muestra.



Figura VI. Equipo para la realización de análisis térmicos.

#### Factores que dependen de la termobalanza

Dentro de los factores instrumentales, la velocidad de calentamiento de la muestra es un parámetro importante a controlar ya que, por lo general, cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, el intervalo de temperaturas en el que sucede el cambio es mayor, así como la temperatura inicial y final del proceso. Además, si existe un calentamiento excesivamente rápido y existen varios procesos de pérdida de masa, estos pueden solaparse y no quedar claramente resueltos en el termograma.

El tipo de atmósfera empleada para realizar el análisis afectará el resultado del mismo, dependiendo del tipo de reacción que tenga lugar y de la naturaleza de los productos de descomposición. El diseño adecuado del horno de la termobalanza es también un factor importante para evitar errores en las medidas por turbulencias, convección, etc.

Por lo general, estos hornos, en cuyo interior se sitúa el portamuestras, pueden llegar a temperaturas superiores a los 1500°C.

Otro factor que afecta al análisis termogravimétrico es la sensibilidad de la termobalanza que suele estar relacionada con la máxima capacidad de carga de la misma. Normalmente, se suelen encontrar termobalanzas con una capacidad máxima de carga del orden del gramo y sensibilidad del orden de 1 µg. Existe también la posibilidad de emplear microbalanzas con cristales de cuarzo con sensibilidades del orden de los 0.1 ng, pero la estabilidad y el rango de temperatura al que pueden operar estas termobalanzas es limitado.

#### Factores dependientes de la muestra

Las propiedades físicas, tamaño, empaquetado o densidad de la muestra pueden alterar los resultados obtenidos en un análisis termogravimétrico. Si se usan tamaños de muestra muy pequeños, menos de 1 µg la señal producida es muy pequeña, pudiendo estar por debajo de los límites de detección del equipo. En el caso de las muestras de gran tamaño éstas pueden provocar una señal muy ancha, de manera que si existen varios cambios o procesos estos no se puedan resolver completamente. Por tanto, la comparación entre distintas curvas termogravimétricas sólo podrá realizarse cuando se haya empleado muestras con masas similares. Además, la intensidad en un cambio isotérmico o endotérmico puede provocar desviaciones de la temperatura programada en el caso de contener mucha muestra y la difusión de los gases producidos a través de la muestra también se puede ver afectada.

## V. Voltametría Cíclica (CV)

Técnica que se caracteriza por la señal que se observa una vez que se aplica al electrodo de trabajo un potencial; las condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución, la señal resultante es de forma triangular (figura VII).

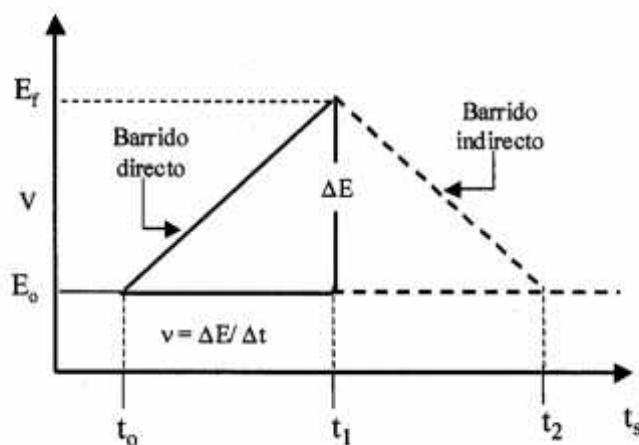


Figura VII. Señal de excitación CV.

El potencial se varía linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , este ciclo puede ser repetido cuantas veces se requiera. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se denomina *potencial de inversión*. El intervalo de potenciales de cambio seleccionado para un ensayo dado, es aquél en el que tienen lugar los procesos de oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies.

En la siguiente figura se puede observar la variación de corriente cuando una disolución de 6nM en  $K_3Fe(CN)_6$  y 1M en  $KNO_3$  se somete a la señal de excitación que anteriormente se ha descrito (en este caso el electrodo de trabajo utilizado es un microelectrodo estacionario de platino mientras que el electrodo de referencia es de calomelanos saturado).



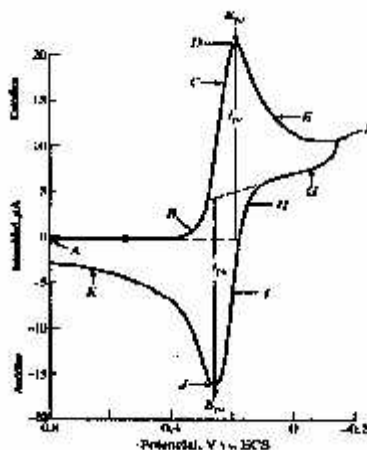


Figura VIII. Perfil de la especie  $K_3Fe(CN)_6$  sobre un electrodo de platino.

Esta técnica es empleada, principalmente, como herramienta para análisis cualitativo. Y los parámetros principales que permiten la identificación del analito son: el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), la corriente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) y la corriente de pico anódico ( $I_{pa}$ ). Estos puntos se encuentran especificados en la figura VIII.

Otra aplicación de esta técnica es el estudio de los mecanismos y cinéticas de los procesos de óxido/reducción. A menudo, los voltamperogramas revelan la presencia de intermediarios en las reacciones de óxido/reducción.

## VI. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X (figura IX).

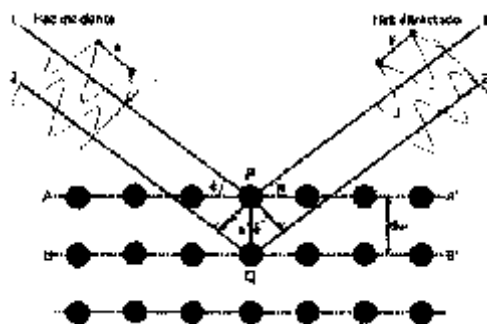


Figura IX. Dispersión de rayos X.

La difracción de rayos x tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ley de Bragg (ecuación 1), la cual relaciona a la longitud de onda de los rayos x ( $\lambda$ ) y la distancia interatómica ( $d_{hkl}$ ) con el ángulo de incidencia del haz difractado ( $\theta$ ):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ Sen } \theta \quad (1)$$

donde  $n$  es un número entero igual o mayor que uno, es el orden de la difracción. Si no se cumple esta ley, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Un patrón de difracción de rayos x se obtiene de hacer un barrido del ángulo de  $2\theta$  y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es sólo un pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad (material monocristalino), con más de un pico se considera un material policristalino, mientras que un pico muy ancho, indica que se trata de un material amorfo (figura X).

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

## PERSPECTIVAS

- Desarrollar un protocolo de experimentos donde se varíen las condiciones de operación de un reactor prototipo para efectuar la descomposición térmica vía flama directa.
- Desarrollar una etapa de separación de óxidos de hierro que sea posterior a su obtención vía flama directa, caracterizando el producto obtenido.
- Diseñar una celda de electrodiálisis con la que sea posible recuperar metales electrodepositados, en los electrodos, haciendo uso de agentes desmoldantes que faciliten su desprendimiento.
- Desarrollar una etapa experimental que contemple estudios electroquímicos sobre el hierro electrodepositado para la posible obtención de óxidos.
- Realizar estudios de electrodiálisis empleando muestras de ácido agotado provenientes de efluentes industriales.

1. W. Rausch. The phosphating of metals. England (1998).
2. R. M. Hudson, ASM handbook: Surface Engineering, p. 1039, Metals Park, Ohio (1984).
3. Guide to surface cleaning processes: guide to pickling and descaling, and molten salt bath cleaning, p. 133 Materials Park, Ohio.
4. T. N. Yasuhiro Konishi, Kazunari Mizoe, Hydrometallurgy, 74, 57 (2004).
5. M. Villalobos, M. E. Gutierrez Ruiz, S. Heydrich, Filis Moreno Añorve, ERev. Int. Contam. Ambient., 6, 33 (1990).
6. SIDASA, recuperación de baños ácidos en la industria, in, p. 6, Madrid.
7. W. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott. Operaciones unitarias en ingeniería química. Sexta edición. McGraw-Hill. México (2001).
8. B. Treviño Arjona, J. García Orozco, A. Álvarez Guerra, S. López Acosta, Diseño y construcción de un sistema continuo de reciclamiento de ácido clorhídrico para decapado mediante difusión diálisis, XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, p. 8, Cancún, México (2002).
9. B. Treviño, A. Santillán, S. López, L. Abdala. Recuperación y reciclamiento de agua residual del sistema de decapado difusión diálisis. II Encuentro Participación de la mujer en la ciencia. León, Guanajuato (2005).
10. J. Mallavialle, P. Odendaal, M. Wiesner, La incidencia de las membranas en el tratamiento del agua y de las aguas residuales, en Tratamiento del Agua por Procesos de Membranas "Principios, procesos y aplicaciones". España (1998).
11. Joel Mallavialle, Peter E. Odendaal, Mark R. Wiesner, La incidencia de las membranas en el tratamiento del agua y de las aguas residuales, en Tratamiento del Agua por Procesos de Membranas "Principios, procesos y aplicaciones". España (1998).
12. L. Smith, J. Means, E. Barth. Recycling and Reuse of Industrial Wastes. EUA (1995).
13. C. Stocks, S. Guy, Resources, Conservation and Recycling, 44, 153 (2005).
14. Metcalf. Wastewater engineering. Treatment and reuse. Cuarta edición. Mc Graw Hill. New York (2003).
15. Elsevier. Environment oriented electrochemistry. Países bajos (1994).

16. T. K. Gábor Csicsovski, Tamás I. Török, *Hydrometallurgy*, 77, 19 (2005).
17. Felipe Alejandro Hernández García. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 2009.
18. R. H. Perry et al. *Manual del ingeniero químico*. México (1992).
19. Patente U. S. 4113588.
20. Patente U. S. 4317803
21. <http://www.nzsteel.co.nz/about-new-zealand-steel/student-information-/acid-regeneration>, New Zealand Steel (2010).
22. M. R. C. Schulze Isfort, *Toxicology Letters*, 186, 148 (2009).
23. J. R. Ochoa G. *Electrosíntesis y electrodiálisis*. España (1996).
24. D. Pletcher, F. C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*. Italia (1982).
25. I.N. Justinijanovic y M. Fleischmann. *Journal of applied electrochemistry*. 1980 (143-149).
26. Laurence Smith, Jeffrey Means, Edwin Barth. *Recycling and Reuse of Industrial Wastes*. EUA (1995).
27. H. Strathmann. *Electrodialysis, Design and Cost Estimates*, in W. S. Winston, K. K. Sirker, Von Nostrand Reihald "Membrane Handbook. New York (1992).
28. A. D. Ryabtsev, N.P. Kotsupalo, V.I. Tilarenko, I. K. Igumenov, N. V. Gelfond, N. E. Feddotova, N. B. Morozova, V.A. Shipachev. *Desalination* (2001) 333-336.
29. A. Elimidaoui, F. Elhannouni, M. A. Menkouchi Sahli, L. Chay, H. Elabbassi, M. Hafsi, D. Largeteu. *Desalination* (2001)325-332.
30. F. H. Meller, E.P. Geishecker, L. R. Siwak, M.M. Cuzzi. *Manual of water supply practices: Electrodialysis and electrosíntesis reversal*. American Water Works Association., USA (1995).
31. T.A. Davis, J.D. Genders, D. Pletcher. *A first course in ion permeable membranes*. Alresford Press Ltd., Great Britain (1975).
32. Hong-Joo Lee, Sunk-Jung Oh, Seung-Hyeon Moon. *Water Reserch* 37 (2003) 1091-1099.
33. T. S. Sorensen, *Interfacial Electrodynamics of membranes and Polymer Films*, in *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*, Vol 79. New York (1999).
34. R. Audinos. *Chemical engineering*. 38 No. 3. (1982) 431-438.

35. R. Audinos. *Journal of applied electrochemistry*. 27. (1986) 143-154.
36. W. W. Focke, *Electrochim Acta* 28 (1983) 1137-1146.
37. Aarón Rodríguez López. Tesis de Maestría. CIDETEQ. 2002.
38. L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 53, 3436 (2008).
39. W. H. Erhard Klar, *ASM handbook: powder metallurgy* p. 897, Metals Park, Ohio (1984).
40. Anderson, *Ciencia de los materiales*, México D.F. (2000).
41. G. S. Brady, J. A. Vaccari, *Materials Handbook* (1997).
42. J. Martín San José, J. M. Franco Gimeno, *Ingeniería de materiales para industria y construcción*, España (2004).
43. L. A. Paquette. *Encyclopedia of reagents for organic synthesis*. Wiley Editor, p. 6223, New York (2005).
44. R. Chang, *Química* p. 999, México (2002).
45. A. G. Sharpe. *Química inorgánica*. Editorial Reverté, S.A. Primera edición. Barcelona (1993).
46. Norma ISO 8407. Corrosion of metals and alloys. Removal of corrosion products from corrosion test specimens.
47. S. López León, Distribuidor del activador de Ti y su efecto en la formación de los recubrimientos de fosfato, p. 100, Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, Querétaro (2008).
48. G. H. Ayres, *Análisis químico cuantitativo*, p. 740, México (1968).
49. U. M. López García. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. (2005).
50. D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, p. 981, Barcelona, España (2001).
51. A. Douglas, Skoog. *Química analítica* México (2001).
52. J. A. Dean, *Lange's Handbook of chemistry*, New York (1992).
53. C. Piña. *Química Inorgánica VII*. Cuadernos de posgrado UNAM. México (1992).
54. F. A. Cotton, *Química inorgánica básica* p. 656 México (2001).
55. A. Ringbom, *Formación de complejos en química analítica*, p. 458, España (1979).

56. R. M. Cornell, U. Schwertmann. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. Second edition (1998).
57. R. M. Cornell, U. Schwertmann. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. Second edition (2000).
58. A. I. Vogel, Vogel's qualitative inorganic analysis, p. 310, England (1979).
59. A. I. Vogel, Vogel's textbook of practical organic chemistry p. 1514, New York (1989).
60. G. A. Kolta, M. Askar. Thermal decomposition of some metal sulphates. Cairo, Egypt (1974).
61. ASTM C979-82
62. H. K. Wenli Pei, T. Natusme, H. Saito, S. Ishio, J Magn Magn Mater, 310 2375 (2007).
63. S. N. Y. Pelovski. V. Petkova, Thermochemica acta, 274, 273 (1995).
64. R. Swamy, Journal of Thermal Analysis, 15,307 (1979).
65. A. E. Kamel, Z. Sawires, H. Khalifa and A. M. Abdallah, J. Appl. Chem-Biotechnol., 22 (1972) 591.
66. I. Sierra Alonso, D. Pérez Quintanilla, S. Gómez Ruiz. Análisis Instrumental. Netbiblio. Primera Edición. España (2010).
67. F. Goodridge and K. Scott. Electrochemical Process Engineering A guide to the design of Electrolytic Plant. New York (1995).
68. F. Hine, Electrode Processes and Electrochemical Engineering. New York (1985).
69. D. Pletcher, A first course in electrode processes, England (1991).
70. A. Martell and R. Smith, Critical stability constants: volume 4: inorganic complexes. New York (1976).
71. P. Rieger, Electrochemistry, New York (1994).
72. D. B. Summers, Manual de química, México DF (1983).



## CONCLUSIONES GENERALES

- A partir de la problemática ambiental y económica que representan los residuos del decapado ácido en la actualidad, se realizó una revisión bibliográfica con la que fue posible identificar las diversas tecnologías de recuperación de productos a partir de los baños de decapado agotados. Después de dicha revisión y de acuerdo a las características de los productos a recuperar, se seleccionó a la descomposición térmica y a la electrodiálisis como tecnologías de recuperación.
- Al efectuar la caracterización de los baños de decapado agotados fue posible determinar el cambio de concentración que experimenta el ácido sulfúrico a través del proceso de decapado hasta su punto de agotamiento. De acuerdo al análisis de las curvas de neutralización, se determinó que el primer punto de equivalencia observado corresponde a la titulación de los protones provenientes del ácido sulfúrico, mientras que el segundo punto de equivalencia corresponde a la neutralización de los protones generados por la hidrólisis del hierro. Con lo anterior se determinó que el agotamiento del baño de decapado se atribuye al consumo de la acidez proveniente del ácido sulfúrico, aunque la acidez sigue siendo muy alta debido a la hidrólisis del hierro.
- Al contrastar las dos metodologías implementadas para efectuar la descomposición térmica de las soluciones agotadas se determinó que la generación de magnetita es favorecida a temperaturas superiores a los 840°C, y que el método de flama directa produce mayor cantidad de magnetita, que es el producto de mayor valor agregado.
- En el estudio de electrodiálisis, mediante la determinación de las contribuciones de caída de potencial de los elementos en la unidad utilizada, se determinó que no existe limitación por difusión atribuible a la membrana, por lo que no constituye un criterio para la selección de la corriente para electrodiálisis. En este caso el criterio se basa en la posible limitación por difusión en uno de los electrodos. Asimismo, a partir del estudio voltamperométrico, fue posible asignar los distintos procesos que ocurren en el cátodo, determinándose el valor de la densidad de corriente límite correspondiente a la electrodeposición del hierro.

- Finalmente, se determinó que el criterio de paro en el proceso de electrodiálisis es el inicio de la generación de precipitados a un pH de 2.5.
- En conclusión, la suma de los puntos anteriores cumple con los objetivos planteados al inicio del presente trabajo. Asimismo, con el análisis de las metodologías de recuperación seleccionadas, se concluye que los productos obtenidos cuentan con valor agregado que resultaría de gran interés para comercializarlos y con ello recuperar parte de la inversión realizada por cada empresa en sus procesos. Lo anterior confirma la hipótesis planteada por el presente trabajo.