
**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE VANADIO PARA SU
POSIBLE RECUPERACIÓN DE UN CATALIZADOR
GASTADO”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. FIDEL HERNÁNDEZ PÉREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Abril del 2017

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

I.Q. FIDEL HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. FABRICIO ESPEJEL AYALA

SINODALES

DRA. JULIETA TORRES GONZÁLEZ

Presidente

Firma

DRA. ERIKA BUSTOS BUSTOS

Secretario

Firma

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GÓMEZ

Vocal

Firma

DR. GERMAN OROZCO GAMBOA

Suplente

Firma

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en los estudios de caracterización de Vanadio (V) para su posible recuperación a partir de un catalizador gastado.

Si bien el V es un metal multivalente que debido a la cantidad de estados de oxidación es difícil percibir sus señales electroquímicas en las diferentes técnicas electroquímicas. Los resultados obtenidos en este proyecto confirman que la recuperación de metales multivalentes mediante la reducción electroquímica presenta problemas debido a que cada uno de estos estados puede influenciar directamente a las señales de V. Además, las energías de activación para poder llevar cada una de las reacciones deben ser demasiadas grandes.

Se cambiaron diferentes velocidades de barrido así como concentraciones de la especie electroactiva y electrolito soporte. Las concentraciones de NaVO_3 fueron de 3.6, 7.2 y 10.8 mM seleccionadas debido a la consideración de una etapa hidrometalurgia posterior a este proyecto.

En el caso de las concentraciones de ácido sulfúrico, se seleccionaron en base a una revisión bibliográfica. Se observó que conforme se incrementa la concentración de ácido sulfúrico las señales se observan de mejor manera debido a que la solubilidad de las especies incrementa conforme se incrementa la concentración de ácido sulfúrico.

Para identificar las diferentes señales de V se utilizaron técnicas electroquímicas como: Voltamperometría de barrido lineal utilizando un electrodo de disco rotatorio, voltamperometría cíclica, e espectroscopía de impedancia electroquímica. Mediante las técnicas electroquímicas anteriormente mencionadas se identificaron parámetros electrocinético como el coeficiente de difusión, constantes de velocidad heterogénea, capacitancia de la doble capa, resistencia de la solución y resistencia a la transferencia de carga.

ABSTRACT

In this work the results obtained in the characterization studies of V are presented for their possible recovery from a spent catalyst.

Although the V is a multivalent metal that due to the amount of oxidation states it is difficult to perceive its electrochemical signals in the different electrochemical techniques. The results obtained in this project confirm that the recovery of multivalent metals by the electrochemical reduction present problems because each of these states can directly influence the signals of V but also the energies of activation to be able to carry each of the reactions must be too big.

Different scanning rates were changed as well as concentrations of the electroactive species and support electrolyte. The concentrations of NaVO₃ were 3.6, 7.2 and 10.8 mM selected from a hydrometallurgy stage after this project.

In the case of sulfuric acid concentrations were selected based on a literature review. It was observed that as the concentration of sulfuric acid increases, the signals are better observed because the solubility of the species increases as the sulfuric acid concentration increases.

To identify the different signals of V, electrochemical techniques were used as:

Linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry, rotary disk electrode and electrochemical impedance. In addition, electrokinetic parameters such as diffusion coefficient, heterogeneous rate constant, double layer capacitance, solution resistance and resistance to charge transfer were identified.



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

Dr. Fabricio Espejel Ayala

AGRADECIMIENTOS

Cuando emprendemos una búsqueda ya sea de conocimiento científico, académico, espiritual. Buscamos el significado de las cosas por todos lados como bichos inseguros, porque no podemos concebir un concepto con un significado quebrantado y así es como comenzamos a crear un camino propio con las respuestas a las interrogantes que nos plantemos día con día. Pero olvidamos que existe algo que no podemos percibir y ni si quiera entendemos completamente, además a la distancia eso desconocido se encargará de otorgarnos la razón o no y ubicará todo lo aprendido en su justa dimensión con respecto a la verdad. Mientras tanto en ese camino largo por recorrer, avancé unos pasos. Los resultados de esta etapa se lograron gracias al sentido de la voluntad y agentes externos que me ayudaron a alcanzar mis objetivos. Por lo tanto es mi deber mostrar gratitud como un gesto positivo hacia la vida.

Gracias a CONACYT por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

De la misma manera, agradezco a CIDETEQ por permitirme la oportunidad de adentrarme a la maravillosa disciplina que es la electroquímica.

Existen personas que ayudaron a enriquecer de manera directa o indirecta a mí como persona y al proyecto. En esa larga lista, comienzo con mis padres: Josefina y Fidel; Siempre estaré eternamente agradecido con ustedes. Sus consejos y enseñanzas han influenciado en mí y aunque en algunas ocasiones no las he acatado al pie de la letra, trabajaré duro para mejorar. Otra persona indispensable en mi vida es mi hermana Rocío ya que es mi soporte. Gracias por escucharme y aconsejarme.

A mis compañeros de clase y laboratorio. Gracias muchachos.

En la parte académica, a mi jurado por los aportes realizados a la tesis y en especial a los Doctores Erika Bustos, Julieta Torres, René Antaño, Carlos Frontana y Yolanda Reyes mi más profundo agradecimiento por las enseñanzas y los buenos consejos.

Agradezco al Dr. Fabricio por acompañarme y apoyarme durante estos dos años. Asimismo por la paciencia que tuvo hacia mi persona y la confianza que depositó en mí.

ÍNDICE GENERAL

| TEMA | PÁGINA |
|--|--------|
| INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO..... | 16 |
| 1.1 Generalidades del Vanadio..... | 16 |
| 1.1.1 Importancia del Vanadio en la industria..... | 16 |
| 1.1.2 Métodos de obtención y producción de V..... | 17 |
| 1.1.3 V presente en residuos..... | 21 |
| 1.2 Métodos tradicionales de recuperación de V..... | 23 |
| 1.2.1 Métodos hidrometalúrgicos..... | 24 |
| 1.2.1.1 Lixiviación ácida..... | 24 |
| 1.2.1.2 Lixiviación alcalina..... | 25 |
| 1.2.2.3 lixiviación acida-alcalina..... | 25 |
| 1.2.2 Intercambio iónico..... | 25 |
| 1.2.3 Quemado-Lixiviado..... | 26 |
| 1.2.4 Fijación química..... | 27 |
| 1.3 Métodos novedosos para la recuperación de V..... | 27 |
| 1.3.1 Biolixiviación..... | 27 |
| 1.3.2 Electrodeposición..... | 28 |
| 1.4 Estudios de caracterización electroquímica de soluciones de Vanadio..... | 30 |
| 1.5 Analisis termodinámico para la reducción de metales..... | 40 |
| 1.6 Reacciones electroquímicas..... | 40 |
| JUSTIFICACIÓN..... | 43 |
| HIPÓTESIS..... | 44 |
| OBJETIVO GENERAL..... | 44 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 44 |
| CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 45 |
| 2.1 Caracterización de muestras de catalizador FCC..... | 45 |
| 2.2 Estudio termodinámico..... | 46 |
| 2.3 Estudio electroquímico..... | 47 |
| 2.3.1 Voltamperometria cíclica..... | 49 |
| 2.3.2 Cronoamperometría de pulso simple..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 2.3.3 Voltamperometria lineal..... | 49 |
| 2.3.4 Electrodo de disco rotatorio..... | 49 |
| 2.3.5 Impedancia electroquímica..... | 50 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 52 |
| 3.1 Caracterización de catalizador gastado..... | 52 |
| 3.1.1 Caracterización del catalizador gastado mediante EDS..... | 52 |
| 3.2 Estudio termodinámico. | 55 |
| 3.3 Estudio voltamperometricos..... | 64 |
| 3.3.1 Determinación de la ventana de potencial del par de V^{5+}/V^{4+} | 74 |
| 3.3.2 Estimación de parámetros electro-cinéticos del par V^{5+}/V^{4+} | 79 |
| 3.3.3 Determinación de reacciones acopladas..... | 82 |
| 3.3.4 Determinación de la constante de velocidad estándar (k^0)..... | 84 |
| 3.4 Estudio cronoamperometricos..... | 86 |
| 3.5 Electrodo de disco rotatorio (RDE)..... | 89 |
| 3.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica..... | 90 |
| Conclusiones..... | 91 |
| Perspectivas del proyecto..... | 93 |
| Referencias bibliográficas..... | 94 |
| Anexos..... | 98 |

INDICE DE FIGURAS

| TEMA | PÁGINA |
|---|--------|
| Figura 1. Consumo mundial estimado de V (Vanadium Global Industry, 2013). | 17 |
| Figura 2. Demanda de catalizador FCC a través del tiempo (Letzsch, 2014)..... | 22 |
| Figura 3. Curvas voltamperogramas típicas con el electrodo de carbono pirólítico (Miller et al., 1963)..... | 30 |
| Figura 4. Voltamperograma cíclico del metavanadato de sodio NaVO_3 a 60 mVmin^{-1} (Elouadseri et al., 1985)..... | 31 |
| Figura 5. Voltamperogramas obtenidos en 1 M HCl . Electrodo de pasta de carbono con un contenido de 101.9 mg de gráfito y $40 \mu\text{L}$ de 1 M HCl inmerso en 1 M HCl saturado con metavanadato de sodio (Barrado et al., 1997)..... | 31 |
| Figura 6. Voltamperogramas cíclicos en el electrodo de carbón vítreo en soluciones $\text{VOSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a velocidades de barrido de $2, 4, 6 \text{ V min}^{-1}$: (a) 0.1 M VOSO_4 ; (b) 0.2 M VOSO_4 ; y (c) 2 M VOSO_4 . (Sun et al., 1985)..... | 32 |
| Figura 7. Efecto del tiempo en el comportamiento en el electrodo de carbón vítreo en $0.11 \text{ M VCl}_3 + 1.6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; velocidad de barrido de 8 V min^{-1} . (a) Primer ciclo; (b) Después del segundo ciclo con un periodo de descanso de 10 minutos (Sun et al., 1985)..... | 33 |
| Figura 8. Voltamperogramas cíclicos : a) Comportamiento del electrodo PGE en electrolitos que consisten de 0.2 M V(V) y $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a diferentes velocidades de barrido y b) comportamiento del electrodo PGE en electrolitos que consisten de 0.2 M V(V) y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico a la velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} (Gencten et al., 2016)..... | 34 |
| Figura 9. Voltamperogramas cíclicos en soluciones de $1 \text{ M V}^{3.5+}$ ($50\% \text{ V}^{3+} + 50\% \text{ V}^{4+}$) sobre un electrodo de carbón vítreo con una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} (Kim et al., 2011)..... | 35 |
| Figura 10. Voltamperograma cíclicos del electrolito ($1.8 \text{ VOSO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) con varios aditivos ($1\% \text{ peso}$) en un electrodo de gráfito (velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}). (a) Fructuosa; (b) manitol; (c) glucosa; (d) D-sorbitol (Li et al., 2011)..... | 35 |
| Figura 11. Voltamperogramas a 25°C en solución de $0.1 \text{ M VOSO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en electrodos de gráfito modificados bajo varios potenciales anódicos: (a) 1.5 V ; (b) 1.7 V ; (c) 1.8 V ; (d) 1.9 V (Wang et al., 2016)..... | 36 |
| Figura 12. Curva de polarización para el electrodo de grafito. Velocidad de barrido 0.1 mVs^{-1} 20°C , 4000 rpm , aproximadamente 90 mM VO^{2+} y 110 mM VO_2^+ , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Líneas teóricas basadas en $k_0 = 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, $E^0 = 0.785 \text{ V}$ y pendiente de Tafel para VO^{2+} a VO_2^+ de $138 \text{ Mv década}^{-1}$ (Gattrell et al., 2004)..... | 37 |
| Figura 13. Esquema de las posibles reacciones entre VO^{2+} y VO_2^+ (Gattrell et al., 2004)..... | 37 |
| Figura 14. Diagrama de flujo de la estrategia experimental planteada para alcanzar los objetivos del proyecto..... | 51 |
| Figura 15. Difractograma de la muestra de catalizador gastado FCC..... | 54 |
| Figura 16 . Diagrama de Pourbaix del sistema $\text{V-H}_2\text{O}$ con actividad de azufre disuelto de 1 a 298.15 K : a) actividades de V disuelto de 10^{-2} y b) actividades de V disuelto de 10^{-6} | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Diagrama de Pourbaix del sistema V-S-H ₂ O con actividad de azufre disuelto de 1 a 298.15° K : a) actividades de V disuelto de 10 ⁻² y b) actividades de V disuelto de 10 ⁻⁶ | 58 |
| Figura 18. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema VO ₂ ⁺ - SO ₄ ²⁻ en un rango de p H de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10 ⁻⁶ y b) 10 ⁻² | 60 |
| Figura 19. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema VO ₂ ⁺ - SO ₄ ²⁻ en un rango de p H de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10 ⁻⁶ y b) 10 ⁻² | 62 |
| Figura 20. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema V ³⁺ -SO ₄ ²⁻ en un rango de p H de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10 ⁻⁶ y b) 10 ⁻² | 62 |
| Figura 21. Diagrama de fracción de especies de los iones de V ⁵⁺ , V ⁴⁺ y V ³⁺ a temperatura de 298 K y 1 atm..... | 63 |
| Figura 22. Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ en el electrodo de fieltro de carbón, en dirección catódica. Temperatura ambiente y presión atmosférica..... | 64 |
| Figura 23. Voltamperograma cíclica de la solución 3.6 mM de NaVO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ con el electrodo de carbón vítreo A una velocidad de barrido de 1mVs ⁻¹ a 25°C y 1atm, en dirección catódica..... | 68 |
| Figura 24. Voltamperogramas de los pares redox de V de la solución 3.6 mM NaVO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ : a) Reducción de V ⁵⁺ a V ⁴⁺ , b) reducción de V ⁴⁺ a V ³⁺ y c) reducción de V ³⁺ a V ²⁺ , en dirección catódica..... | 69 |
| Figura 25. Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ en dirección catódica, en dirección catódica. A velocidades de barrido de 10, 20,50 y 100 mVs ⁻¹ a temperatura ambiente y presión atmosférica..... | 71 |
| Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de la solución 3.6 M NaVO ₃ a diferentes velocidades de barrido: a) 1 M H ₂ SO ₄ y b) 3M H ₂ SO ₄ . En sentido catódico, temperatura ambiente y presión atmosférica..... | 72 |
| Figura 27. Voltamperogramas cíclicos a 25°C en 5 M de H ₂ SO ₄ sobre un electrodo de carbón vítreo en diferentes concentraciones de NaVO ₃ : (a) 3.6 mM; (b) 7.2 mM ;(c) 10.8 mM , en dirección catódica..... | 73 |
| Figura 28. Voltamperograma cíclico de la solución 7.2 mM NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ Ventana de potencial de -0.8 V a 1.370 V vs Ag AgCl KCl sat, en dirección catódica..... | 74 |
| Figura 29. Voltamperograma de la solución de la solución 7 M de H ₂ SO ₄ y especie electroactiva para la solución de 3.6 mM NaVO ₃ y 7 M H ₂ SO ₄ a 25°C y 1 atm, en dirección catódica..... | 75 |
| Figura 30. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones de 3.6 mM NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ , en dirección catódica comparado con el blanco..... | 76 |
| Figura 31. Voltamperograma cíclicos de la solución de 3.6mM NaVO ₃ +7M H ₂ SO ₄ , en dirección catódica..... | 77 |
| Figura 32. Voltamperograma cíclico de la solución de 7.2 mM NaVO ₃ +7M H ₂ SO ₄ | 78 |
| Figura 33. Voltamperograma cíclicos de la solución de 10.8 mM NaVO ₃ +7M H ₂ SO ₄ | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 34. Gráfica de i_{pc} vs $v^{0.5}$ en la solución a) 7.2 mM NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ y b) 10.8 mM NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ | 83 |
| Figura 35. Gráfica de i_{pa} vs $i_{pc}/v^{1/2}$ en la solución de a) 7.2 mM NaVO ₃ +7 M H ₂ SO ₄ b) 10.8 mM NaVO ₃ +7 M H ₂ SO ₄ | 83 |
| Figura 36. $\ln i_{pc}$ vs $E_{pc}-E^0$ para la solución a) 7.2 mM de NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ b) 10.8 mM de NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ | 85 |
| Figura 37. Zona seleccionada para aplicar potenciales constantes para la solución de 10.8 mM de NaVO ₃ + 7H ₂ SO ₄ | 87 |
| Figura 38. Cronoamperograma de la solución 10.8 m M NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ | 87 |
| Figura 39. Representación esquemática del fenómeno que envuelve el proceso de nucleación en la formación de un depósito: a) baja concentración de un metal, b) estado en el inicio de la electro-reducción y c) estado estacionario de la electro-reducción (Grujicic et al., 2001)..... | 88 |
| Figura 40. Voltamperogramas lineales de la solución 3.6 mM de NaVO ₃ a una velocidad de 1 m V/s y velocidades de rotación de electrodo de 25, 50 y 75 rpm..... | 89 |
| Figura 41. Espectro de impedancia de la solución 3.6 M NaVO ₃ +7M H ₂ SO ₄ | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| TEMA | PÁGINA |
|---|--------|
| Tabla 1. Minerales que contienen V..... | 18 |
| Tabla 2. Estudios reportados de recuperación de V a partir de catalizadores gastados..... | 22 |
| Tabla 3. Potenciales estándar de los diferentes estados de oxidación de V..... | 41 |
| Tabla 4. Técnicas electroquímicas y condiciones experimentales desarrolladas en este estudio..... | 50 |
| Tabla 5. Composición química del CG1 comparada Mediante ICP-MS y EDS.... | 52 |
| Tabla 6. Composición química de las muestras CG2 y CG3 mediante EDS (ND: no determinado)..... | 52 |
| Tabla 7. Concentraciones de V en el CG y en solución..... | 55 |
| Tabla 8. Resumen de resultados de las voltamperometría cíclicas de la solución 3.6 mM NaVO ₃ utilizando el electrodo de fieltro de carbón..... | 65 |
| Tabla 9. Valores de los picos de corriente catódica y anódica calculados para los voltamperogramas de la figura 13 del par V ⁵⁺ /V ⁴⁺ | 66 |
| Tabla 10. Valores de la relación de pico de corriente catódica y anódica calculadas para los voltamperogramas de la figura..... | 66 |
| Tabla 11. Valores de potencial y corriente con el aumento en las velocidades de barrido para la solución de 7.2 mM NaVO ₃ + 5 M H ₂ SO ₄ | 74 |
| Tabla 12. Parámetros considerados en la estimación del coeficiente de difusión de la solución 7.2 mM NaVO ₃ + 7 M H ₂ SO ₄ | 80 |
| Tabla 13. Parámetros considerados en la estimación del coeficiente de difusión en la solución de 10.8 mM +7 M H ₂ SO ₄ | 82 |

INTRODUCCIÓN

Con la incesante demanda de metales en el mercado existe gran interés por desarrollar nuevas alternativas de extracción y recuperación de estos elementos. Al respecto, el término valorización es utilizado como una actividad que permite la recuperación o utilización, en una proporción o en su totalidad, de los residuos. De esta manera, esta actividad está encaminada hacia la promoción del desarrollo sustentable.

En nuestro país han sido mucho los esfuerzos para desarrollar tecnologías para la recuperación de metales. *Gretchen et al., (1997-2016)* han implementado con éxito diversos procesos hidrometalúrgicos y de electro-reducción para la extracción de Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Mn a partir de los minerales originales y, de fuentes reciclables como son baterías secundarias, computadoras, teléfonos celulares, tarjetas electrónicas, acumuladores y jales mineros. La ventaja de los procesos es que se pueden desarrollar a mucha menor escala y por tanto disminuyen los costos de implementación; además, puede ser aplicable a la extracción a no solo un metal sino a otros metales que sean susceptibles a recuperación.

Por otro lado, la industria petrolera en México desarrolla procesos como lo es la desintegración catalítica, deshidrogenación y desulfuración, entre otros.

Estos procesos se ven asistidos por *catalizadores* los cuales tienen una vida útil limitada. Una vez que termina la vida útil del catalizador se genera un residuo denominado *catalizador gastado* (CG) el cual debe disponerse de manera adecuada.

En específico, en el proceso de desintegración catalítica se generan aproximadamente 200 toneladas al año de CG solo en una refinería (dato proporcionado por personal de PEMEX-Refinación). Este catalizador base zeolita llega a contener Vanadio (V) en una cantidad aproximada de 0.2% lo cual representa 400 kg de este metal del total del catalizador generado al año.

De acuerdo a estudios realizados por *Ancheyta y Villarreal et. al., (1999; 2010)* existe la posibilidad de recuperar V a partir de catalizadores gastados del proceso de desintegración catalítica. Actualmente, los métodos desarrollados para recuperar este metal de residuos se llevan a cabo mediante extracción por disolvente, adsorción e intercambio iónico, cementación, lixiviación acida y alcalina y biolixiviación (*Ward, 1989; Crnojevich et. al., 1990 y Hong et. al., 2013*). Estos métodos de recuperación tienen la desventaja de generar efluentes clasificados por la normatividad como residuos peligrosos.

Para disminuir la generación de estos residuos es necesario desarrollar métodos de extracción de V no contaminantes y económicos. Los métodos electroquímicos son una alternativa que podrían reunir las características mencionadas.

La literatura referente a la electroquímica del V está enfocada al estudio de baterías de flujo redox (VRB) (Skylas, 1985; 2016) y a la química de coordinación con diferentes ligantes debido a la multivalencia de este elemento (Galloni *et al.*, 2015).

Estos estudios se han enfocado a la caracterización electroquímica de pares redox mediante la implementación de materiales nuevos y conocidos con ayuda de técnicas electroquímicas y la determinación de parámetros electro-cinéticos. Estos han permitido entender de manera microscópica y macroscópica el sistema de estudio.

Considerando los precedentes mencionados surge la necesidad de desarrollar un proyecto de investigación sobre el comportamiento electroquímico de V mediante el uso de condiciones hidrometalúrgicas para su posible recuperación.

Resulta importante plantear las condiciones a nivel laboratorio que permitan extraer el V presente en el catalizador gastado procedente del CG. Estas condiciones deben contemplar un estudio termodinámico y electroquímico experimental de soluciones preparadas de V y ácido sulfúrico de concentraciones conocidas de tal manera que se permita su posible recuperación.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades del Vanadio

El vanadio (V) es un elemento de transición ubicado en la cuarta fila y grupo 5B de la tabla periódica con número atómico 23. Es un metal descubierto por el mexicano Andrés Manuel del Río en 1801 dentro de un mineral de vanadato de plomo y redescubierto en 1830 dentro de las escorias de ciertos materiales de hierro por el químico sueco Nils Gabriel Seftstrom (Habashi, 2002). Este metal puede existir en una variedad de estados de oxidación 2+,3+,4+ y 5+. El pentóxido de vanadio (V_2O_5) es la forma más común en comparación al metavanadato de amonio (NH_4VO_3), metavanadato de sodio ($NaVO_3$) y ortovanadato de sodio (NH_3VO_4) (Imtiaz *et al.*, 2015).

La abundancia promedio es de 135 g ton^{-1} y, en el suelo se ubica como quinto entre todos los metales de transición y en el lugar 22 entre todos los elementos descubiertos en la corteza terrestre (Imtiaz *et al.*, 2015). La concentración promedio de V depende de las características químicas tipo de suelo. Se pueden encontrar concentraciones de V de 10 a 220 g ton^{-1} , en base seca (Połedniok y Buhl, 2003; Małuszynski, 2007). Las características geoquímicas del V son fuertemente dependientes de dos factores principales: estado de oxidación y el pH. En condiciones reductoras la inmovilidad relativa de V^{3+} es dominante (Imtiaz *et al.*, 2015).

1.1.1 Importancia del Vanadio en la industria

Alrededor del 80% de la producción anual de V se utiliza como aditivo del acero. Es una parte integral de las industrias del hierro y materia prima para la fabricación de automóviles, astilleros y fertilizantes, entre otros (Imtiaz *et al.*, 2015). Sus compuestos son útiles y tienen amplia gama de aplicaciones que se extienden desde catalizadores, cerámica y acumuladores. En la Figura 1 se muestra el consumo de V a nivel mundial en el periodo de 2002 al año 2012.

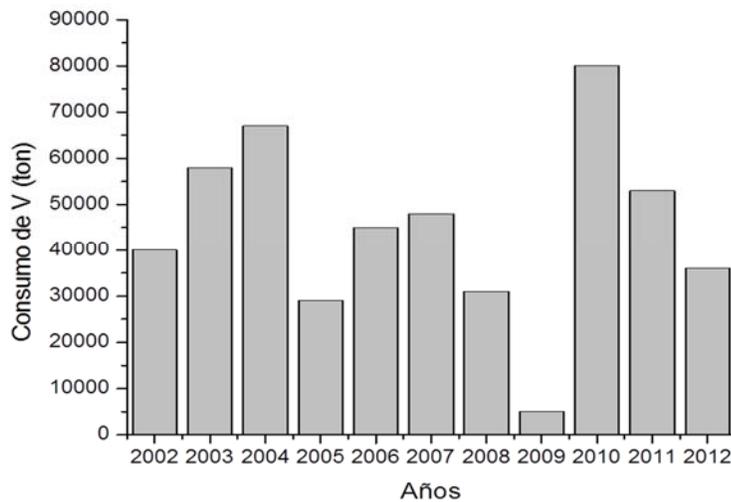


Figura 1. Consumo mundial estimado de V (Vanadium Global Industry, 2013).

En la Figura 1 se observa que el consumo ton/año de V continúa incrementándose; por ejemplo, en el 2010 se registró un consumo de 80,000 toneladas. Los principales países productores de V son: China, Sudáfrica, Rusia Australia y Estados Unidos. Algunas de las aplicaciones comunes del V son las siguientes: las aleaciones de titanio para aplicaciones aeroespaciales, dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, industria nuclear, aleaciones superconductoras, baterías secundarias. La demanda de V de alta pureza se ha incrementado en áreas tales como la fabricación de sellos de baterías de hidruro metálico, aplicaciones catalíticas, compresores de hidrógeno, bombas de calor, entre otras (Tripathy *et al.*, 2003).

1.1.2 Métodos de obtención y producción de V

El V no se encuentra puro en la naturaleza sino unido con alrededor de 65 minerales (Baroch, 2006; Lide, 2008). La magnetita tetanifera es la materia prima principal para la recuperación de V metálico en China, Rusia y Sudáfrica. La Tabla 1 muestra algunos de los minerales en donde se encuentra este metal.

Tabla 1. Minerales que contienen V.

| Mineral | Fórmula | Referencia |
|--------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Patronita | VS_4 | Wills <i>et al.</i> , 2016 |
| Alvanita | $(Zn,Ni)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12}.2H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Carnotita | $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.3H_2O$ | Wills <i>et al.</i> , 2016 |
| Metahewetita | $(CaV_6O_{16}).3H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Barnesita | $(Na, Ca)(V_6O_{16}).3H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Pascoíta | $Ca_2V_6O_{20}.11H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Rossita | $Ca(V_2O_6).4H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Roscoelita | $K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ | Wills <i>et al.</i> , 2016 |
| Munirita | $NaVO_3.(2-x) H_2O$ | Selley <i>et al.</i> , 2005 |
| Vanadinita | $Pb_5(VO_4)_3Cl$ | Wills <i>et al.</i> , 2016 |

Debido a la dificultad para obtener V ya que es fácilmente contaminado por muchos otros elementos, los procesos para su producción incluyen diferentes etapas como la reducción con calcio, la descomposición térmica, extracción con disolventes y refinación electrolítica (Vanadium Production, 2003).

De los métodos de producción de V, a continuación, se presenta la siguiente clasificación:

- Reducción de pentóxido de vanadio (V_2O_5) por aluminio y un posterior tratamiento al vacío (Reducción aluminio-térmico).
- Reducción de pentóxido o trióxido de V por carbón o carburos de vanadio en un vacío (proceso carbo-térmico).
- Reducción de varios óxidos de vanadio por calcio en presencia de un flujo de haluros (proceso calcio-térmico).
- Reducción o descomposición de haluros de V por hidrógeno o metales (magnesio o sodio).
- Refinación electrolítica en un baño de sal o precipitación fuera del baño mediante el uso de fundentes de cloruros y bromuros.

La **reducción alumino-térmica** de V_2O_5 es el método simple y barato de un producto crudo para su posterior refinado y para la producción de ferrovandio y aleaciones de Ti-V-Al (Wang et al., 1970). Este método consiste en una reducción alumino-térmica de V seguido por purificación de haz de electrones en un horno con una potencia de 650 KW, capaz de fundir lingotes de V hasta 30.5 cm de diámetro por 244 cm de largo con un peso de 1100 Kg. Además este proceso cuenta con un sistema de vacío con el cuál el horno mantiene una presión de 6.58×10^{-8} atm durante la fusión. El rango de operación es de 100-180 KW y la pureza final de V es de 99.93%. La limitación del proceso es que no reduce el contenido de silicio y nitrógeno de su nivel inicial, el cual parte de un valor 0.0318 y 0.0063 y finaliza en 0.0318 y 0.0099 % de Si y N respectivamente (ibíd.).

El segundo método utilizado es la **reducción carbotérmica** de V_2O_5 en baño de LiCl-KCl-VCl₂ a 893° K. Los primeros trabajos reportados en la literatura fueron los realizados por, Lei y Sullivan, (1971a) mediante pruebas de electro-refinación a una densidad de corriente inicial de cátodo de 220 A-ft⁻². En una primera etapa de experimentación se recuperó el 73% de V con una eficiencia de corriente del 97% y el producto final fue del 99.9 % de pureza con 200 ppm de impurezas intersticiales. Las mayores impurezas en el producto fueron Cr, Fe y O. En otra investigación, Lei y Sullivan (1971b) prepararon V en un intervalo de pureza de 98 a 99.6 %, a partir de carburo tipo V₂C.

Otro método utilizado en la preparación de V es la **reducción calcio-térmica** fue realizado por primera vez por Mckechnie y Seybolt en 1950. El método consiste en utilizar un exceso sustancial de calcio y una cierta cantidad de yodo y azufre y hacer que la reacción proceda en una bomba sellada herméticamente, revestida con un material refractario y llena con un gas inerte. Ambos óxidos de V (V_2O_5 y V_2O_3) se han utilizado para la reducción del metal.

La producción **magnesio-térmica** de esponja de V por la reducción de tricloruro de V con magnesio líquido a temperaturas de 700-800°C se empleó en Gran Bretaña a escala industrial en 1956 (Efimov et al., 1969). Este proceso, en el que el complejo comportamiento fisicoquímico de los cloruros de V durante la reducción es de especial interés, tiene potencial para la fabricación de metal de bajo contenido de oxígeno y nitrógeno a costo reducido (Savitskii et al., 1980).

De entre estas técnicas, el electro refinado de V impuro en un baño de sal fundida (utilizando sales de haluro alcalino/alcalino como un electrolito) tiene ciertas ventajas respecto a los otros métodos (Sullivan, 1965; Lei et al., 1967; Lei, 1967). Lo anterior se

debe a que el proceso semi-continuo elimina impurezas no metálicas tales como carbono, nitrógeno, oxígeno y silicio, junto con una gran cantidad de impurezas metálicas comúnmente asociados al V.

Hasta ahora la refinación electrolítica es el único método para producir V en polvo con un contenido de impureza intersticial lo suficientemente bajo como para permitir que el metal dúctil de alta densidad sea obtenido por técnica de metalurgia de polvos.

Debido a la explotación incesante de recursos en el mundo, los minerales donde provienen dicho metal se van agotando día con día y las fuentes principales son insuficientes para abastecer la demanda del mercado (Liu *et al.*, 2003). Con el fin de aliviar el suministro de muchos países se están utilizando nuevas alternativas de extracción de V a partir de residuos. A continuación, se presentan los principales residuos que se identificaron en la literatura de los cuales se ha extraído V.

1. 1. 3 V presente en residuos

El V se encuentra presente en residuos sólidos como cenizas volantes, catalizadores gastados (CG) proveniente de procesos tales como hidrodesulfuración (HDS), craqueo

catalítico fluidizado (FCC), hidrotratamiento (HDT) y producción de ácido sulfúrico; además, se encuentra en, escorias de acero, alúminas, piedras de carbón, escorias ferro fosforosas, entre otras (Font *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2015 y Chen *et al.*, 2015).

Actualmente los CG se disponen en rellenos sanitarios pero, con las estrictas regulaciones ambientales, se ha centrado la investigación para la lixiviación de metales preciosos que contienen estos residuos. Se han desarrollado métodos de fijación química como la cementación o materiales puzolánicos. También se utilizan en la fabricación de material para la construcción como blocks, ladrillos y cemento mientras que otra parte se dispone en los rellenos sanitarios (Sun *et al.*, 1998)

Generalmente, los catalizadores gastados HDS están constituidos por 10-30% de Mo, 1-12% de V, 0.5-6% de Ni, 1-6% de Co, 8-12% de S y 10-12% C y el resto es alúmina. Los catalizadores gastados de HDS representan una tercera parte del consumo total de catalizadores en el mundo mientras que los catalizadores gastados generados en la FCC solo representan 4×10^8 kg (Furimsky, 1996). Es por ello que se han desarrollado trabajos para dar tratamiento a estos residuos.

Un estudio realizado por Khin *et al.*, (2005) muestra que el Ni y V no se encuentran en un catalizador fresco de craqueo catalítico fluidizado (FCC) pero en el CG si, con un contenido de 0.26 y 0.39 %, respectivamente. Estos valores se deben a la acumulación durante el uso del catalizador. Su origen se atribuye a la alimentación de gasóleo suministrado al proceso.

En la industria petrolera mexicana, el proceso de desintegración catalítica genera aproximadamente 200 toneladas al año de catalizador gastado FCC tan solo en una refinería (dato proporcionado por personal de PEMEX-Refinación).

Este catalizador base zeolita llega a contener V en una cantidad aproximada de 0.2% lo cual representa 400 kg de este metal del total del catalizador gastado generado lo cual es susceptible a una recuperación. Esta cantidad de catalizador gastado representa el 0.001% del catalizador FCC consumido en el mundo (De acuerdo a los datos reportados por Furimsky, 1996).

Cada año el suministro de catalizador FCC se estima en 840 000 ton (Letzsch, 2014). La técnica principal de reciclaje que se encuentra en la literatura para CG FCC implica su uso como materia prima para la producción de hormigón y mortero como sustitución de mortero y cemento en polvo. Otras aplicaciones menores incluyen el uso como catalizadores para plástico y la pirolisis de la biomasa y la gasificación o para la

combustión de combustibles sintéticos. La eliminación en rellenos sanitarios o el uso de mezcla de concreto es la opción principal para el manejo de catalizadores gastados, a pesar del contenido de tierras raras y otros metales a veces interesantes como el V y Ni que podrían ser reportados.

La demanda de catalizador FCC se ha incrementado en un 500% desde 1983. Esto se debe al incremento en el consumo de combustibles fósiles (Figura 2). La figura 2 muestra el crecimiento en la demanda del catalizador FCC.

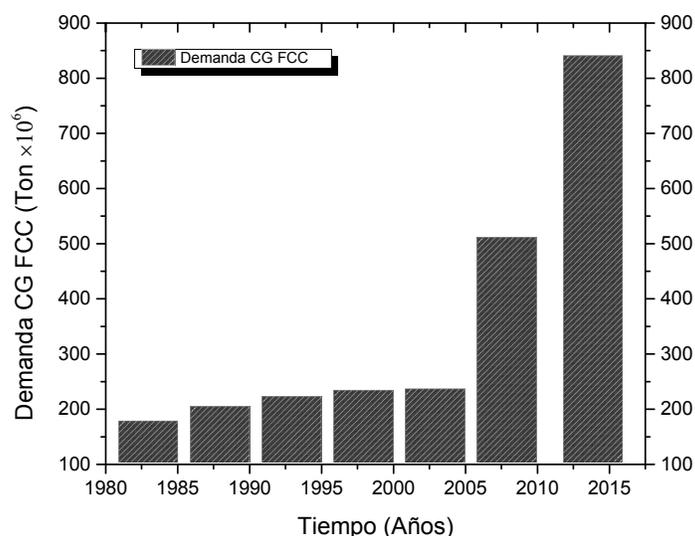


Figura 2. Demanda de catalizador FCC a través del tiempo (Letzsch, 2014).

En México, existen pocos trabajos de recuperación de V a partir de catalizadores gastados. Un trabajo reportado por Villarreal *et al.*, (1999) plantea la recuperación de Mo y V a partir de un catalizador gastado de PEMEX en forma de vanadato y molibdato de sodio, respectivamente, mediante lixiviación con soluciones acuosas de NH₃ o NaOH después del tratamiento preliminar con sulfuro de carbonilo (CS₂) y disolventes orgánicos. Además, el uso de disolventes reciclados permite la recuperación de S y evita la contaminación de la atmosfera por cantidad considerables de SO₂. Mediante el uso de estos agentes, se obtienen rendimientos de 88 a 92% de lixiviado de Mo y V, respectivamente, que permite su posterior recuperación.

Asimismo, se han desarrollado una serie de procesos y tecnologías para el reciclaje de V a partir de CG provenientes de distintos procesos. En la Tabla 4 se enlistan los estudios al respecto. El mayor porcentaje de Vanadio extraído fue de 92.09 % a partir de un catalizador gastado de HDS con un contenido de 847 ppm de V.

Tabla 2. Estudios reportados de recuperación de V a partir de catalizadores gastados.

| Fuente | Contenido de V (%) | Extracción (%) | Referencia |
|--|--|----------------|----------------------------------|
| Catalizador HDS | 15 | 81.8 | Biswas <i>et al.</i> , (1985) |
| Catalizador gastado de petróleo | 27.28 (V ₂ O ₅) | 90 | Villareal <i>et al.</i> , (1999) |
| Catalizador gastado | 0.42 | 90.1 | Chen <i>et al.</i> , (2006) |
| Catalizador gastado de petróleo | 9 | 80 | Mishra <i>et al.</i> , (2010) |
| Catalizador HDS | 847 ppm | 92.09 | Zhang <i>et al.</i> , (1996) |
| Catalizador gastado de hidrotreatmento | 4.6 | - | Darren <i>et al.</i> , (2001) |
| Catalizador gastado (Ácido sulfúrico) | 5.5 (V ₂ O ₅) | 70 | Korfhan <i>et al.</i> , (2001) |
| Catalizador gastado (FCC) | 0.39 | 38 | Khin <i>et al.</i> , (2005) |

En este trabajo se han clasificado los métodos de recuperación de V en tradicionales y novedosos. A continuación, se presenta la descripción detallada de cada uno de estos procesos en el tratamiento de los residuos anteriormente mencionados.

1.2 Métodos tradicionales de recuperación de V

Los métodos comúnmente utilizados para la recuperación de V involucran etapas hidrometalúrgicas como lixiviación ácida y alcalina, intercambio iónico y métodos sinérgicos. A continuación, se describen cada uno de estos métodos.

1.2.1 Métodos hidrometalúrgicos

La hidrometalurgia son procesos que implican soluciones acuosas utilizadas para la extracción y recuperación de metales a partir de minerales y residuos. La lixiviación es una operación unitaria de transferencia de masa basada en la extracción sólido-líquido

donde se lleva a cabo la disolución del V de una muestra sólida en un disolvente líquido selectivo (Costa, 1991).

1.2.1.1 Lixiviación ácida

La lixiviación ácida se utiliza en la recuperación completa de todos los metales del catalizador gastado de hidrodesulfuración (HDS) ya que los metales se disuelven en un solo paso (Zeng *et al.*, 2009).

Los medios ácidos comúnmente utilizados en las lixivaciones son el ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO_3) y algunos ácidos orgánicos como el oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) y cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Rastas *et al.*, 1983; Lee *et al.*, 1992). De los antecedentes que corresponden propiamente a la lixiviación a partir de soluciones de ácido sulfúrico, se encuentra la patente estadounidense (propiedad de Gerhard EWK Steenken) No.4087510, en la cual describen un procedimiento para la extracción y recuperación de V, Mo, así como Co y/o Ni, a partir de un catalizador gastado del proceso HDS.

En la lixiviación con ácido cítrico, el catalizador gastado (CG) primero se trata con tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) caliente para eliminar el aceite residual; después, se da un tratamiento con hexano (C_6H_{14}) y se seca a vacío.

Por último, se utiliza una solución de ácido diluida para extraer el V (Lee *et al.*, 1992). Cabe señalar que cuando se utiliza ácido oxálico la lixiviación de V no es tan selectiva (Zeng *et al.*, 2009). La principal desventaja del uso de agentes complejantes como $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ en la lixiviación de V es el alto costo de capital para la instalación de equipos prohíben la industrialización ya que dicho proceso implica el uso de oxígeno líquido (Zeng *et al.*, 2009).

1.2.1.2 Lixiviación alcalina

En la lixiviación alcalina existen tres rutas principales, proceso tostado-lixivación alcalina, la lixivación alcalina directa por lo general bajo presión y lixivación alcalina / aluminato de sodio (NaAlO_2) (Yasuhara, 1982; Jong y Siemens, 1985; Grzechowiak *et al.*, 1987;

Wiewiorowsk *et al.*, 1987; Crnojevich *et al.*, 1990). El proceso tostado-lixiviación alcalina se ha utilizado para tratar catalizadores de hasta 15 % de V.

La desventaja de este método es la dificultad de separar las fases sólido-líquido y la complejidad para recuperar metales preciosos. Existen trabajos que utilizan lixiviación caustica a presión atmosférica, bajo presión y sin presión con baja recuperación de V que demandan una gran cantidad de reactivos y una etapa de recuperación de metales valiosos complicada. Por último, la lixiviación alcalina NaOH/NaAlO₂ se ha aplicado a un catalizador que contiene 7% de V (Wiewiorowsk *et al.*, 1987).

1.2.1.3 Lixiviación acida-alcalina

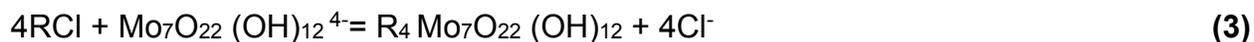
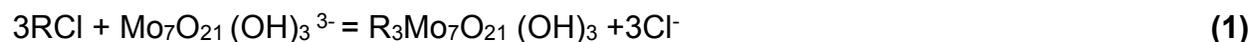
Los métodos sinérgicos consisten en la combinación de diferentes operaciones como la lixiviación ácida y alcalina. En el caso de residuos como la escoria de acero se le da un tratamiento que consiste en una lixiviación ácida seguida de una neutralización con NaOH y se utiliza generalmente con la escoria con bajo contenido en V (Lozano y Godinea, 2003; Ji *et al.*, 2007). El V presente en la escoria puede estar presente como iones de VO₂⁺ y VO²⁺ mediante soluciones ácidas como ácido nítrico o sulfúrico como agentes lixiviantes. La siguiente etapa involucra la neutralización con NaOH de los iones VO₂⁺ y VO²⁺ que son convertidos a vanadato de sodio. Después de la eliminación de sílice de la solución, el metavanadato de amonio es precipitado a partir de la adición de amoniaco.

De manera general, la principal ventaja de los procesos hidrometalúrgicos es el tiempo de proceso corto y sus desventajas son; requieren una gran cantidad de ácido y bases, alto consumo energético, una alta concentración de los elementos en los minerales (Asghari *et al.*, 2013).

1.2.2 Intercambio iónico

Otro método utilizado para la extracción de V es el *intercambio iónico* con resinas de intercambio como Diphonix, AG1-X8, Amberlita IRA 94S, D418, DDAS, CUW, CW-2 y D296 (Hong y Seun, 2013; Henry *et al.*, 1997; Zeng *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2009 y). Hong y Seun, (2013) lograron separar V de Mo para su posterior estudio en muestras de catalizador gastado HDS debido a que estos metales presentan características similares y son difíciles de separar mediante lixiviación. Para este sistema de estudio se implementaron experimentos en un sistema por lotes y de columnas de vidrio a partir de soluciones preparadas de Mo y V con la finalidad de establecer las

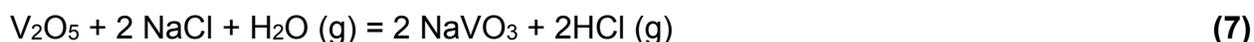
condiciones óptimas de operación. Los experimentos en columnas verificaron la separación completa de V de Mo (Porcentaje de recuperación no reportado por autores). Las reacciones de adsorción de Mo y V por AG1-X8 se representa en las siguientes ecuaciones:



1.2.3 Quemado-Lixiviado

Los métodos tradicionales de recuperación de V y Ni a partir de cenizas volantes de gasoil consisten en quemar y concentrar las cenizas para elevar el contenido de V y Ni. El concentrado, junto con la escoria de petróleo, se tratan en un proceso quemado-lixiviado de carbonato de sodio. Posteriormente, se añaden sales de amonio al filtrado a pH 8-9 para precipitar y recuperar el metavanadato de amonio (Zeng *et al.*, 2009). Actualmente, los métodos de recuperación de V involucran muchas etapas en el tratamiento del CG, así como en el desarrollo y etapa final. En estas etapas se utilizan una cantidad significativa de reactivos y equipos que demandan un alto consumo energético y que al final esto se traduce en un costo elevado, además de la generación de efluentes clasificados como peligrosos (Asghari *et al.*, 2013) de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005.

En este proceso, la calcinación de los catalizadores usados en el aire para eliminar el carbono y el aceite y la oxidación de sulfuros metálicos a sus óxidos se llevaron a cabo. Los óxidos se convierten después en sales solubles por tostación de vapor de cloruro de sodio agua seca (Biswas *et al.*, 1985). El proceso puede incluir las siguientes reacciones:



1.2.3 Fijación química.

Este método consiste en el encapsulamiento de contaminantes presentes en los catalizadores gastados para la fabricación de materiales para la construcción como ladrillos y block. Este método ha sido utilizado por Sun *et al.*, (1998) para la disposición de metales como Ni y V en proporciones de 0.35 y 0.32% respectivamente.

La ventaja de este método es su bajo costo pero su principal desventaja es el no aprovechamiento de los valores metálicos presentes en las muestras de catalizador gastado.

Con la finalidad de desarrollar procesos amigables con el medio ambiente se buscan aplicar nuevos métodos de recuperación de V que requieran la menor cantidad de energía y reduzcan los costos de implementación como los siguientes métodos:

1.3 Métodos novedosos para la recuperación de V

En los métodos novedosos para la recuperación de V se encuentra la biolixiviación y el electro-reducción. El primer método involucra la interacción de metales con microorganismos mientras, que el segundo se utiliza la electricidad como medio principal para la extracción del metal. A continuación, se describen los fundamentos de cada proceso.

1.3.1 Biolixiviación

La tecnología de la lixiviación microbiana se ha utilizado a escala industrial para la recuperación de Cu, U y Zn a partir de minerales de baja ley y de minerales de bajo grado (Brombacher *et al.*, 1997). En este proceso la capacidad de los microorganismos para movilizar y lixiviar metales a partir de materiales sólidos se basa en tres principios básicos, a) la transformación de ácidos orgánicos e inorgánicos (protones), b) las reacciones de oxidación y reducción y, c) la excreción de agentes complejantes.

Los tres grupos de microorganismos que comúnmente se utilizan para estos procesos son la bacterias autotróficas, bacterias heterotróficas y hongos. El uso de la bacteria autótrofa *Thiobacillus* es ventajoso porque no necesita ninguna fuente de carbono orgánico para su crecimiento. Por otro lado, las bacterias y los hongos heterótrofos se pueden utilizar con pHs más altos (Schinner y Burgstaller, 1989). Las bacterias más eficaces y comunes para la solubilización de metales pertenecen al género *Bacillus* de la que los quimiolitioautótrofos *Thiobacillus ferroxidans* y *T. thiooxidans* se han utilizado

a nivel industrial. Además, los géneros *Aspergillus* y *Penicillium* son los hongos más estudiados en los estudios de lixiviación (Khin et al., 2005)

Esta técnica es vista como una alternativa a todos los métodos de lixiviación para recuperar Au, Pb y Cr y puede aplicarse para minerales de baja ley o de minerales de bajo grado con el fin de evitar altos costos e impactos ambiental negativos de los métodos convencionales (Mishra et al., 2007).

En el caso de la recuperación de V Khin et al., (2005) reportaron el 38% de recuperación de este metal en CG procedente del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) mediante el uso del hongo *Aspergillus niger*. Los resultados de los autores obtenidos en el proceso de biolixiviación sugieren que el mecanismo no es simplemente un ataque químico directo sobre el catalizador sino que el hongo participa en el proceso de lixiviación.

La ventaja de la biolixiviación es el bajo costo de implementación, condiciones de funcionamiento a presión ambiente y a temperaturas no excesivas cercanas al ambiente además pueden ser aplicable a materiales altamente contaminados (Asghari et al., 2013). La desventajas con respecto a los métodos tradicionales de recuperación de V es la duración de los experimentos y dependencia de varias condiciones atmosféricas(Asghari et al., 2013).

1.3.2 Electrodeposición

El proceso utilizado para la recuperación de metales provenientes de baños de lixiviación es el depósito electroquímico (electrodeposición). La electrodeposición consiste en la formación de un recubrimiento sobre un material de base denominado sustrato en donde se produce a través de reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito soporte (Lavacchi, 2013).

En México se han implementado la recuperación de metales como de Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Mn y tierras raras a partir de minerales donde son originarios y fuentes reciclables como son baterías secundarias, computadoras, teléfonos celulares, tarjetas electrónicas, acumuladores y jales mineros mediante procesos de electrodeposición e

hidrometalúrgicos (Reyes *et al.*, 2002; 2004; Poisot *et al.*, 2008; 2012; Alonso *et al.*, 2007; 2008).

La ventaja de los procesos es que se pueden trabajar a mucha menor escala y por tanto reducir los costos de implementación; además, puede ser aplicable a la extracción a no solo un metal sino a otros metales que sean susceptibles a recuperación. En cambio, las desventajas que presentan la recuperación de metales preciosos es la baja concentración de estos en los minerales y residuos, además de la presencia de otros metales en el producto final. Por lo tanto, es indispensable elegir adecuadamente las condiciones del proceso para eliminar la interferencia de otros metales (Lapidus *et al.*, 2016).

La deposición de metales mediante un proceso electroquímico involucra una serie de aspectos fundamentales que considera lo siguiente (Walsh, 1999):

- Establecer las condiciones energéticas de potencial de electrodo a utilizar para garantizar una eficiente transformación de la especie o especies de interés; además, de los mecanismos de transferencia de carga-masa para determinar la cinética de la reacción principal.
- Estudiar cómo se comporta el tipo de material y geometría del sustrato.
- La influencia de la composición química de la solución del baño, tomando los iones de interés, así como la presencia de iones interferentes.
- La reacción en el contra electrodo, la densidad de corriente necesaria para la operación y la geometría de la celda, régimen de flujo, fenómenos de transporte (fluidos, masa y calor).

La recuperación V a partir de catalizadores gastados se ha realizado principalmente mediante procesos hidrometalúrgicos, pero actualmente no se ha implementado la electrodeposición posiblemente a la multiplicidad de estados de oxidación. Además de no formar parte de los denominados metales preciosos. De acuerdo a la literatura representan un área de oportunidad para aplicar procesos de electrodeposición (Villareal *et al.*, 1999).

Considerando los precedentes mencionados surge la necesidad de estudiar el comportamiento electroquímico del V para identificar las diferentes señales de este metal y a partir de esto determinar el estado de oxidación conveniente para recuperar.

Los procesos electroquímicos requieren el conocimiento de cuatro variables de importancia: potencial, corriente, concentración y tiempo. Es por ello que fue necesario

realizar una revisión bibliográfica de los estudios previos de caracterización electroquímica de soluciones preparadas de V. A partir de esta revisión, se determinaron los materiales a utilizar, así como las mejores condiciones a trabajar en el desarrollo experimental.

1.4 Estudios de caracterización electroquímica de soluciones de Vanadio

Los estudios iniciales de V reportan señales polarográficas con distintas concentraciones de especie electroactivas y electrolito soporte (*Lingane, 1945*). Con el desarrollo de la tecnología en las baterías de flujo redox de V (VRB) surgieron nuevos trabajos de caracterización electroquímica con la finalidad de conocer a detalle los procesos y las condiciones que favorecen este sistema de estudio. Es por ello que varios autores manifestaron el interés por los pares redox de este metal.

La reducción de 1 mM V^{5+} se reportó por Miller *et al.*, (1963) sobre un electrodo de grafito pirólitico en una mezcla de 1 M H_2SO_4 y 1M H_3PO_4 (Figura 3)

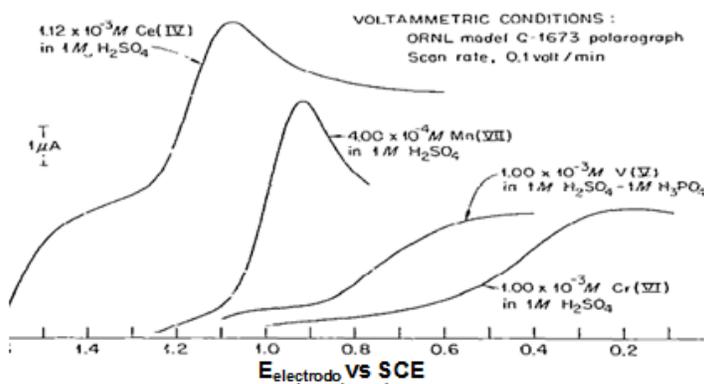


Figura 3. Curvas voltamperogramas típicas con el electrodo de carbono pirólitico (Miller *et al.*, 1963).

Elouadseri et al., (1985) determinaron la señal de reducción de V^{5+} en un potencial 0.68 V vs SCE en un electrodo de pasta de carbón a una velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹; además, lograron percibir la reducción de V^{5+} y V^{3+} en 0.39 y -0.57 V vs SCE utilizando $NaVO_3$ y HCl 1M como electrolito soporte (Figura 4).

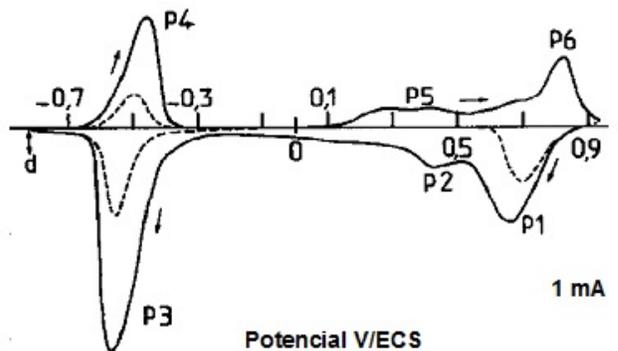


Figura 4. Voltamperograma cíclico del metavanadato de sodio NaVO_3 a 60 mVmin^{-1} (Elouadseri et al., 1985).

Posteriormente Barrado et al., (1997) encontraron las mismas señales de reducción, pero utilizando una distinta concentración de V, aglutinante y con una velocidad de barrido de 0.5 mVs^{-1} . Observaron además, que la transferencia de carga se lleva a cabo entre el electrodo y las especies disueltas, en la cual se obtiene que los sistemas $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ son sistemas rápidos y las transformaciones electroquímicas dan picos anódicos y catódicos de muy bajo desplazamiento. En cambio, el sistema $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ es lento y la reducción desplaza el potencial negativo coincidiendo con la transformación de $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Indicar los potenciales en los cuales se llevan a cabo las reducciones y oxidaciones de V (Figura 5).

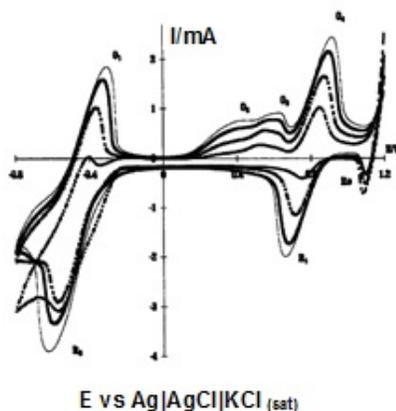


Figura 5. Voltamperograma obtenidos en 1 M HCl . Electrodo de pasta de carbono con un contenido de 101.9 mg de gráfico y $40 \mu\text{L}$ de 1 M HCl inmerso en 1 M HCl saturado con metavanadato de sodio (Barrado et al., 1997).

Por

otro

lado, Sum et al., (1985), investigaron los sistemas de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ para su uso como medias celdas en una batería redox. La figura 6 muestra los voltamperogramas cíclicos en dirección anódica del sulfato de vanadilo (VOSO_4); como especie electroactiva y como electrolito no electroactiva H_2SO_4 a una concentración fija de 2 M . Con el incremento en

la concentración de VOSO_4 desde 0.1 M hasta 2 M existe también un aumento en los valores de densidad de corriente que a su vez también es afectado por las tres diferentes velocidades de barrido utilizadas (2, 4 y 6 V min^{-1}). Los valores de reducción de V^{5+} son cercanos a 0 V vs SCE y los de oxidación están ubicados entre 1.0 y 1.5 V vs SCE.

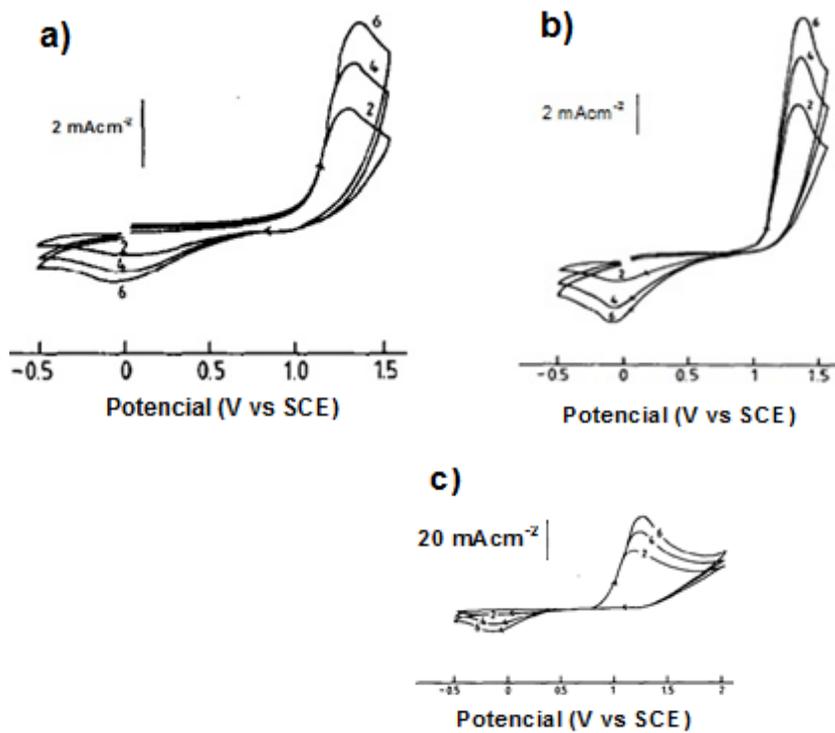


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos en el electrodo de carbón vítreo en soluciones $\text{VOSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a velocidades de barrido de 2, 4, 6 V min^{-1} : (a) 0.1 M VOSO_4 ; (b) 0.2 M VOSO_4 ; y (c) 2 M VOSO_4 . (Sun et al., 1985).

Estos mismos autores además investigaron el par redox de $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ pero ahora utilizando como electrolito soporte a tricloruro de $\text{VCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ en donde se identificaron la señal de reducción de V^{3+} en -0.8 V vs SCE para un primer ciclo de la prueba mientras que cuando se realizó un segundo ciclo la señal se desplazó 100 mV en sentido catódico. La señal de oxidación de V^{2+} también tuvo un desplazamiento en corriente y en voltaje entre el primer y según ciclo.

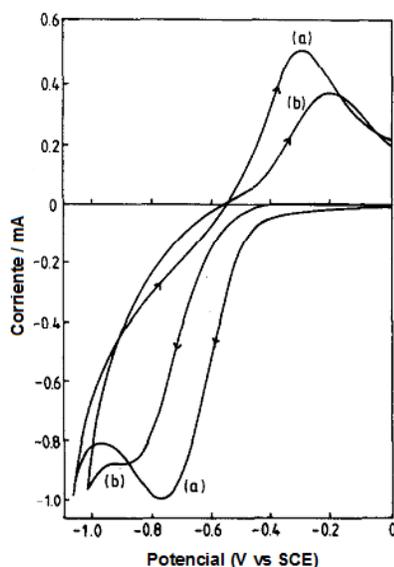


Figura 7. Efecto del tiempo en el comportamiento en el electrodo de carbón vítreo en 0.11 M VCl_3 + 1.6 M H_2SO_4 ; velocidad de barrido de $8 V min^{-1}$. (a) Primer ciclo; (b) Después del segundo ciclo con un periodo de descanso de 10 minutos (Sun et al., 1985).

Para estos sistemas se determinaron parámetros electro-cinéticos como el coeficiente de difusión (D) y la constante heterogénea de velocidad (k^o) utilizando diferentes concentraciones y valores de pH. El sistema V^{5+}/V^{4+} exhibe una irreversibilidad electroquímica con $k^o = 7.5 \times 10^{-4} cm s^{-1}$ y $D = 5.7 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ en un electrodo de carbón vítreo (área=0.07). En cambio el par V^{3+}/V^{2+} es electroquímicamente irreversible con un valor de $k^o = 1.2 \times 10^{-4} cm s^{-1}$ en pH=4 en un electrodo de carbón vítreo (área 0.07 cm^2). Estos sistemas también se trabajaron sobre electrodos de Au pero presentaron problemas debido a la formación de una capa superficial de óxido previo a la reducción de V^{5+} en un potencial de 0.9 V vs SCE (Sun et al., 1985)

De acuerdo a la literatura se tiene conocimiento que los electrodos de Au y Pt son dos materiales que presentan dificultades en las señales de reducción de V^{5+} (Sun et al., 1985).

Es por ello que se ha optado por trabajar con materiales a base de carbón porque presentan varias ventajas como un rango amplio de operación y costo razonable. Además, se disminuye la formación de hidrógeno al mínimo y mantienen la evolución de oxígeno tanto en el ánodo como en el cátodo.

Otro aspecto importante a considerar es el electrolito soporte para llevar a cabo el estudio electroquímico. Varios autores han estudiado los diferentes pares redox de V en medios como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), tiosulfato ($S_2O_3^-$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido poli acrílico $(C_3H_4O_2)_n$, ácido metasulfónico (CH_3SO_3H), Hexametáfosfato sódico (SHMP), sulfato de potasio (K_2SO_4) o urea (CH_4N_2O) además de aditivos orgánicos (Choi *et al.*, 2017) pero el medio que mayor estabilidad le proporciona a las especies de V es el H_2SO_4 . Es por ello que este medio se seleccionará para llevar a cabo la experimentación.

En la figura 8 a y b se muestra el comportamiento de un electrodo de pluma de carbono en una solución de $VOSO_4 + H_2SO_4$ a una velocidad fija de 20 mVs^{-1} , seleccionada de un estudio previo por este autor (Gencten *et al.*, 2016). La figura 8 a muestra un voltamperograma cíclico con una concentración de 5 M de H_2SO_4 , se observa un desplazamiento en las señales de reducción y oxidación de V con el aumento de la velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} , provocado por el incremento en la corriente capacitiva.

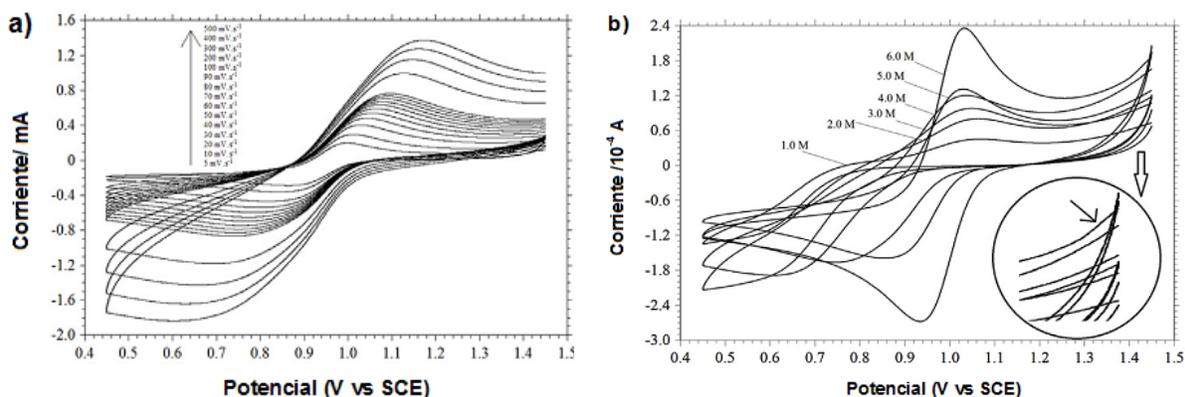


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos : a) Comportamiento del electrodo PGE en electrolitos que consisten de 0.2 M V(V) y 5 M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido y b) comportamiento del electrodo PGE en electrolitos que consisten de 0.2 M V(V) y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico a la velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} (Gencten *et al.*, 2016).

La figura 9 muestra dos voltamperogramas cíclicos trabajados en una ventana de potencial de -0.8 V a 1.6 V mezclando 1 M V^{4+} y V^{3+} (es importante recordar que esta es la mezcla utilizada para cargar el electrolito en las baterías de flujo redox de V). Los electrolitos soportes utilizados en estos estudios son base sulfatos y cloruros con el propósito de estudiar la influencia de estos. En la figura se observa claramente que

existe un cambio en los valores de potencial y corriente al cambiar de electrolito soporte, esto se debe, al cambio de esfera de solvatación que sufren los electrolitos con diferentes tamaños iones.

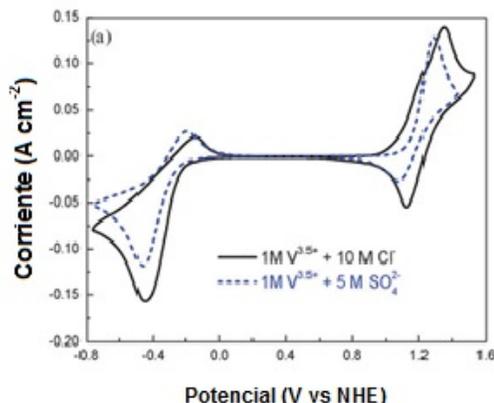


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos en soluciones de 1 M $V^{3.5+}$ (50% V^{3+} + 50% V^{4+}) sobre un electrodo de carbón vítreo con una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} (Kim et al., 2011).

La figura 10 a, b, c y d muestra los diferentes voltamperogramas utilizando electrolitos orgánicos como lo son manitol, fructosa, glucosa y D-sorbitol con una composición base de $1.8 \text{ VOSO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre un electrodo de grafito. En este estudio Li et al., 2011 llegaron a la conclusión que el aditivo que mejora la actividad electroquímica del electrolito es el D-sorbitol y esto se atribuye a la facilidad de absorción de los iones de V sobre la superficie del electrodo debido al aumento de grupos hidroxilo activos.

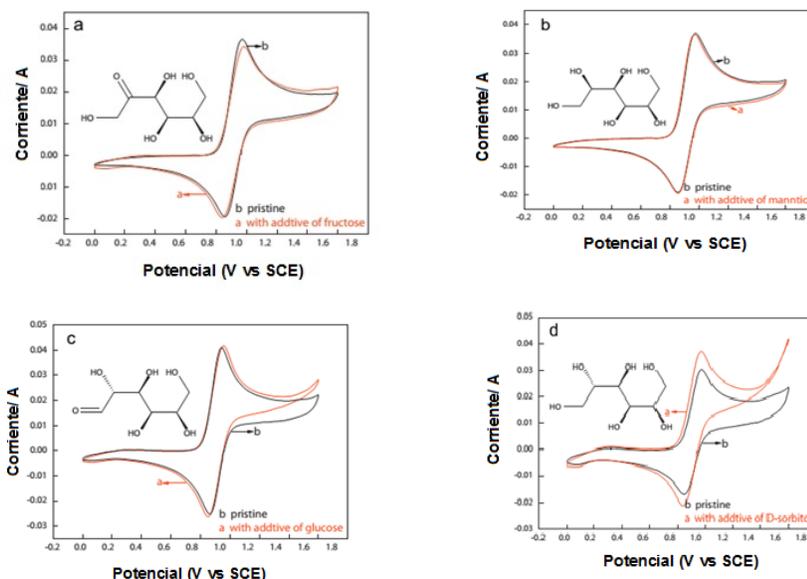


Figura 10. Voltamperograma cíclicos del electrolito ($1.8 \text{ VOSO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) con varios aditivos (1% peso) en un electrodo de grafito (velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}). (a) Fructuosa; (b) manitol; (c) glucosa; (d) D-sorbitol (Li et al., 2011).

Un aspecto importante que han evaluado varios autores es el comportamiento electroquímico de $\text{VOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ en un rango de velocidades de barrido. La figura 11 a, b, c y d muestran el efecto de esa variable electro-cinética estudiado por Wang et al., 2016 aplicando diferentes potenciales anódicos a electrodos de grafito modificados.

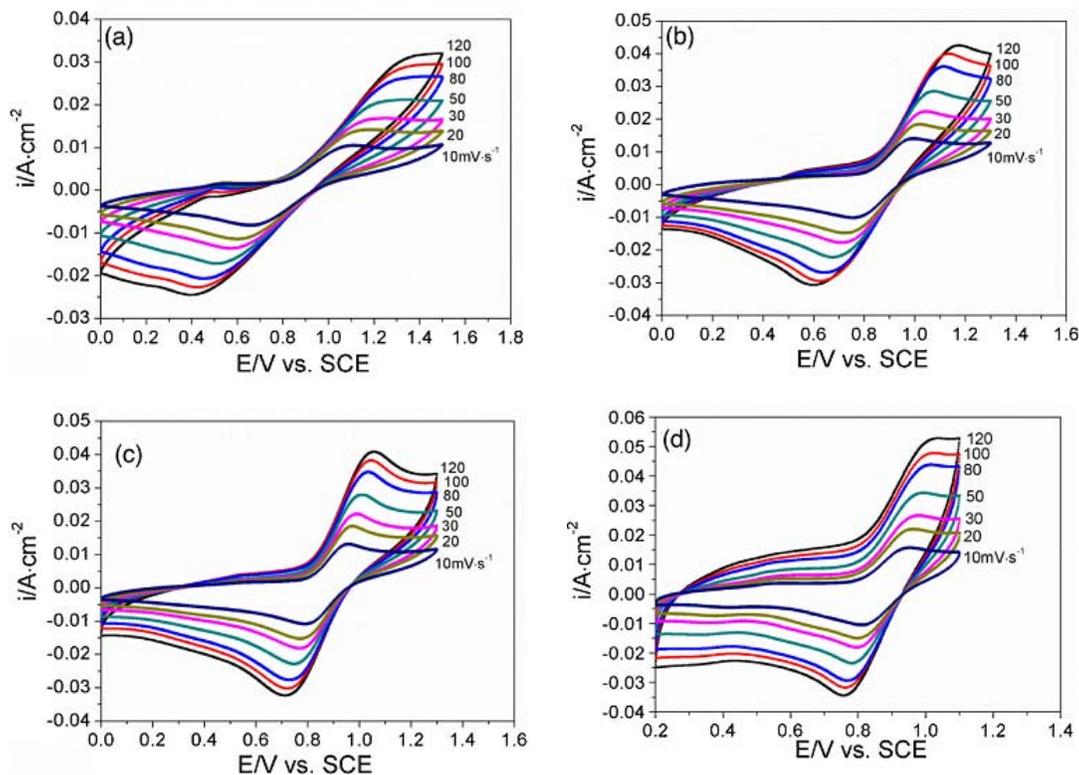


Figura 11. Voltamperogramas a 25°C en solución de 0.1 M $\text{VOSO}_4 + 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en electrodos de grafito modificados bajo varios potenciales anódicos: (a) 1.5 V; (b) 1.7 V; (c) 1.8 V; (d) 1.9 V (Wang et al., 2016).

Un tema de investigación reciente para el desarrollo de las VRB es el entendimiento de los pasos del mecanismo de reacción de los pares redox. Es por ello que Gattrell, (2004) propuso un mecanismo químico-electroquímico-químico (CEC) de múltiples etapas en sobrepotenciales bajos para la reacción redox de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ en soluciones ácidas de ácido sulfúrico y perclórico variando el pH y las concentraciones de V. Además, se observó que este mecanismo cambia a uno electroquímico-químico-químico cuando se aplican sobrepotenciales altos (Figura 12).

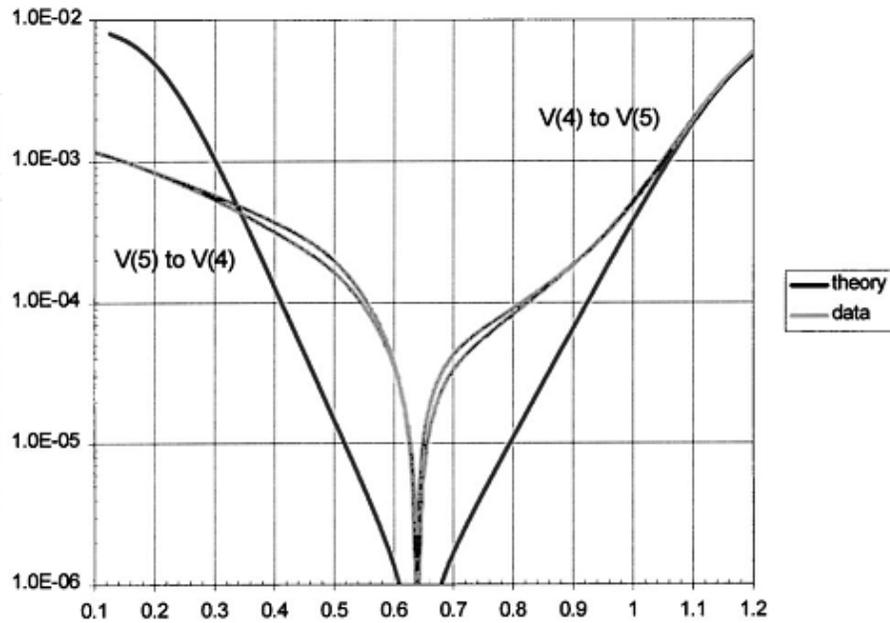


Figura 12. Curva de polarización para el electrodo de grafito. Velocidad de barrido 0.1 mVs^{-1} 20°C , 4000 rpm , aproximadamente 90 mM VO_2^{2+} y 110 mM VO_2^+ , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Líneas teóricas basadas en $k_0 = 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, $E^0 = 0.785 \text{ V}$ y pendiente de Tafel para VO_2^{2+} a VO_2^+ de $138 \text{ Mv década}^{-1}$ (Gattrell et al., 2004).

El mecanismo estudiado por Gattrell se lleva a cabo mediante el siguiente esquema:

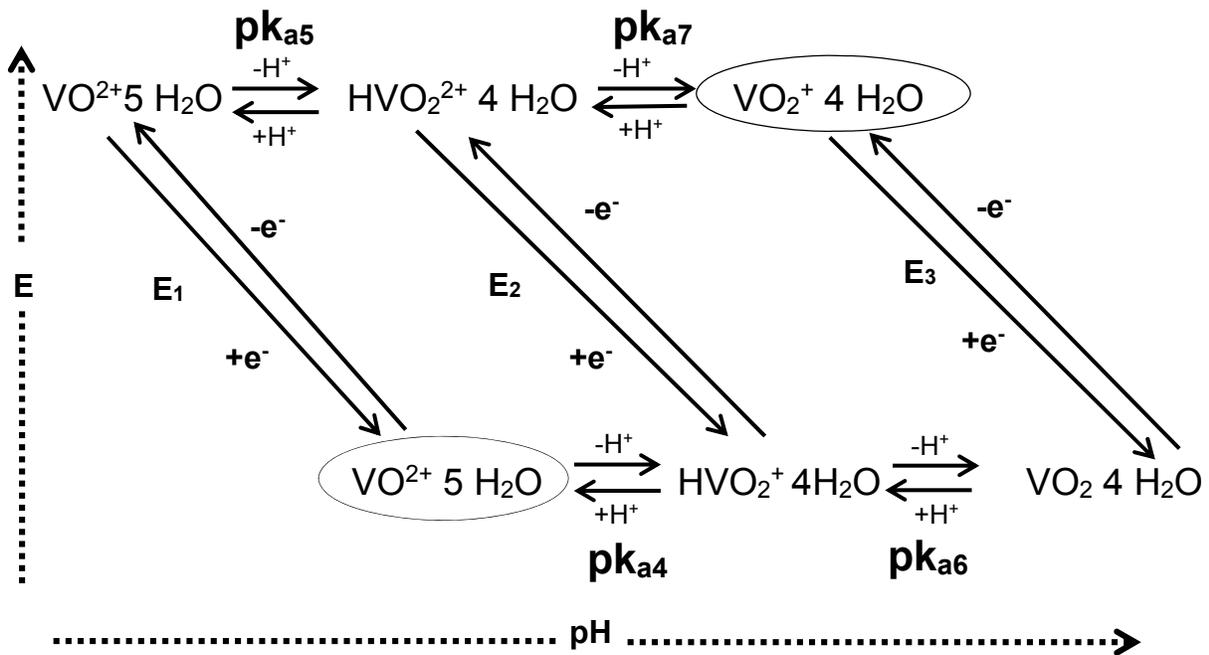


Figura 13. Esquema de las posibles reacciones entre VO_2^{2+} y VO_2^+ (Gattrell et al., 2004)



$$i = FD^{1/2}[A](K_f K_{eq})^{1/2} = FK_f[A](DK_{eq}/K_f)^{1/2} \quad (14)$$

$$Velocidad_{paso1,total} = 1/(1/velocidad_{paso1,etapa1} + 1/velocidad_{paso1,etapa2}) \quad (15)$$

Paso 1(ECC).-La velocidad está gobernada por

$$ECC: velocidad = [VO^{2+}]k_{1f} - [VO^{2+}]k_{1r} \quad (16)$$

$$= [VO^{2+}]K_1^0 \exp[(1 - \alpha_1)F(E - E_1^0)/RT] - \left[\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{(K_{5eq}K_{7eq})} \right] \times \exp\left[-\frac{\alpha_1 F(E - E_1^0)}{RT}\right] \quad (17)$$

Paso 2 (CEC).-Las velocidades para los pasos individuales en la ecuación 5 son:

$$CEC: Velocidad = [VO^{2+}]K_{4f}(D/[H^+])^{1/2} \quad (18)$$

$$CEC: velocidad = [HVO_2^+]K_{2f} - [HVO_2^{2+}]k_{2r} \quad (19)$$

$$= ([VO^{2+}]K_{eq}/[H^+])K_2^0 \exp[(1 - \alpha_2) \times F(E - E_2^0)/RT] - ([VO_2^+] \times$$

$$\frac{[H^+]}{K_{7eq}}) K_2^0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F(E - E_2^0)}{RT}\right] \quad (20)$$

Paso 3 (CCE).- Las velocidades para los pasos individuales en la ecuación 5 son:

$$CCE: Velocidad = [VO^{2+}]K_{4f} \left(\frac{D}{[H^+]K_{4r}}\right)^{1/2} \quad (21)$$

$$CCE: Velocidad = [HVO_2^+]K_{6f} \left(\frac{D}{[H^+]K_{6r}}\right)^{1/2} \quad (22)$$

$$= \left(\frac{[VO^{2+}]K_{4eq}}{[H^+]}\right) K_{6f} \left(\frac{D}{[H^+]K_{6f}}\right)^{1/2} \quad (23)$$

$$CCE: Velocidad = [VO_2]K_{3f} - [VO_2^+]K_{3r} \quad (24)$$

$$= \left(\frac{[VO^{2+}]K_{4eq}K_{6eq}}{[H^+]^2}\right) K_3^0 \exp\left[(1 - \alpha_3) \times \frac{F(E - E_3^0)}{RT}\right] - [VO_2^+]K_3^0 \times \exp\left[-\frac{\alpha_3 F(E - E_3^0)}{RT}\right] \quad (25)$$

Para la reacción inversa de la reducción VO₂⁺, las ecuaciones podrían ser:

Paso 1 (CCE).- Las velocidades para los pasos individuales en la ecuación 5 son:

$$CCE: Velocidad = [VO_2^+][H^+]K_{7r} \left(\frac{D}{K_{7f}}\right)^{1/2} \quad (26)$$

$$CCE: Velocidad = [HVO_2^{2+}][H^+]K_{5r} \left(\frac{D}{K_{5f}}\right)^{1/2} \quad (27)$$

$$= \left(\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{K_{7eq}}\right) k_{5r} \left(\frac{D}{K_{5f}}\right)^{1/2} \quad (28)$$

$$CCE: Velocidad = [VO^{3+}]K_{1r} - [VO^{2+}]K_{1f} \quad (29)$$

$$= \left[\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{(K_{5eq}K_{7eq})}\right] K_1^0 \times \exp\left[-\frac{\alpha_1 F(E-E_1^0)}{RT}\right] - [VO^{2+}]K_1^0 \times \exp\left[\frac{(1-\alpha_1)F(E-E_1^0)}{RT}\right] \quad (30)$$

Paso 2 (CEC).- Las velocidades para los pasos individuales en la ecuación 5:

$$CEC: Velocidad = [VO_2^+][H^+]K_{7r} (D/K_{7f})^{1/2} \quad (31)$$

$$CEC: Velocidad = [HVO_2^+]K_{2r} - [HVO_2^+]K_{2f} \quad (32)$$

$$= ([VO_2^+][H^+]/K_{7eq})K_2^0 \exp[-\alpha_2 F(E - E_2^0)/RT] - \left(\frac{[VO_2^+]K_{4eq}}{[H^+]}\right) K_2^0 \exp\left[(1 - \alpha_2) \times \frac{F(E-E_2^0)}{RT}\right] \quad (33)$$

Paso 3 (ECC).- La velocidad está gobernada por:

$$ECC: Velocidad = [VO_2^+]K_{3r} - [VO_2]K_{3f} \quad (34)$$

$$= [VO_2^+]K_3^0 \exp(-\alpha_3 F(E - E_3^0)/RT) - ([VO_2^+]K_{4eq}K_{6eq}/[H^+]^2)K_3^0 \times \exp[(1 - \alpha_3)F(E - E_3^0)/RT] \quad (35)$$

*Las letras marcadas con negritas son el paso dominante de la reacción.

$$nFE_{overall}^0 = nFE_1^0 - RT \ln(K_{5eq}K_{7eq}) \quad (36)$$

$$nFE_{overall}^0 = nFE_2^0 - RT \ln(K_{4eq}K_{7eq}) \quad (37)$$

$$nFE_{overall}^0 = nFE_3^0 - RT \ln(K_{4eq}K_{6eq}) \quad (38)$$

El mecanismo de las reacciones redox entre el ion vanadil y vanádico se desarrolló mediante un modelo basándose en las diferentes etapas posibles de la reacción global como se muestra en la figura 13. El modelo podría utilizarse para ajustar los datos observados en un rango de pH, concentraciones y relaciones de especies.

Las ecuaciones de la 13-38 muestran los pasos que siguen el mecanismo del par de V⁵⁺/V⁴⁺ estudiados por *Gattrell et al., 2004* así como los pasos determinantes en cada reacción.

1.5 Análisis termodinámico para la reducción de metales

Para analizar el comportamiento de especies metálicas en solución es necesario desarrollar diagramas de zona de predominio de especies (DZP), tipo Pourbaix (DTP) y fracción de especies con la finalidad de establecer una base sólida en el sistema experimental.

Los diagramas de distribución de especies permiten conocer qué forma del metal predomina según el pH del medio en que se encuentra. De esta manera, se puede saber a partir a que valor de pH el metal comenzará a precipitar. Estos diagramas son una representación de las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso en función del pH para cada uno de los estados de oxidación de las especies.

Estos diagramas pueden ser útiles para la construcción posterior de los diagramas de Pourbaix (diagramas de potencial-pH) .

El diagrama de Pourbaix muestra las especies termodinámicamente estables de los estados de oxidación de un elemento, respecto al pH y potencial de media celda. Este diagrama se construye en base a líneas horizontales, verticales y diagonales. Las líneas horizontales corresponden a las reacciones que no dependen del pH. Las líneas verticales corresponden a reacciones que dependen del pH. Las líneas inclinadas se relacionan con reacciones en las cuales hay un intercambio de electrones y cambio de pH. El conocimiento del sistema de estudio no solo involucra el análisis termodinámico de las especies de interés en un medio acuoso sino también el conocimiento de las reacciones electroquímicas que describen el paso de un estado de oxidación a otro (Alonso, 2007).

1.6 Reacciones electroquímicas

En una reacción electroquímica, la reducción ocurre en un electrodo y la oxidación ocurre en otro a diferencia de una reacción química en donde estos procesos ocurren en un mismo lugar. Así mismo, una reacción electroquímica siempre será heterogénea porque ocurre en la interface entre el electrolito y electrodo (Newman, 2004). Además, la transferencia de electrones a través de un medio se da vía un electrón y la velocidad es el paso determinante de esa reacción.

En base a estas implicaciones, la complejidad de las reacciones electroquímicas de V radica en la cantidad de estados de oxidación de este metal y la variedad de formas

geométricas y asociación (isopolivanadatos) en que pueden existir tales estados en un medio acuoso, en función del pH y los iones específicos en que realmente existe en solución

El V^{4+} es el estado de oxidación más estable bajo muchas condiciones que promueven la formación de complejos (por ejemplo, en concentraciones moderadas de ácido fosfórico). El V^{2+} es fácilmente oxidado con el aire y es el estado de oxidación menos estable de V puede ser complejado mediante agentes como citrato y EDTA. El V^{3+} es lentamente oxidado por oxígeno atmosférico. V^{5+} es un agente oxidante suave bajo muchas condiciones, pero es capaz de oxidar al ion cloruro a cloro en soluciones moderadas de HCl (Bard, 1985).

De los estudios reportados se conocen los potenciales estándar de los diferentes estados de oxidación de este metal. En la tabla 8 se muestran las de los diferentes pares redox de V, así como las reacciones y potencial estándar con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Tabla 3. Potenciales estándar de los diferentes estados de oxidación de V.

| Par redox | Reacción | Potencial estándar E^0 vs ENH (V) | Referencia |
|-----------------|---|--|---------------------------|
| V^{5+}/V^{4+} | $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O(l)$ | 1.00 | Corel y Yost, 1933 |
| V^{4+}/V^{3+} | $VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow V^{3+} + H_2O(l)$ | 0.337 | Jones y Colvin, 1944 |
| V^{3+}/V^{2+} | $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$ | -0.255 | Jones y Colvin, 1944 |
| V^{2+}/V^0 | $V^{2+} + 2e^- \rightarrow V(c)$ | -1.13 | Hill <i>et al.</i> , 1971 |

En base a la anterior revisión bibliográfica se establecen la justificación, hipótesis, objetivo general y específico y metodología del proyecto de investigación.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente los métodos empleados para la recuperación V de CG FCC no son totalmente selectivos, en la lixiviación ácida el V se disuelven en un solo paso junto con los demás metales, mientras que en la lixiviación alcalina, resulta bastante complejo de separar las fases sólido-líquido. Además que ambos métodos involucran etapas posteriores como calcinación y tostación (Zeng *et al.*, 2009; Wiewiorowsk *et al.*, 1987). En cambio, la recuperación de V mediante intercambio iónico resulta un método atractivo para la separación de V de Mo pero no para catalizadores gastados FCC ya que estos residuos no contienen Mo sino otros metales como Ni y Ti (Hong y Seun, 2013). Otro método, quizás novedoso es la biolixiviación utilizando microorganismos, pero los trabajos reportados indican una baja recuperación de V, además que son procesos demasiados lentos por la duración de los experimentos (Khin *et al.*, 2005). La solución más común que han empleado las empresas petroleras para la disposición CG FCC consiste en encapsular el residuo en el proceso de elaboración de cemento. Es un método sencillo pero que no aprovecha los valores metálicos presentes en CG FCC y que no son considerados como valiosos por ser pequeñas cantidades (Sun *et al.*, 1998). Por otro lado, los procesos electroquímicos en la industria minero-metalúrgica responden únicamente a la refinación de metales. Sin embargo la electroquímica tiene más que ofrecer dentro de los procesos de separación, obtención, refinación y tratamiento de efluentes. Estos procesos aplicados en la hidrometalurgia han representado muy ventajoso para recuperar Ag y Au en su estado más valioso (sin impurezas), fácil manipulación de soluciones líquidas además que no requieren la adición de reactivos adicionales para la reducción de metales (Reyes-Cruz, 2002)

Considerando que mediante electro-reducción se han recuperado metales valiosos de efluentes y de residuos sólidos, surge la necesidad de desarrollar este concepto aplicado a la recuperación de V de un CG FCC, ya que este metal tiene un costo elevado en el mercado además que su aplicación en diferentes industrias continua en incremento y con la incesante explotación de recursos naturales es importante plantearse nuevas alternativas de recuperación (Letzsch, 2014; Lide, 2008; Imtiaz, 2015).

La complejidad de la química del V se debe a la multiplicidad de estados de valencia (5+,4+,3+,2+) , es por ello que se complica la tarea de recuperar este elemento mediante electro-reducción. Además, las respuestas electroquímicas en las distintas técnicas se ven influenciadas por cada uno de los estados de oxidación y se manifiesta en diferentes formas. Mientras que la mayoría de los estudios de caracterización de V están enfocados a la batería de flujo redox de V y a la química de coordinación (*Galloni et. al., 2015; Skyllas, 1985; 2016*).

Mediante la estimación de parámetros electro-cinéticos se podrá determinar un estado de oxidación que permita plantear las condiciones para su posible recuperación. También se podrá establecer las etapas limitantes del proceso electroquímico de recuperación. Por lo tanto, es importante desarrollar un estudio del comportamiento electroquímico mediante el uso de soluciones preparadas en un medio ácido con la finalidad de conocer la formación de especies a una temperatura y pH determinado y concentraciones fijadas a partir de la caracterización de una muestra de catalizador gastado.

HIPÓTESIS:

Si se conocen los estados de oxidación del V, mediante un estudio electroquímico y termodinámico, entonces se determinarán las condiciones a nivel laboratorio que se deben implementar para plantear la posible recuperación de V en soluciones acuosas.

OBJETIVO GENERAL

Determinar a nivel laboratorio las condiciones de la posible recuperación de V presente en un catalizador gastado mediante el estudio del comportamiento electroquímico del V en un medio ácido a diferentes concentraciones de la especie electroactiva y electrolito soporte.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la cantidad de V recuperable de una muestra de catalizador gastado proveniente de la Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime ubicada en Salina Cruz, Oaxaca, mediante su caracterización fisicoquímica.
- Determinar, mediante el estudio de la especiación termodinámica en función de los iones metálicos de V presentes en la solución preparada de ácido sulfúrico, las condiciones experimentales que permitan la posible recuperación de V.
- Identificar las diferentes respuestas electroquímicas de las especies de V en un medio ácido para establecer las condiciones de su posible recuperación.

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

Debido a la dificultad en la extrapolación de resultados y predicción del comportamiento electroquímico de V para condiciones fijadas en base a una posterior etapa de recuperar surge la necesidad de estudiar en principio las señales electroquímicas de V y, en base a la determinación de parámetros electro-cinéticos, delimitar el sistema de estudio a un estado conveniente a una aplicación futura de recuperación de V.

La metodología experimental se dividió en tres etapas: 1) caracterización de muestras de catalizador gastado FCC, 2) estudio termodinámico de soluciones de preparadas de V y, 3) estudio electroquímico experimental de soluciones de V. Para la primera etapa se obtuvieron muestras de un catalizador gastado procedente de una refinería de petróleo. Una vez que se determinó el contenido en promedio de V en el catalizador gastado se fijaron las condiciones para realizar el estudio termodinámico utilizando el software computacional MEDUSA. Posteriormente se realizó el estudio electroquímico implementando las siguientes técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica y lineal, cronoamperometría de pulso simple, electrodo de disco rotatorio e impedancia electroquímica. A continuación, se describe cada una de las etapas en las que se dividió este trabajo. En la figura 4 se presenta un diagrama de flujo de la metodología experimental.

2.1 Caracterización de muestras de catalizador FCC

Las muestras de catalizador gastado FCC provienen de la planta de desintegración catalítica No.2 de la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime de Salina Cruz Oaxaca. Las muestras se adquirieron en los meses de Marzo, Abril y Diciembre del 2015 y se clasificaron como CG1, CG2 y CG3.

Para determinar la composición química, las muestras fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La determinación de las fases cristalinas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

El análisis elemental se realizó mediante un detector EDX de la marca Bruker modelo X Flash 6110. El análisis de la composición mineralógica se realizó en un difractómetro de Rayos X, marca *Bruker D8, Advance* (geometría Bragg Brentano), con configuración de

20. El espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente que se utilizó para el análisis de composición es un ICP-OES DV de la marca Perkin Elmer.

2.2. Estudio termodinámico

El estudio electroquímico de las soluciones de V se realizó mediante los diagramas de predominio de especies (DZP), tipo Pourbaix (DTP) y de fracción de especies. Para la elaboración de los diagramas de Pourbaix del sistema V-H₂O y V-S-H₂O se consideraron los datos termodinámicos a temperatura y presión de 25 °C y 1 atmósfera, respectivamente. También se recopilaron los valores de las energías de Gibbs de formación de todas las especies implicadas, así como todas las ecuaciones en las que intervienen estas especies, los cuales se presentan en el Anexo A1 y A2. Para realizar estos diagramas se resolvieron las 67 ecuaciones que comprenden todas las especies de V mediante la sustitución de valores en la ecuación de Nerst:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (39)$$

Donde ΔG^0 es la energía de Gibbs de formación de especies; n, número de electrones transferidos; F, constante de Faraday y E^0 , potencial estándar de las especies implicadas.

En el caso de los diagramas de zona de predominio y fracción de especies se utilizó el software computacional MEDUSA. Este programa fue desarrollado por Puigdomenech (2000), el cual usa el algoritmo reportado por Eriksson (1979); además, utiliza una base de datos (HYDRA) que fue confirmada y enriquecida con valores a partir de constantes de estabilidad seleccionados críticamente de los complejos metálicos publicados por el NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, 2001). El empleo de este software y la base de datos mencionada permiten obtener representaciones gráficas bidimensionales de alrededor de 90 especies diferentes a partir de un archivo de entrada en la que se pueden definir hasta nueve componentes iniciales. En estas representaciones gráficas es posible elegir tanto la magnitud como la escala de cada uno de los ejes, por lo que se pueden obtener diagramas de zonas de predominio, de existencia-predominancia, de tipo Pourbaix y distribución de fracciones, entre otros.

Tanto en el DZP y DTP se evaluaron concentraciones de especies de V en 10^{-6} y 0.1 M y del ion sulfato en 1 M. Estas condiciones permitieron evaluar el comportamiento del V en un amplio intervalo de concentraciones.

2.3 Estudio electroquímico

Es importante aclarar que en los trabajos realizados de recuperación de metales comúnmente se utiliza el término microelectrólisis. Es por esto que este trabajo se menciona el concepto sin que este se encuentre fuera del alcance de este proyecto o represente una manera indistinta de utilizar otro término. La microelectrólisis se refiere a la relación del área del electrodo con respecto a la concentración de especies electroactivas. Esta es tan pequeña, que las condiciones significan que la corriente asociada a la reacción electroquímica solo depende de la velocidad de transferencia de carga y de la difusión de especies electroactivas. Lo anterior permite suponer condiciones límite semi infinitas para la difusión de especies electro-activas, cuya concentración permanece constante e igual en todo el tiempo.

Si bien los diagramas termodinámicos proyectan predicciones a partir de los parámetros termodinámicos, estos no consideran los efectos del sustrato metálico. Por ello la importancia de realizar pruebas experimentales de microelectrólisis mediante las cuales se determinan los potenciales en los que se presenta la reducción selectiva de V a partir de solución de sulfatos.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un Potenciostato-Galvanostato Bio-logic SP-50 interconectado a una computadora y una celda de 25 cm³ con arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, referencia y contador de carbón vítreo ($A=0.0706$ cm²) y fieltro de carbón (0.25 cm²), Ag|AgCl|KCl|sat (-0.197 V vs ENH) y grafito respectivamente. Los materiales de electrodo se seleccionaron de acuerdo a trabajos realizados de caracterización de V (Sun *et al.*, 1985)

La concentración de las soluciones fueron de 3.6, 7.2 y 10.8×10^{-3} M de NaVO₃ (sigma Aldrich) y de ácido sulfúrico (J.T. Baker) de 0.5, 1, 3, 5 y 7 M (Sun *et al.*, 1985; Gattrell *et al.*, 2004; Parasuraman *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2016; Gentec *et al.*, 2016).

El cálculo de las concentraciones de V se presenta en el Anexo A3. Estas concentraciones se seleccionaron en base a relaciones sólido-líquido propuestas de soluciones lixiviantes de catalizador gastado de 100, 200 y 300 gL⁻¹.

En este estudio se consideró la formación de complejos del ion pentavanadil presente en la solución con ácido sulfúrico ya que, de acuerdo a la revisión bibliográfica. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada (18.2 MΩ·cm) y burbujeadas con nitrógeno (Praxair), previas a cada medición para minimizar el efecto del oxígeno disuelto sobre las respuestas electroquímicas.

La limpieza del electrodo de trabajo se realizó mediante un pulido manual con alúmina de tamaños de 1, 0.3 y 0.05 μm siguiendo el procedimiento descrito por Feng *et al.*, (1985) para electrodos de carbón vítreo. Posteriormente, se enjuagó con agua y se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 minutos.

La determinación y compensación de caída óhmica se realizó mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potencioestática (PEIS- ZIR) en un porcentaje de compensación del 85%. Esta prueba se realizó al inicio de cada experimento. El porcentaje de compensación que se seleccionó, es el recomendado por el fabricante del equipo (Bio-logic), ya que si excede de este valor podría provocar oscilaciones del equipo.

Para el estudio electroquímico se implementaron diferentes técnicas electroquímicas. A continuación se describen las condiciones en las que fueron realizadas.

2.3.1 Voltamperometría cíclica

Esta técnica se implementó con diferentes velocidades de barrido: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mVs⁻¹ en sentido catódico y en una ventana de potencial de -0.8

a 1.370 V vs Ag|AgCl|KCl|sat (Wang *et al.*, 2016; Gentec *et al.*, 2016). Se seleccionaron estas velocidades de barrido con el objetivo de analizar los parámetros electro-cinéticos tales como coeficiente de transferencia electrónica heterogéneo (k^0) y coeficiente de difusión (D).

También se realizaron estudios de potenciales de inversión para estudiar e identificar cada uno de los estados de oxidación del V. El análisis de los voltamperogramas se realizó con el software EC-Lab v10.44.

2.3.2 Cronoamperometría de pulso simple

Con esta técnica se analizó la corriente en función del tiempo aplicando un potencial constante para estimar un coeficiente de difusión (D) del par V^{5+}/V^{4+} . Para esto, se seleccionaron 6 potenciales de reducción de V^{5+} a V^{4+} en valores de 0.710, 0.720, 0.730, 0.740, 0.750 y 0.800 V y un tiempo de 30 segundos. Los potenciales de reducción seleccionaron en zona debida que en esta parte el transporte de masa está controlado por difusión.

2.3.3 Voltamperometria lineal

Esta técnica se implementó para analizar el proceso de reducción de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} en sentido catódico. Por lo general esta técnica se utiliza cuando se realizan experimentos con un electrodo de disco rotatorio; además, la velocidad de barrido debe ser baja para minimizar los efectos de la corriente capacitiva en las respuestas electroquímicas. La ventana de potencial de trabajo fue de -0.8 V a 1.370 V vs Ag|AgCl|KCl|sat.

2.3.4 Electrodo de disco rotatorio

La técnica de electrodo de disco rotatorio se llevó a cabo mediante voltamperometria de barrido lineal (LSV) en sentido catódico. Las velocidades de rotación del electrodo fueron de 0, 25, 50, 75, 100, 300 y 500 rpm. Las velocidades de rotación se seleccionaron a velocidad bajas para mantener un régimen laminar y no provocar un régimen turbulento.

2.3.5 Impedancia electroquímica

Las pruebas experimentales se realizaron en un intervalo de frecuencia desde 10 KHz a 1mHz aplicando un potencial de electrodo de 0.9075 V. Para evaluar la reducción de V^{5+}

a V^{4+} . Para esta prueba se utilizó una caja de Faraday para aislar los campos electromagnéticos presentes en el medio. Se consideraron 6 puntos por década logarítmica para el gráfico de los datos. La representación de las respuestas de esta se presentó mediante los diagramas de Nyquist, bode módulo y bode fase. Los ajustes de los circuitos equivalentes se realizaron con Zview 2.

La tabla 4 presenta las técnicas electroquímicas y la información que se obtuvo de ellas.

Tabla 4. Técnicas electroquímicas y condiciones experimentales desarrolladas en este estudio.

| Técnicas electroquímicas | Información obtenida |
|---|--|
| Voltamperometría cíclica (CV) | Potenciales de reducción de V^{5+} a V^{4+} Coeficiente de difusión del par V^{5+}/V^{4+} |
| Voltamperometría de barrido lineal (LSV) | Número de electrones transferidos |
| Cronoamperometría de pulso simple (CA) | Coeficiente de difusión del par V^{5+}/V^{4+} |
| Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) | Capacitancia de la doble capa (Cdl). Resistencia de la solución (Rs). Resistencia a la transferencia de carga (Rtc). |

De acuerdo a los trabajos de investigación reportados para la recuperación de metales, en la figura 14 se plantea una estrategia para determinar las condiciones que favorecen a la recuperación de V. El diagrama plantea una secuencia para caracterizar de manera detallada el sistema electroquímico de V y delimitarlo para determinar las condiciones que favorezcan la recuperación de V.

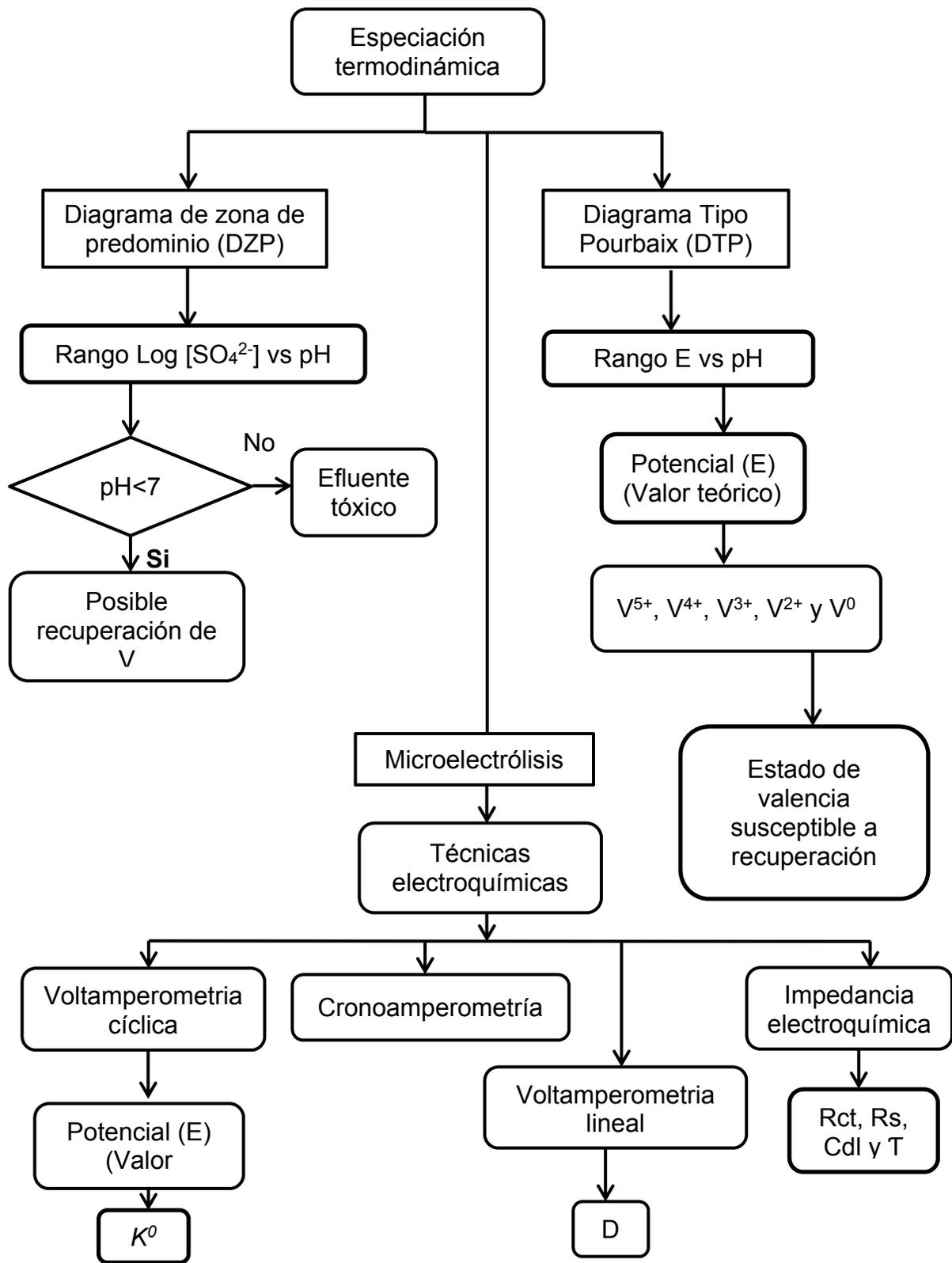


Figura 14. Diagrama de flujo de la estrategia experimental planteada para alcanzar los objetivos del proyecto.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de catalizador gastado

3.1.1 Caracterización del catalizador gastado mediante EDS e ICP-MS

Se caracterizó la muestra mediante ICP-MS y posteriormente con EDS. El resultado de la muestra 1 se presenta a continuación:

Tabla 5. Composición química del CG1 comparada Mediante ICP-MS y EDS.

| Elemento | % Peso | |
|----------|--------|-------|
| | ICP-MS | EDS |
| Ti | 0.421 | 0.600 |
| V | 0.206 | 0.280 |
| Ni | 0.108 | |
| Si | 26.82 | 26.96 |
| Al | 11.95 | 20.27 |

La finalidad de analizar la muestra CG1 mediante EDS e ICP fue la de comparar ambos resultados y, posteriormente analizar las demás muestras (CG2 y CG3). Como se muestra en la tabla 5, los resultados obtenidos son similares en ambas técnicas. Por ello se realizaron los siguientes análisis únicamente con EDS.

Tabla 6. Composición química de las muestras CG2 y CG3 mediante EDS (ND: no determinado).

| Elemento | CG2 | CG3 |
|----------|-------|-------|
| Ti | 0.430 | 0.490 |
| V | 0.570 | 0.580 |
| Ni | 0.040 | ND |
| Si | 20.34 | 17.74 |
| Al | 22.87 | 21.76 |

La Tabla 6 muestra los resultados que se obtuvieron del análisis de CG2 y CG3. Se observa que la cantidad de V presente en las muestras aumentó de 0.206 (CG1) a 0.580 % (CG3). Una de las posibles causas de esto es que CG2 y CG3 fueron retirados del reactor catalítico de la refinería en un periodo mayor respecto a CG1. Por otro lado, se identificaron en las muestras otros dos metales como Ti y Ni que posiblemente puedan interferir en recuperación selectiva de V.

De acuerdo al trabajo reportado por Khin *et al.*, (2005) el contenido de V en las muestras de CG analizadas en el presente trabajo son mayores ya dichos autores reportaron la caracterización de un catalizador gastado FCC proveniente de una compañía petrolera en Singapur (SRC) con un porcentaje de $0.39 \% \pm 0.07$ de V. Además, esos autores identifican Ni y Sb en concentraciones de 0.26 y 0.03 respectivamente que quizá también podría interferir en la recuperación del V.

El catalizador usado en los procesos petroquímicos es una zeolita tipo Faujasita tipo Y. Esta zeolita tiene carácter ácido, es decir, contiene protones como cationes de intercambio. Debido a las impurezas del propio crudo de petróleo, el catalizador se desactiva y se impregna de diversos metales, entre ellos el V. Aunque en las muestras de CG analizadas en este trabajo no se identificó Sb, pudiera haber otros metales y otras impurezas, como coque de petróleo que quizá interfieran en el proceso de recuperación de V. Por este motivo primero se trabajará con soluciones preparadas de V y, en una segunda etapa, se procederá a utilizar el catalizador gastado.

Para identificar que el catalizador es base zeolita se implementó la técnica de difracción de rayos-X. En la Figura 15 se muestra el difractograma correspondiente a la primera muestra del catalizador gastado (CG1).

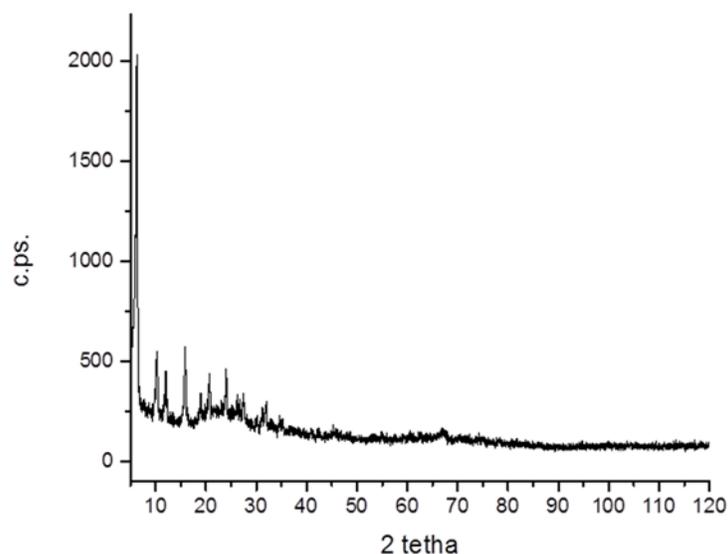


Figura 15. Difractograma de la muestra de catalizador gastado FCC.

Mediante el análisis de difracción de rayos X se determinó que el CG está constituido por zeolita tipo Y. A partir del método Rietveld se calculó el volumen de la celda unitaria de 14126.20 \AA^3 . Este valor se comparó con el de la literatura de 14348 \AA^3 , para esta zeolita. Además, se observa la presencia de anatasa (TiO_2) con un volumen de celda igual a 147.23 \AA^3 .

Otros elementos identificados mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) fueron Na, Al, Si, Mg, P, S y C. Este último elemento no se puede diferenciar del total de C presente de la cinta de carbono utilizada para preparar la muestra. Sin embargo, no se descarta la presencia de impurezas de carbono, como coque de petróleo, que pudieran estar presentes en las muestras de catalizador gastado.

Una vez identificado el catalizador y determinado el contenido de V en tres muestras se procedió a realizar el estudio termodinámico. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en esta etapa.

3.2 Estudio termodinámico

Aunque los diagramas de Pourbaix de V ya están reportados por Marcel Pourbaix (1966) actualmente algunos de esos datos no están del todo correctos. Por otro lado, con el creciente interés en la química de soluciones de V por los estudios de recuperación se han publicado trabajos de especiación de V (Evans y Garrels, 1958; Post y Robins, 1976; Zhou *et al.*, 2011). Además, para fines de saber las especies de V presentes a diferentes valores de pH, se debe considerar la concentración de V.

La Tabla 7 presenta diversas concentraciones de V que pudieran lixiviarse a partir de diferentes cantidades de catalizador gastado colocadas en medio acuoso de carácter ácido así como las concentraciones a utilizar de NaVO_3 para llevar a cabo el estudio electroquímico.

Tabla 7. Concentraciones de V en el CG y en solución.

| CG en solución g/L | V en CG mgV/L | V en V_2O_5 mgV/L |
|-----------------------|------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2.06 | 3.67 |
| 10 | 20.6 | 36.7 |
| 20 | 41.2 | 73.5 |
| 30 | 61.8 | 110.3 |
| 40 | 82.4 | 147.0 |
| 50 | 103 | 183.8 |
| 100 | 206 | 367.6 |
| 200 | 412 | 735.3 |
| 300 | 618 | 1102.9 |
| 400 | 824 | 1470.6 |
| 500 | 1030 | 1838.3 |

Como es bien sabido que la concentración, temperatura, pH y potencial determinan termodinámicamente, la forma y el estado en que cada especie se encuentra en disolución ya que la dificultad para separar un componente en particular de un sistema depende en gran medida de la estabilidad química formada entre la especie de interés con el resto de las especies. De acuerdo a los trabajos realizados por diversos investigadores se sabe que la concentración de ácido sulfúrico influye fuertemente a la solubilidad de los iones de V^{2+} , V^{3+} y V^{4+} debido al efecto del ion común en cambio para el ion de V^{5+} (F. Rahman *et al.*, 1998; Cheng, 1991).

Al momento de realizar pruebas experimentales es imprescindible contar con un análisis termodinámico que permita determinar las especies predominantes, las fases en que se encuentran y su dependencia con las condiciones de la solución. Mediante el uso de los datos reportados por Evans y Garrels (1958); Post y Robins, (1976) y Zhou *et al.*, (2011), se construyeron los diagramas de Pourbaix de los sistemas V-H₂O y V-S-H₂O con la finalidad de analizar el efecto que tiene el ion sulfato en el sistema V-H₂O y comparar ambos sistemas para finalmente estudiar la interacción de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} -sulfato.

Antes de comenzar con el estudio termodinámico es importante mencionar que en estudios los cationes VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} y V^{2+} se representan como V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} y V^{2+} respectivamente para indicar el número de valencia en el que se encuentra el metal. En el caso de los DTP, las líneas punteadas representan las fronteras de las especies contiguas de V mientras que las líneas continuas representan las condiciones en que existen especies sólidas que además aparecen en negritas.

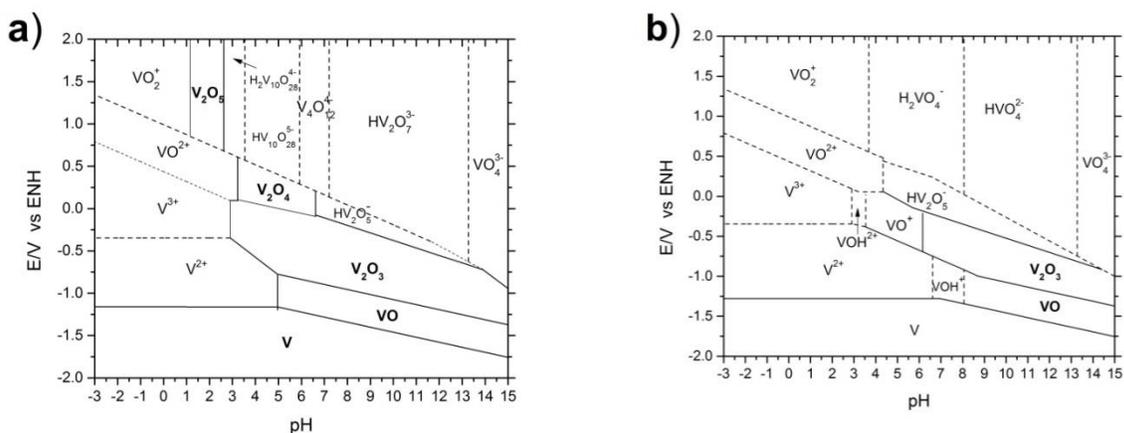


Figura 16 . Diagrama de Pourbaix del sistema V-H₂O con actividad de azufre disuelto de 1 a 298.15 K : a) actividades de V disuelto de 10⁻² y b) actividades de V disuelto de 10⁻⁶.

Los diagramas se discuten secuencialmente en términos de las especies de V, considerando primero el comportamiento de V^{5+} seguido de V^{4+} , V^{3+} y V^{2+} . La figura 16 a y b indican que existe V en formas catiónicas por debajo de pH 3 y formas aniónicas dominan a pH >3.5 en la condición de actividades de 10^{-2} y 10^{-6} . También se observa que las especies divalentes y trivalentes de V actúan como cationes mientras que, a mayores estados de oxidación, sobre todo +5, se observa la presencia de cationes y aniones. Además, los cationes VOH^+ , VO^+ , y VOH^{2+} aparecen, mientras que las especies polinucleares $V_2O_4(s)$, $V_2O_5(s)$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{5-}$, $V_4O_{12}^{4-}$ y $HV_2O_7^{3-}$ desaparecen (Figura 16b).

En la Figura 16b se observa la presencia del catión pentavanadil (VO_2^+) en medio acuoso a valores de pH por debajo de 3.6 para la concentración de 10^{-6} pero conforme se incrementa la concentración de V hasta 10^{-2} este intervalo disminuye hasta 1.3 propiciado además la formación de pentóxido de V (V_2O_5) en un intervalo de pH de 1.3 a 3.6. Por encima del punto isoeléctrico (pH 1-2) se forman aniones lo cual no es conveniente para la estabilidad del ion pentavanadil (Zhou et al., 2011)

El V tetravalente forma el catión vanadilo (VO^{2+}) a valores de pH entre -3 y 4. Aproximadamente a pH 3 este catión precipita en tetra óxido de V (V_2O_4). A valores de pH mayores a 4, el V_2O_4 se disuelve para formar un anión $HV_2O_5^-$. En el caso del V trivalente, forma iones vanádicos V^{3+} a pH < 3. Conforme se incrementa el valor del pH, se forma el trióxido de $V_2O_3(s)$ que es más estable que $V(OH)_3$.

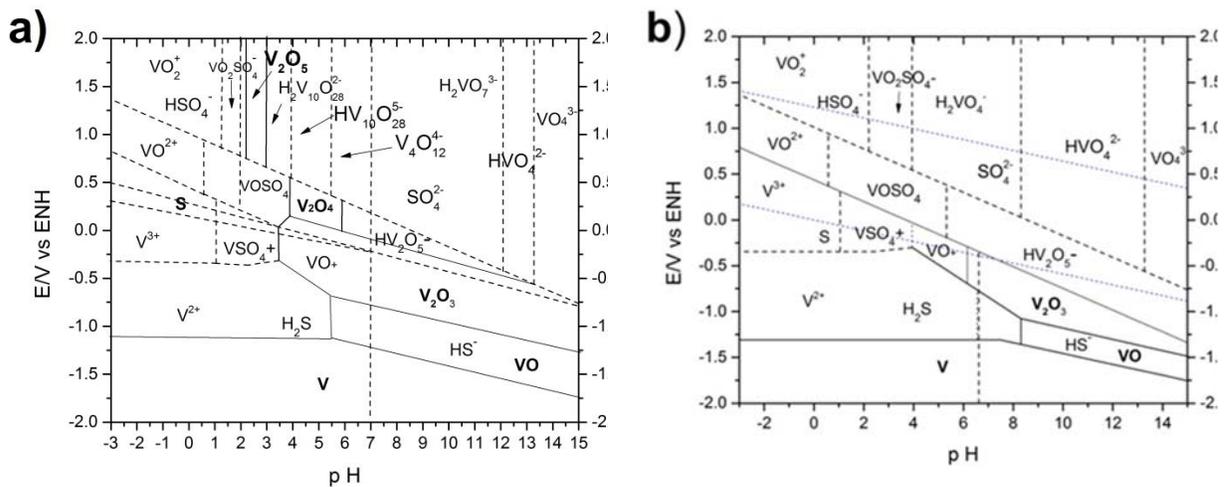


Figura 17. Diagrama de Pourbaix del sistema V-S-H₂O con actividad de azufre disuelto de 1 a 298.15° K : a) actividades de V disuelto de 10⁻² y b) actividades de V disuelto de 10⁻⁶.

El V divalente se descompone en agua a 298.15° K durante todo el intervalo de pH y se tiene conocimiento que no es probable que ocurra en la naturaleza (Garrels, 1955). Se observa además que doce especies de V⁵⁺ pueden coexistir en solución. Estas se pueden clasificar en especies catiónicas [VO₂⁺], especies neutras [VO(OH)₃] y especies aniónicas, que se dividen en dos subclases: especies decavanadato: [V₁₀O₂₆(OH)₂⁴⁻, V₁₀S₂₇(OH)⁵⁻, V₁₀S₂₈⁶⁻] y otras especies de mono o poli vanadato [VO₂(OH)²⁻, VO₃(OH)²⁻, VO₄³⁻ y V₂O₆(OH)³⁻, V₂O₇⁴⁻, V₃O₉³⁻, V₄O₁₂⁴⁻].

En base a lo anterior, la especiación de V en medio acuoso es compleja y depende en gran medida de la actividad de V aseverando lo siguiente:

Los iones de V son en gran parte mono moleculares a bajas concentraciones en medio acuoso y, conforme la concentración de la solución aumenta, las especies mononucleares son reemplazadas por poli vanadatos.

A continuación, se muestran los diagramas de Pourbaix considerando la presencia de SO₄²⁻ a diferentes valores de pH, es decir, se estudia el sistema V-S-H₂O (Figura 17 a y b). En el caso del sistema V-S-H₂O, los iones de sulfato sustituyen a los iones hidróxido, formando una serie de sulfatos de vanadio (Zhou et al., 2011)

La comparación de los diagramas de Pourbaix para el sistema V-S-H₂O con V-H₂O muestra que los iones HSO₄⁻ incrementan el intervalo de pH donde se observa la estabilidad de los iones V³⁺, VO²⁺ y VO₂⁺. Lo anterior propicia la formación de los iones VSO₄⁺, VOSO₄ (ac) y el VO₂SO₄⁻ en el intervalo de pH de 0 a 5. Las áreas de predominio de estos sulfatos de V aumentan con la disminución de las actividades de V.

En los diagramas mostrados con anterioridad sólo se ha analizado la formación de especies en relación a los valores de pH pero aún no se han considerado los cambios en los estados de oxidación, parte fundamental en cualquier reacción electroquímica. Además, estas figuras muestran los procesos de óxido-reducción, en los cuales se encuentran involucrados los diferentes estados de oxidación con la interacción del ion sulfato.

La reducción de VO₂⁺ a VO²⁺ se lleva a cabo a un potencial de 1.3 V vs ENH (1.1 vs Ag|AgCl|KCl_{sat}) mientras que la reducción de VO²⁺ a V³⁺ se presenta a un potencial de -0.25 V vs ENH. Por otra parte el V²⁺ es un agente reductor inestable termodinámicamente con respecto a la reducción del agua; puede ser preparado en disolución acuosa a valores mayores de sobrepotencial. Por lo tanto, el V no puede reducirse hasta su estado elemental en medio acuoso.

Además, considerando que el Ni presente en el CG se pudiera lixiviar, se debe tener en cuenta que el potencial estándar de reducción de V⁺³ a V⁺² se encuentre al mismo potencial de reducción de Ni²⁺/Ni (-0.26 V vs ENH) y posiblemente exista una interferencia de las señales de reducción.

El sistema VO₂⁺/VO²⁺ es generalmente más oxidante en medio ácido y más reductor en medio alcalino, lo cual se debe a que la forma oxidada contiene más oxígeno que la forma reducida. En un sistema poli oxidante como el V-S-H₂O, los estados de oxidación extremos como VO₂⁺ y V solo pueden actuar como oxidante y reductor respectivamente. Es decir, el ion pentavanadil solo puede aceptar electrones y el V solo puede ceder electrones mientras que para los estados intermedios VO²⁺, V³⁺ y V²⁺ pueden actuar simultáneamente como oxidantes y reductores.

Cuando hay pérdida o ganancia de oxígeno en el proceso redox, como es el caso de VO_2^+ a VO^{2+} , el ion H^+ está incluido en la semi reacción y, por lo tanto, en la ecuación de Nerst. En este caso el pH influye directamente en el potencial redox del sistema. Es por ello que el sistema presenta un potencial más alto en medio ácido y en medio alcalino. Además, el ion VO_2^+ puede aceptar electrones, comportándose como oxidante y el V solo puede cederlos, actuando como reductor mientras que el resto de las especies tanto como puede ceder y ganar electrones.

En las Figuras 18, 19 y 20 se muestran los DZP para V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} en función del pH y del logaritmo de concentración del ion SO_4^- . Las concentraciones de los iones de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} evaluadas fueron de 10^{-2} y 10^{-6} y de sulfato son desde $10 \mu\text{M}$ y 100mM .

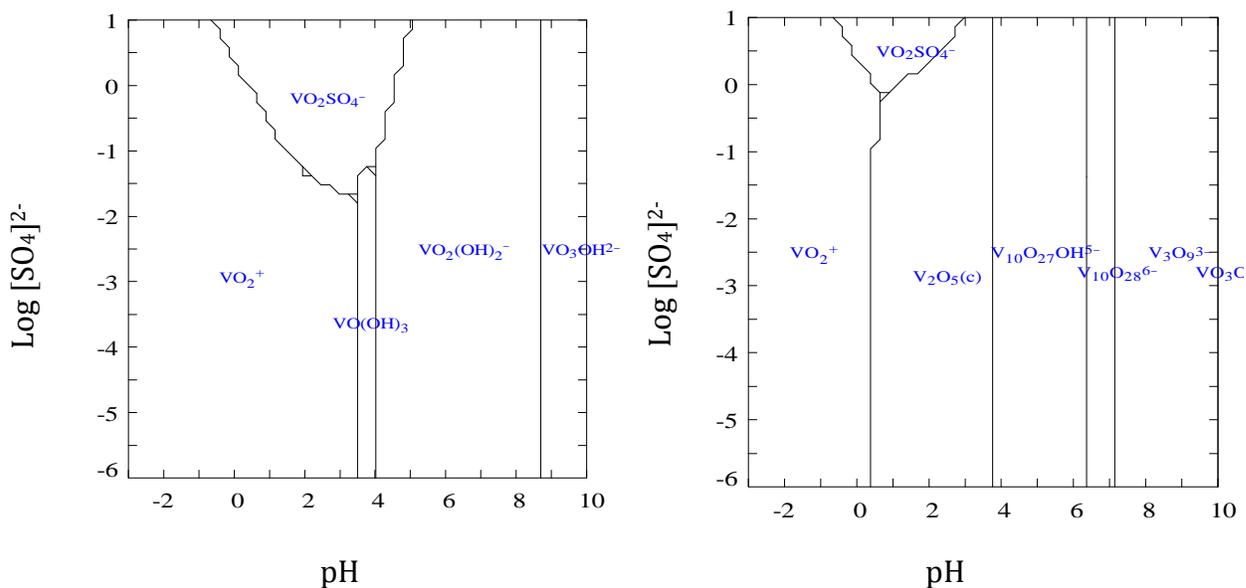


Figura 18. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema VO_2^+ - SO_4^{2-} en un rango de p H de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10^{-6} y b) 10^{-2} .

En el DZP de V para una solución que contiene únicamente V^{5+} en presencia de SO_4^- (Figura 18 a y b) se observan las zonas de predominio del sulfato de vanadilo, VO_2SO_4^- . Esta especie se encuentra en un intervalo de pH de -0.5 a 5 y para concentraciones de SO_4^- mayores a 30 mM ($\log [\text{SO}_4]^{2-} < -1.5$). Además, se observa la existencia de tres hidróxidos ($\text{VO}(\text{OH})_3$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$) a valores de pH superiores a 3.

Para la concentración de 0.1 M de VO_2^+ disminuye el intervalo de predominio del ion VO_2^+ hasta pH de -0.5.

En el caso del diagrama de predominio de especies para el sistema V^{4+} - SO_4^{2-} (Figura 19) el ion VO_2^+ predomina a valores de pH menores 3.5 con una concentración del ion SO_4^- de 0.001 M. Cuando la concentración de SO_4^- es de 10M se observa la presencia del ion VO_2^+ a valores de pH menores de 0.5 aproximadamente. Como se aprecia en la Figura 19, el ion vanádico (VO_2^+) se encuentra presente en un intervalo de pH de 0 a 2., para concentraciones de NaVO_3 de 3.6 y 7.2 mM mientras que, para concentración de 10.8 mM, se localiza por abajo de pH 2.

Conforme se incrementa la concentración de la solución de NaVO_3 el intervalo donde se presenta el ion VO_2^+ disminuye. Esto propicia la formación de óxidos de V y posteriormente hidróxidos que precipitan a un valor de pH más alto aunque, teóricamente, el V se disuelve con la evolución del hidrógeno tanto en soluciones ácidas como alcalinas (Pourbaix, 1974). La formación de sulfato de vanadilo se lleva a cabo a valores de pH de 2.21 y 47 mM para una concentración de 3.6 mM de NaVO_3 . Las especies de V^{5+} son agentes oxidantes relativamente débiles en el entendido que un agente oxidante es aquel compuesto que tiene la facilidad de reducir fácilmente elementos.

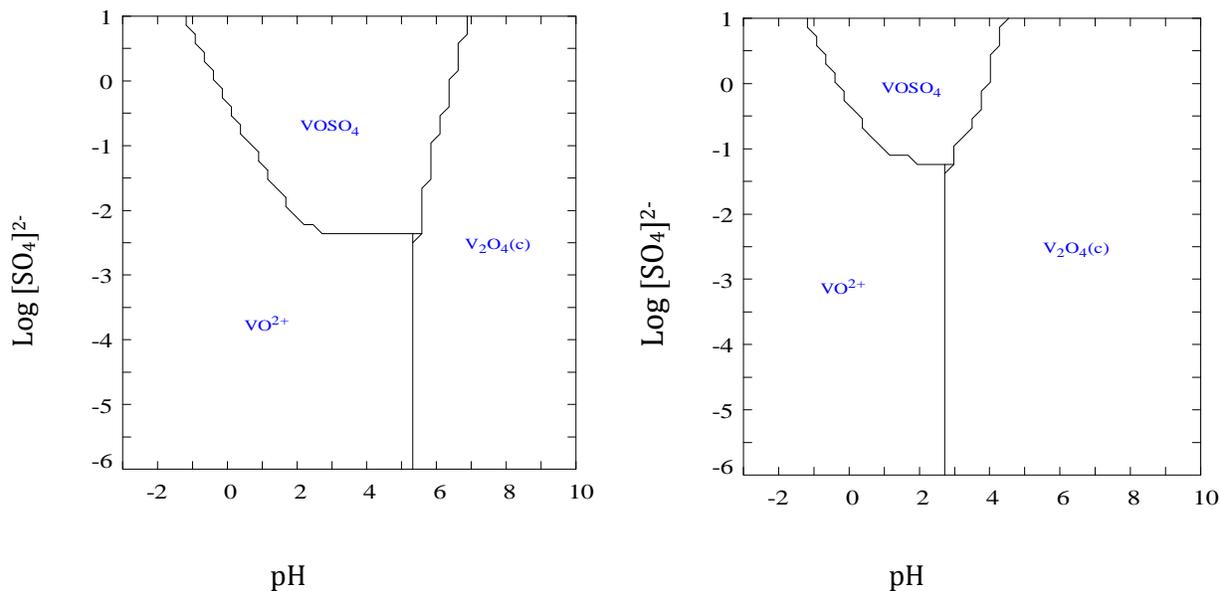


Figura 19. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema VO^{2+} - SO_4^{2-} en un rango de pH de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10^{-6} y b) 10^{-2} .

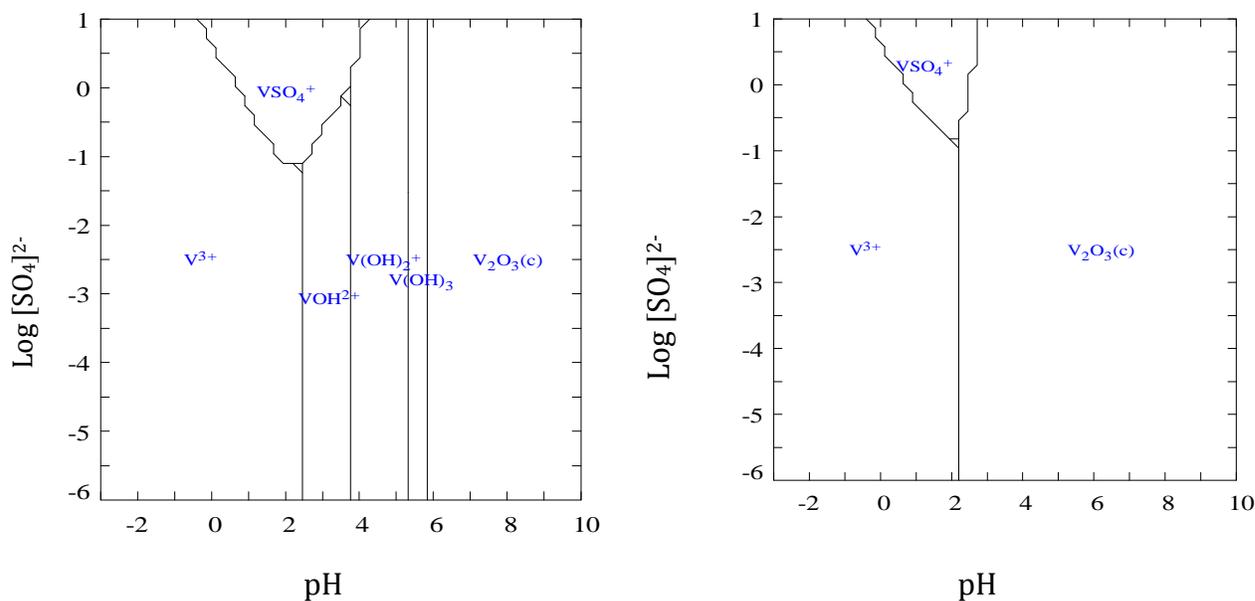


Figura 20. Diagrama de zona de predominio de especies del sistema V^{3+} - SO_4^{2-} en un rango de pH de -3 a 10 y de concentraciones del ion sulfato de 0.001 a 10 M a 298.15 K y 1 atm y concentraciones de V: a) 10^{-6} y b) 10^{-2} .

La figura 21 muestra el diagrama de fracción de especies de las especies de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} . Se observa que la fracción del ion pentavanadil disminuye de manera significativa conforme incrementa el valor del pH . Además, que conforme el valor del pH se vuelve

alcalino propicia la generación de especies como sulfato de vanadilo e hidróxidos de V como $\text{VO}(\text{OH})_3$, $\text{VO}(\text{OH})_2^-$, $\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$ y VO_4^{3-} .

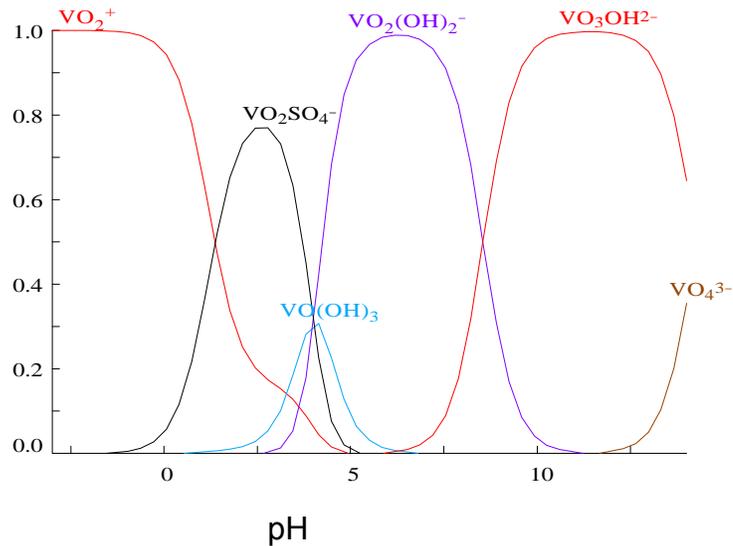


Figura 21. Diagrama de fracción de especies de los iones de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} a temperatura de 298 K y 1 atm.

Con el aumento de la concentración de H_2SO_4 , el incremento total de la concentración de sulfato desplaza el equilibrio para reducir la disolución del sulfato de V.

Rahman *et al.*, (2009) determinaron que el ion V^{5+} es más estable incluso a altas concentraciones de sulfato y bisulfato aproximadamente de 3 y 6 M a condiciones ambientales.

Todo lo anterior se realizó considerando solo al V; sin embargo, el comportamiento de las soluciones reales puede diferir, ya que es posible que se lixivien otros metales como Ni y Ti; además; es posible la presencia de otros elementos como P, Na y coque en las muestras de CG.

En este estudio se pretende analizar primero las distintas señales de V en medio ácido y, a partir de estos, determinar el estado para recuperar.

De acuerdo a los DZP y DTP se obtiene que el rango donde predomina el ion pentavanadil esté entre los valores de 0 a 2. Es por ello que se seleccionó un pH de 0 para llevar a cabo cada una de las pruebas experimentales.

3.3 Estudio voltamperométricos.

Para conocer el comportamiento electroquímico de las soluciones de V se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a diferentes condiciones. A continuación, se presentan los resultados. La figura 22 muestra los voltamperogramas cíclicos de la solución de NaVO_3 a una concentración 3.6 mM y 0.5 M H_2SO_4 , con electrodo de fieltro de carbón a velocidades de barrido de 1, 5 y 10 mVs^{-1} . Es importante mencionar que al fieltro de carbón no se le dio ningún tratamiento previo a cada prueba experimental como lo realizan los autores (Xiao *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007; Pour *et al.*, 2015). Y solo se humectó durante un corto periodo con el propósito de liberar el oxígeno presente en la superficie de este material.

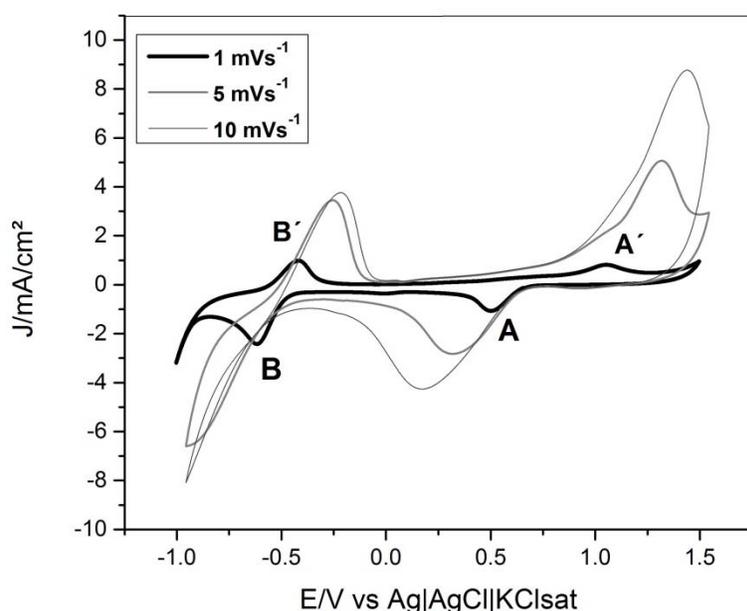


Figura 22. Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO_3 + 0.5 M H_2SO_4 en el electrodo de fieltro de carbón, en dirección catódica. Temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los picos A y A' se atribuyen al par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ mientras que las señales de los picos B y B' se asocian al par $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Los valores de los potenciales de cada una de las señales son cercanos a los reportados por Pour *et al.*, (2015). Esos autores además señalaron los picos de oxidación y reducción con separación de centros pequeños en un valor de -0.5 vs SCE que se atribuyó al par redox de $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ que fue similar al electrolito presente en el sistema de estudio.

Además, el trabajo de estos autores llegó a la conclusión que las señales de V son independientes de la especie electroactiva. Esto significa que, aunque se cambie de sales de V en un mismo electrolito soporte, las señales de los estados de oxidación de V aparecen en la misma ventana de potencial.

Un aspecto importante en la técnica de voltamperometría cíclica es el criterio de reversibilidad electroquímica, e indica que un proceso puede cambiar en dos direcciones a partir de una condición de equilibrio, aunque este cambio no involucre necesariamente una reversibilidad química o termodinámica.

Para evaluar este criterio se calculó la separación de los picos anódico y catódico de los pares redox de interés. Otra manera de hacerlo es evaluar la relación entre la corriente de pico anódico y catódico del par en cuestión. Para una reacción reversible electroquímicamente la separación de pico anódico y catódico debe ser igual a 60 mV y su relación de I_{pa}/I_{pc} de 1. (Bard, 2010).

Los picos de potencial catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}) de los voltamperogramas de la figura 13, así como la separación de picos de potencial (ΔE_p), se muestran en la tabla 7 para cada una de las velocidades de barrido exploradas (v).

Tabla 8. Resumen de resultados de las voltamperometría cíclicas de la solución 3.6 mM NaVO₃ utilizando el electrodo de fieltro de carbón.

| v (mVs ⁻¹) | E_{pc} (V) | E_{pa} (V) | ΔE_p (V) |
|--------------------------|-----------------|--------------|------------------|
| 1 | A=0.505 | A'=1.053 | 0.548 |
| | B=-0.618 | B'=-0.423 | 0.198 |
| 5 | A=0.335 | A'=1.317 | 0.982 |
| | | B'=-0.256 | |
| 10 | A=0.175 | A'=1.444 | 1.269 |
| | Enmascaramiento | B'=-0.205 | |

La separación de pico de potencial anódico y catódico para los pares de V^{5+}/V^{4+} fue de 0.548 V para la velocidad de barrido de 1 mVs⁻¹ mientras que para las velocidades de 5 y 10 mVs⁻¹ la separación de pico de potencial mostró un incremento no lineal, lo cual sugiere que la reacción es irreversible electroquímicamente.

Mientras que para el par V^{3+}/V^{2+} solo se pudo estimar la separación de picos de potencial para la velocidad de 1 mVs^{-1} en 0.198 V ya que para las velocidades de 5 y 10 mVs^{-1} no se percibieron las señales de este par. Lo anterior se atribuye a que el proceso se encuentra enmascarado con el desprendimiento de hidrógeno debido que este proceso comienza a -0.5 V y este proceso comienza a competir con la reducción de V^{3+} a V^{2+} a velocidades altas. Este comportamiento fue identificado por Hyung, (2011) en un sistema $1 \text{ M VOSO}_4/5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y $2 \text{ M VOSO}_4/2.5 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Por otra parte, la relación de los picos anódico como catódico para el par de V^{5+}/V^{4+} es de 0.76 mientras que para el par V^{3+}/V^{2+} es de 0.0025 lo que comprueba que son procesos irreversibles.

Tabla 9. Valores de los picos de corriente catódica y anódica calculados para los voltamperogramas de la figura 22 del par V^{5+}/V^{4+} .

| $v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$ | $I_{pa}\text{(mA)}$ | $I_{pc}\text{(mA)}$ | i_{pa}/i_{pc} |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 0.000204 | 0.000268 | 0.7611 |
| 5 | 0.001267 | 0.000702 | 0.554 |
| 10 | 0.00216 | 0.001022 | 0.4731 |

En la tabla 9 se muestran las corrientes de pico anódico y catódico para cada velocidad de barrido así como la relación i_{pa}/i_{pc} . Se observa que estos valores son menores a la unidad; además, incrementan cuando disminuye la velocidad de barrido sin mostrar una dependencia lineal. Por lo anterior, la reacción de reducción de V^{5+} a V^{4+} es electroquímicamente irreversible sobre el electrodo de fieltro de carbón.

El mismo procedimiento se realizó para el par V^{3+}/V^{2+} solo a la velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} (Tabla 10).

Tabla 10. Valores de la relación de pico de corriente catódica y anódica calculadas para los voltamperogramas de la figura 22

| $v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$ | $I_{pa}\text{(mA)}$ | $I_{pc}\text{(mA)}$ | i_{pc}/i_{pa} |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1 m V/s | 0.246 | 0.000615 | 0.0025 |

De acuerdo al valor de la relación i_{pc}/i_{pa} , el par redox V^{3+}/V^{2+} es electroquímicamente irreversible utilizando el mismo electrodo de fieltro de carbón. En este caso se llegó a la conclusión que ambos pares de V son electroquímicamente irreversibles utilizando dos criterios de reversibilidad.

Hasta a este momento solo se ha analizado de una manera general el sistema de estudio considerando el efecto del sustrato, en este caso un electrodo de fieltro de carbón pero de acuerdo a los reportado en la literatura se sabe que los materiales a base de carbón presentan ciertas desventajas ya que las Señales de las respuestas electroquímicas nunca se mantienen igual debidas a que este material tiene poros y las señales evolucionan con el paso del tiempo.

Es por ello que se optó por realizar pruebas con un electrodo plano de carbón vítreo porque es impenetrable a los líquidos y gases y por tanto no sufre problemas a causa de la porosidad. Además, es fácil de montar, pulir y es compatible con todos los disolventes comunes (Sawyer *et al.*, 1995). Su resistencia es suficientemente baja y se considera insignificante.

En las pruebas experimentales se programaron 15 ciclos en una ventana de potencial de 0.8 a 1 V para una concentración 3.6 mM $NaVO_3$ + 0.5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} (Figura 23). Estas son las mismas condiciones trabajadas con el electrodo de fieltro de carbón.

La razón por la cual se programaron muchos ciclos en la voltamperometria cíclica se debe a que de acuerdo a los reportado Privman *et al.*, (1996) el número de ciclos tiene un efecto en la formación de las señales de V.

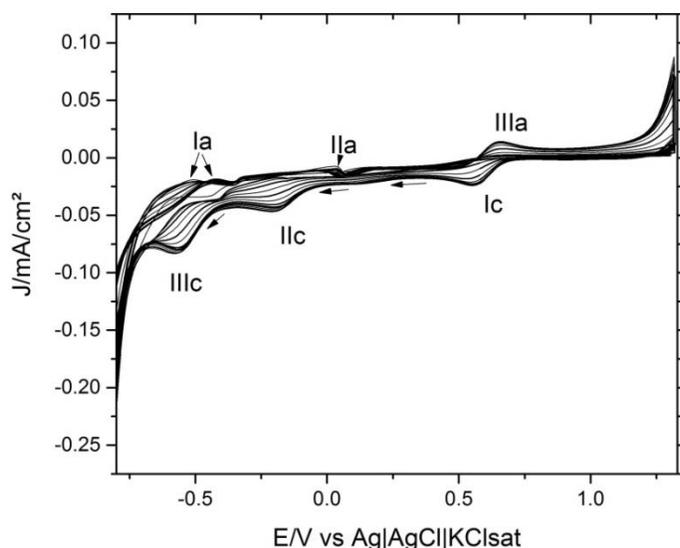


Figura 23. Voltamperograma cíclica de la solución 3.6 mM de NaVO_3 + 0.5 M H_2SO_4 con el electrodo de carbón vítreo A a una velocidad de barrido de 1mVs^{-1} a 25°C y 1atm, en dirección catódica.

Los picos Ic, IIc y IIIc de la figura 23 se atribuyen a las señales de reducción de V^{5+} a V^{4+} , V^{4+} a V^{3+} y de V^{3+} a V^{2+} potenciales de 0.56, 0.19 y -0.56 V, respectivamente. Las figuras 24 a, b y c muestran los acercamientos realizados de cada uno de los pares redox de V para distinguirlos y poder observar como empieza a formarse la señal con el paso de los ciclos.

En el caso de la reducción de V^{5+} se logró definir el pico a partir del ciclo 4 (Figura 24a) mientras que para la reducción de V^{4+} y V^{3+} los picos se logran distinguir a partir del ciclo 5 (Figura 24b y c) y no son tan definidos como el pico de V^{5+} . En estas condiciones la reducción de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} se presenta en valores de potencial 0.507, -0.251 y -0.623 V vs Ag|AgCl|KCl sat.

Para el caso del par redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ la reacción se hizo más reversible conforme se fue incrementando el número de ciclos (Tabla1).

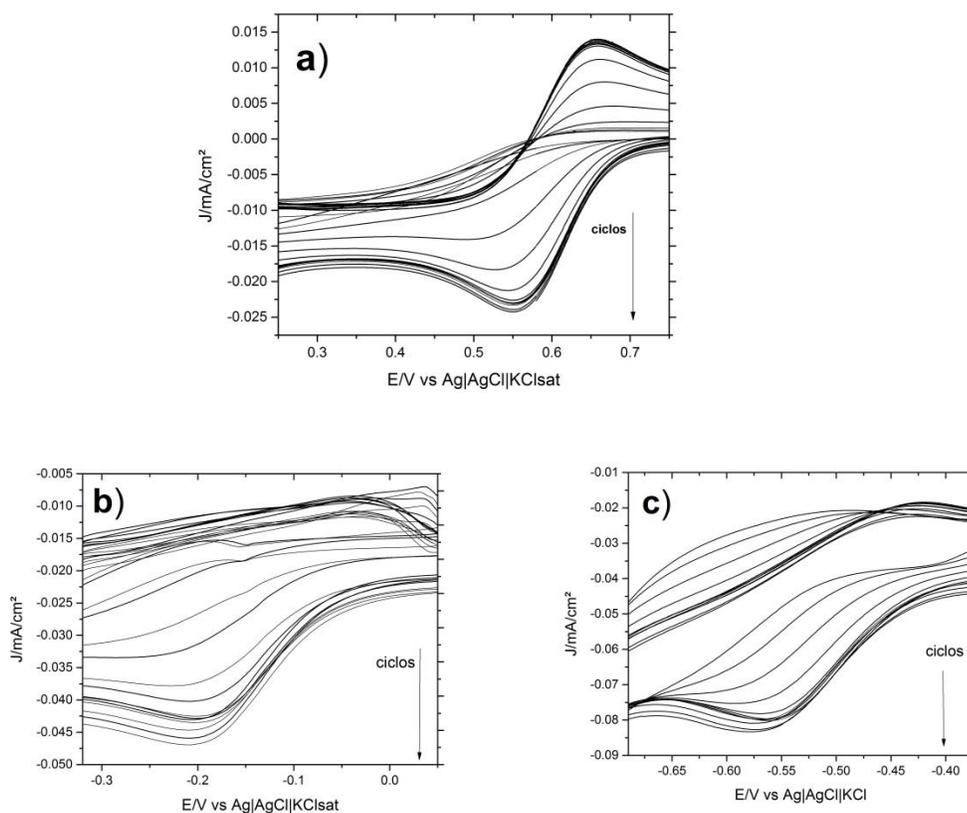


Figura 24. Voltamperogramas de los pares redox de V de la solución 3.6 mM $\text{NaVO}_3 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: a) Reducción de V^{5+} a V^{4+} , b) reducción de V^{4+} a V^{3+} y c) reducción de V^{3+} a V^{2+} , en dirección catódica.

Los pares $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ presentan una separación máxima de pico de potencial de 175 y 152 mV respectivamente. Esto sugiere la presencia de procesos electroquímicos irreversibles y procesos lentos comparados con el proceso redox del par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$. Con lo anterior sería suficiente para observar las señales de los pares de V. Es decir, se podrían observar estas señales a bajas velocidad de barrido, baja concentración de especies electroactiva y de electrolito soporte. Esto se debe que a velocidades bajas (tiempos largos) los sistemas electroquímicos comienzan a ser más reversibles mientras que a velocidades grandes (tiempos cortos), se observa un comportamiento irreversible (Bard y Faulkner, 1944).

Cada una de las reducciones mencionadas con anterioridad puede llevarse a cabo mediante las siguientes reacciones:

La reducción del V^{5+} :



Mientras que la reducción de V^{4+} se presenta bajo la siguiente reacción:



Y, la reacción para la reducción de V^{3+} :



Al realizar barridos de potencial a 1 mVs^{-1} lleva demasiado tiempo, ya que por cada ciclo se recorren 4200 mV. Además, el tiempo de experimentación es demasiado largo y las pruebas experimentales se pueden ver influenciadas por el oxígeno disuelto en la solución. Por lo tanto, fue necesario encontrar una velocidad óptima que permitiera observar las señales de reducción.

A continuación, se presentan las diferentes pruebas realizadas con diferentes concentraciones de especie electroactiva y electrolito soporte para determinar la que mejores resultados proporciona para identificar las señales de V.

La figura 25 muestra el voltamperograma cíclico de la solución de 3.6 mM NaVO_3 + 1 M H_2SO_4 con velocidades de barrido de 10, 20, 50 y 100 mVs^{-1} en una ventana de potencial de -0.8 V a 1 V en sentido catódico. Se utilizaron dos velocidades bajas y dos altas para evaluar en cual se definía mejor las señales de reducción de V.

Las señales del voltamperograma etiquetadas con la letra A y B posiblemente se deban a dos procesos de reducción asociados a los pares de V^{4+}/V^{3+} y V^{3+}/V^{2+} por la similitud en los valores de potencial de ambos picos con los resultados anteriormente presentados. Pero no se puede asegurar que las señales se deban a las especies de V porque no están definidas claramente.

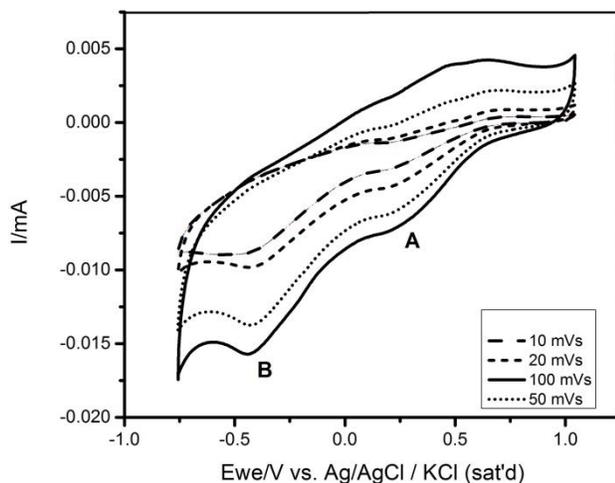


Figura 25. Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO_3 + 0.5 M H_2SO_4 en dirección catódica, en dirección catódica. A velocidades de barrido de 10, 20, 50 y 100 mVs^{-1} a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La figura 26 a y b muestra los voltamperogramas de las soluciones 3.6 mM NaVO_3 y H_2SO_4 1 y 3 M. En dichos experimentos se utilizaron velocidades de barrido de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mVs^{-1} .

En la figura 26 a, conforme se incrementa las velocidades de barrido comienzan a definirse dos pequeñas señales denominadas con la letra a y b, lo mismo sucede para la concentración de 3 M (señales c y d) aunque a distintos valores de corriente. Lo anterior se puede considerar como respuesta propia del electrolito soporte. Además, el incremento en la corriente está asociado directamente con el incremento de la velocidad de barrido.

Estos resultados tienen un comportamiento similar al trabajo reportado Gentec *et al.*, (2016) en donde estos autores observaron que conforme incrementaban la concentración del electrolito soporte a concentraciones altas las reducciones de V^{5+} a V^{4+} comenzaban a visualizarse. A diferencia de este trabajo, los autores utilizaron sulfato de vanadilo (VOSO_4), un reactivo más soluble que el metavanadato de sodio debido a que contiene la base sulfatos del electrolito soporte.

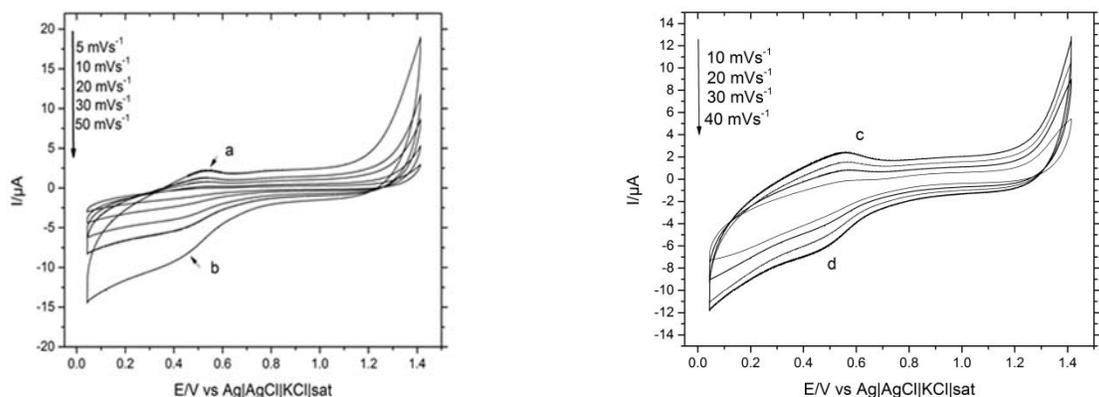


Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de la solución 3.6 M NaVO_3 a diferentes velocidades de barrido: a) 1 M H_2SO_4 y b) 3M H_2SO_4 . En sentido catódico, temperatura ambiente y presión atmosférica.

De acuerdo a la estrategia experimental establecida anteriormente, los experimentos siguientes se llevaron a cabo con una solución de H_2SO_4 de 5 M y las concentraciones de especie electroactiva de 3.6, 7.2 y 10.8 mM.

En la figura 27 a, b y c presenta los voltamperogramas a velocidades de barrido de 5, 10, 20 y 30 mVs^{-1} en una ventana de 0 a 1.370 V. En este caso la ventana de potencial se amplió de 1 a 1.370 V en sentido anódico y se acortó de -0.8 a 0 V ya que en pruebas anteriores se identificaron señales de oxidación de una especie de V a valores de potencial entre 1 y 1.5 V. (Ver anexo A.5).

Los picos A2, C2 y E2 pueden ser atribuidos a la reducción de V^{5+} mientras los picos B2, D2 y E2 pueden estar asociados la oxidación de los estados V^{4+} para cada una de las concentraciones mientras que los pequeños hombros denominados con las letras B1, D1, F1, A1, C1 y E1 pueden ser considerados como señales de oxígeno disuelto en la solución debido al poco tiempo de burbujeo de la solución con nitrógeno.

A continuación se presenta el tratamiento de los datos de los voltamperogramas mediante el criterio de reversibilidad del par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$.

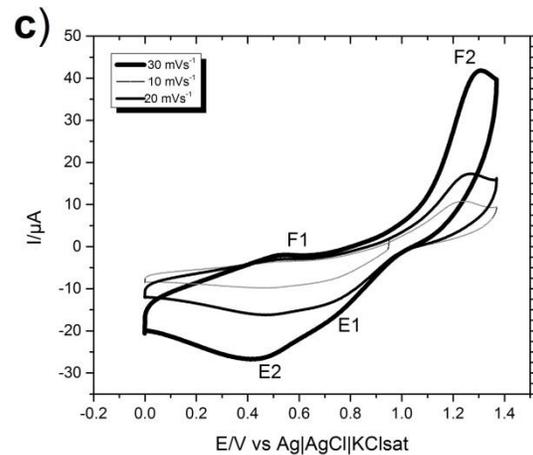
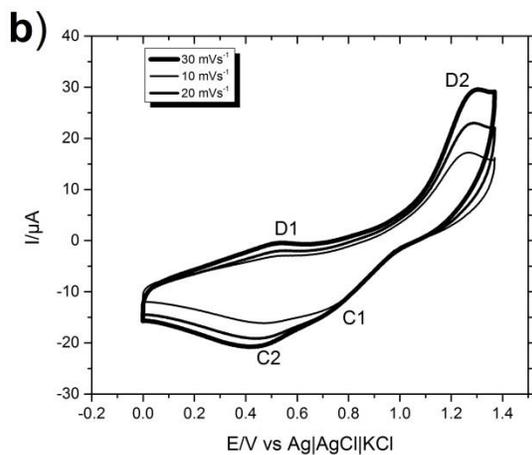
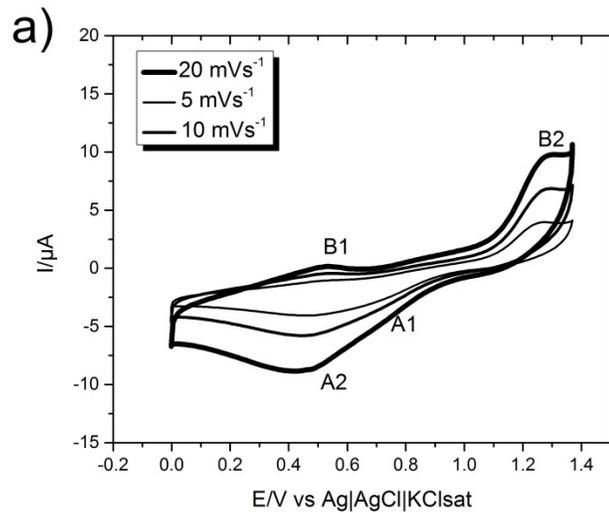


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos a 25°C en 5 M de H_2SO_4 sobre un electrodo de carbón vítreo en diferentes concentraciones de $NaVO_3$: (a) 3.6 mM; (b) 7.2 mM ;(c) 10.8 Mm , en dirección catódica.

La tabla 11 muestra las separaciones de pico anódico y catódico de los voltamperogramas de la figura 27. En esta tabla se observa que para una concentración de 3.6 de especie electroactiva conforme aumenta las velocidades de barrido desde 10 hasta 30 mVs^{-1} existe un incremento en la separación de los picos de potencial del sistema en cuestión de manera lineal; sin embargo, para la concentración de 7.2 mM, se observó un comportamiento lineal desde la concentración más baja hasta la más alta hasta llegar a una concentración óptima.

Tabla 11. Valores de potencial y corriente con el aumento en las velocidades de barrido para la diferentes concentraciones de $\text{NaVO}_3 + 5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

| v (mVs^{-1}) | $\Delta E_p(\text{V})$ | | |
|---------------------------|------------------------|--------|---------|
| | 3.6 mM | 7.2 mM | 10.8 mM |
| 10 | 0.792 | 0.803 | 0.76 |
| 20 | 0.852 | 0.795 | 0.79 |
| 30 | 0.871 | 0.843 | 0.86 |

3.3.2.1 Determinación de la ventana de potencial del par de $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$

En los estudios voltamperometricos continuamente se cambió la concentración del electrolito soporte con la finalidad de determinar la concentración óptima para poder determinar las señales de reducción y oxidación de V. Es por ello que la concentración de 7 M parece la óptima debido a la esfera de coordinación formada a esta concentración de las especies electroactivas y el agua.

Para iniciar el estudio de un sistema electroquímico es necesario definir la ventana de potencial en el cual se encuentran las especies electroactivas de interés. La estrategia seguida en esta parte de la experimentación fue realizar una prueba en una ventana de potencial de -0.8 V a 1.37 V. Después de seleccionar la ventana de potencial se procedió a recortar de manera gradual la ventana hasta llegar a la especie de interés y mostrar su dependencia con los demás procesos en el mismo sistema de estudio.

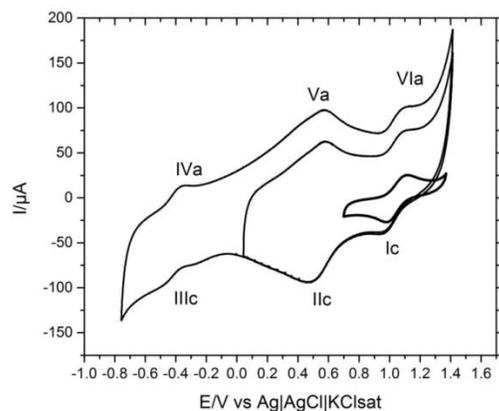


Figura 28. Voltamperograma cíclico de la solución 7.2 mM $\text{NaVO}_3 + 7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Ventana de potencial de -0.8 V a 1.370 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat}$, en dirección catódica.

La Figura 28 muestra el voltamperograma cíclico de una solución 7.2 mM de NaVO_3 + 7 M H_2SO_4 , en donde se observan seis picos denominados I, II, III, IV, V y VI. Los picos I y III se asocian a la reducción del par redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ en potenciales de 0.990 V y -0.598 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$. Esto mismo fue determinado por Elouadseri *et al.*, (1997) en donde estos pares redox se presentan en un valor de 0.68 y -0.57 V vs SCE.

El barrido de retorno anódico presenta tres picos IV y VI. El pico IV y VI se atribuyen a la oxidación de $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ respectivamente. Los picos V y II no se definen completamente y no se pueden atribuir concretamente a un estado de oxidación.

La información acerca del par $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ se limita al hecho que este par necesita una energía de activación grande y potenciales suficientemente negativos para llevar a cabo la reducción de V^{4+} a una velocidad polarográfico detectable (Roznyatovskaya *et al.*, 2016).

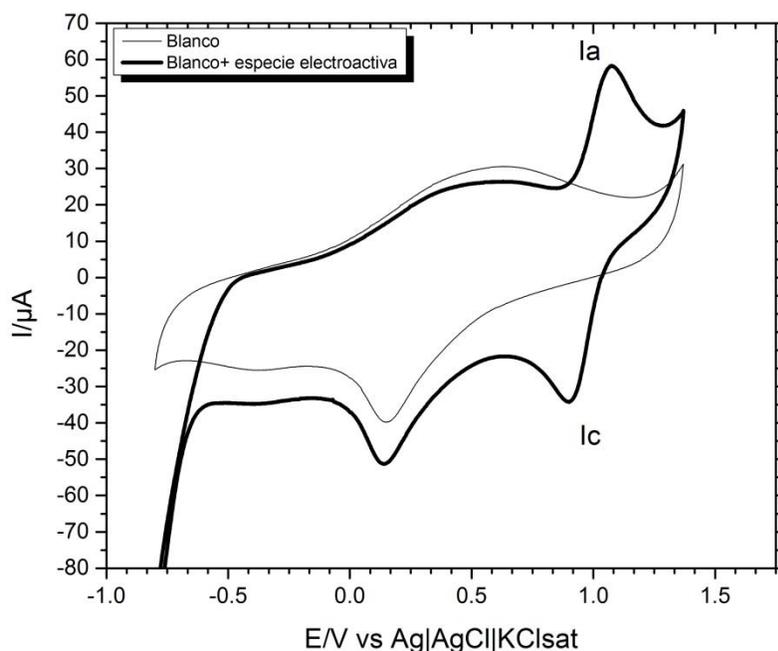


Figura 29. Voltamperograma de la solución de la solución 7 M de H_2SO_4 y especie electroactiva para la solución de 3.6 mM NaVO_3 y 7 M H_2SO_4 a 25°C y 1 atm, en dirección catódica.

La figura 29 muestra el voltamperograma de la solución de ácido sulfúrico 7 M y 3.6 mM de NaVO_3 en la ventana de potencial de -0.8 hasta 1.370 V en donde se identifican dos

señales de reducción denominadas I_c y I_{cc}, la primera corresponde a la reducción de V⁵⁺ a V⁴⁺ mientras la segunda se atribuye a una señal proveniente del electrolito soporte. Además en esta figura se observa una señal ancha en el electrolito soporte, esto se debe a un incremento en la corriente capacitiva del voltamperograma.

Como el interés en esta parte del proyecto es delimitar el sistema de estudio únicamente al par de V⁵⁺/V⁴⁺ porque este par fue el que se seleccionó para aplicar la recuperación en la muestra de catalizador gastado.

Es por ello que se realizó una prueba delimitando la ventana de potencial únicamente para el análisis del par V⁵⁺/V⁴⁺ y así compararlo con la solución de 7 M de H₂SO₄.

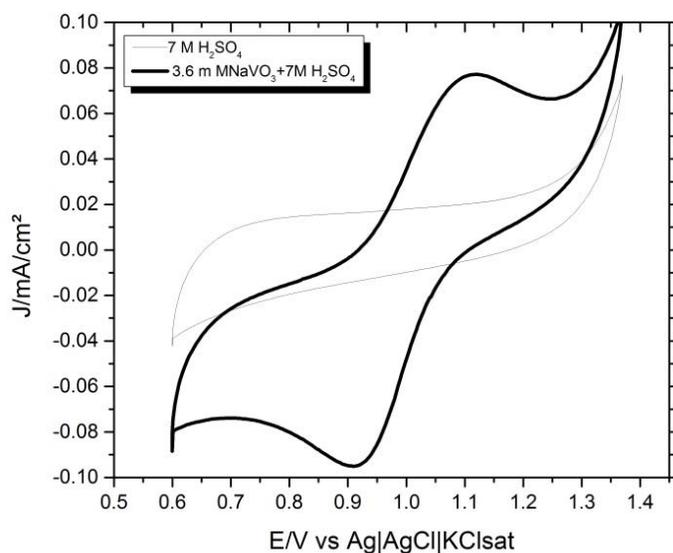


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones de 3.6 mM NaVO₃+ 7 M H₂SO₄, en dirección catódica comparado con el blanco.

La Figura 30 muestra el voltamperograma realizado a la solución de 3.6 mM NaVO₃ + 7M H₂SO₄ en una ventana de potencial de 0.6 V a 1.370 V con la finalidad de encontrar las diferencias en las señales del par V⁵⁺/V⁴⁺. En la cual se observa que efectivamente las señales de reducción y oxidación se deben a las especies de V.

Las Figuras 31,32 y 33 muestran los voltamperogramas de las soluciones de 3.6, 7.2 y 10.8 mM de $\text{NaVO}_3 + 7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. En el caso de la solución de 3.6 mM se observa que las señales de reducción y de oxidación se definen hasta la velocidad de 10 mVs^{-1} y las separaciones de picos alcanzan un valor máximo de 448 mV. Lo anterior indica un proceso electroquímico reversible. Por lo tanto, conforme disminuyen las velocidades de barrido las señales electroquímicas se definen.

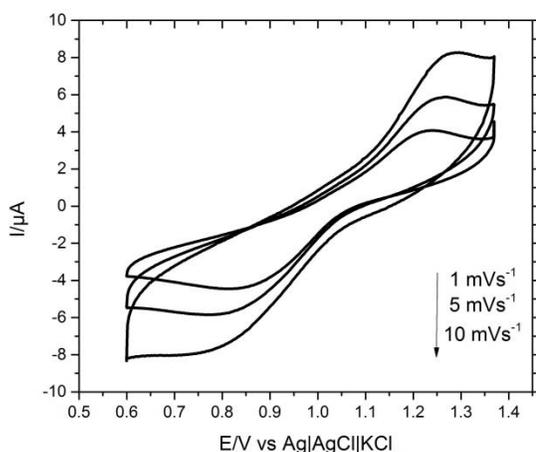


Figura 31. Voltamperograma cíclicos de la solución de 3.6mM $\text{NaVO}_3 + 7\text{M H}_2\text{SO}_4$, en dirección catódica.

Para los voltamperogramas realizados con una concentración 10.8 mM de NaVO_3 se observa que, a la velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} , la separación de picos es de 290 mV (Figura 33). Este valor es mucho menor que el de la concentración de 3.6 mM pero aun así se observa que el voltamperograma se define con el aumento de la velocidad de barrido.

En el caso de los sistemas reversibles, la velocidad de transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nerst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener el equilibrio en el electrodo la forma del voltamperograma cíclico toma algunos cambios. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltamperograma es como de un proceso reversible. Sin embargo, mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad de transporte de masa incrementa y llega a ser

comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltamperogramas es la separación de los picos anódicos y catódicos.

En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (ν) e intervalos de potencial. Es por eso que comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de las variaciones de velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen o desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados con los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso de estudio

Por todo lo anterior es importante determinar el coeficiente de difusión, la constante de velocidad heterogénea estándar, así como determinar si existen reacciones acopladas o procesos que afectan de manera inherente al par V^{5+}/V^{4+} . A continuación, se presenta el análisis desarrollado con estos parámetros.

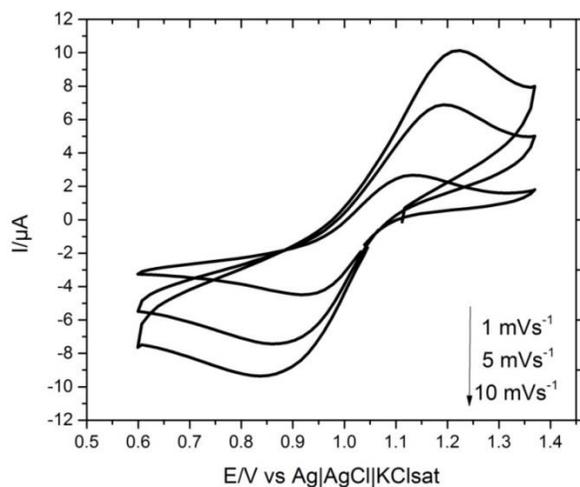


Figura 32. Voltamperograma cíclico de la solución de 7.2 mM $NaVO_3 + 7M H_2SO_4$.

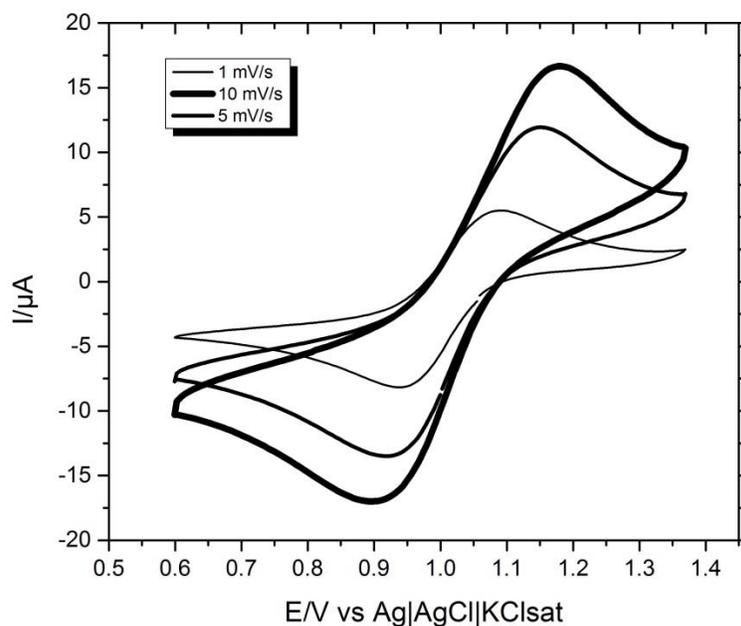


Figura 33. Voltamperograma cíclicos de la solución de 10.8 mM NaVO_3 +7M H_2SO_4 .

3.3. Estimación de parámetros electro-cinéticos del par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$

Para comenzar con el análisis de una curva voltamperometrica primero es necesario determinar si el par redox de interés es reversible o no. Esto se puede determinar mediante la separación de picos anódico y catódico en los voltamperogramas cíclicos mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} \quad (42)$$

Para una reacción reversible, el pico de corriente de la curva voltamperometrica puede ser descrita mediante:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (43)$$

Para una reacción irreversible, el pico de corriente catódico de la curva voltamperometrica puede ser descrita por:

$$i_{pc} = 2.99 \times 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} A C^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (44)$$

Donde I_{pc} es la corriente de pico catódica en A; n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica; A representa el área del electrodo en cm^2 ; C es la concentración de la solución en mol cm^{-3} ; D coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} , v es la velocidad de barrido en Vs^{-1} ; α coeficiente de transferencia de carga.

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1.857RT}{\alpha F} \quad (45)$$

Donde E_{pc} es el potencial de pico catódico en V; $E_{p/2}$ representa el potencial de media onda en V; R es la constante universal de los gases en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{M}$; F es la constante de Faraday que es 96500 C mol^{-1} ; T representa la temperatura en K y α representa un factor de proporcionalidad.

Cabe mencionar que las figuras 31,32 y 33 muestran únicamente muestran 3 velocidades de barrido y la cantidad de ciclos evaluados para la determinación del coeficiente de difusión y constante de velocidad heterogénea fueron más de tres para cada una de las concentraciones, en específico 10 ciclos para tener más puntos al momento de analizar los datos . Los demás ciclos se encuentran graficados en el ANEXO A4.

Tabla 12. Parámetros considerados en la estimación del coeficiente de difusión de la solución 7.2 mM NaVO₃ + 7 M H₂SO₄.

| $v(\text{mVs}^{-1})$ | $\Delta E_p(\text{V})$ | $E_{p/2}$ | $ E_{pc} - E_{p/2} $ | $\alpha^{1/2}$ | $D(\text{cm}^2/\text{s}) \times 10^6$ |
|----------------------|------------------------|-----------|----------------------|----------------|---------------------------------------|
| 1 | 0.17 | 1.03 | 0.08 | 0.29 | 1.44 |
| 5 | 0.27 | 1.04 | 0.14 | 0.37 | 1.28 |
| 10 | 0.32 | 1.05 | 0.16 | 0.39 | 1.14 |
| 20 | 0.36 | 1.06 | 0.18 | 0.42 | 1.04 |
| 30 | 0.38 | 1.05 | 0.19 | 0.44 | 0.91 |
| 40 | 0.43 | 1.04 | 0.22 | 0.46 | 1.09 |
| 60 | 0.44 | 1.05 | 0.22 | 0.47 | 1.05 |

Los experimentos electroquímicos se diseñan a menudo bajo la consideración de que

La *difusión* es el único mecanismo de transporte de masa. Incluso en los casos en los que se produce migración y convección, la difusión rara vez puede ser ignorada como un contribuyente importante al transporte de masa. Por lo tanto, el tratamiento teórico de un sistema electroquímico que involucra transporte de masa requiere la estimación del coeficiente de difusión de la especie redox de interés. Es por ello que se determinó este parámetro para V^{5+}/V^{4+} en tres diferentes concentraciones. La Tabla 12 y 13 muestran los parámetros considerados para realizar el cálculo del coeficiente de difusión.

El promedio de los coeficientes de difusión para V^{5+}/V^{4+} considerando una concentración de 7.2 mM de $NaVO_3$ es de $1.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ es cercano al valor reportado por E. Sum *et al.*, (1985) que está en un valor de $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Para concentración de 10.8 mM el coeficiente de difusión promedio fue de $1.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Algunos autores como E. Sum *et al.*, (1985) han determinado el coeficiente de difusión considerando un coeficiente de transferencia electrónica de 0.5, lo cual no es del todo correcto porque α está asociado a la reversibilidad de una reacción electroquímica. Los errores asociados con la determinación de α disminuirá la fiabilidad de la medida. Es por ello que para la reducción de V^{5+} a V^{4+} se determinaron los valores α para tener una medición confiable.

Para los sistemas cuasi reversibles, la corriente de pico es una función compleja de la constante heterogénea, por lo que no se puede obtener un valor fiable del coeficiente de difusión.

Tabla 13. Parámetros considerados en la estimación del coeficiente de difusión en la solución de 10.8 mM +7 M H₂SO₄.

| $v(mVs^{-1})$ | $\Delta E_p(V)$ | $E_{p/2}$ | $ E_{pc} - E_{p/2} $ | $\alpha^{1/2}$ | $D(cm^2/s) \times 10^6$ |
|---------------|-----------------|-----------|----------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | 0.14 | 1.02 | 0.07 | 0.83 | 1.84 |
| 5 | 0.20 | 1.04 | 0.10 | 0.68 | 1.47 |
| 10 | 0.25 | 1.04 | 0.12 | 0.61 | 1.44 |
| 20 | 0.29 | 1.04 | 0.14 | 0.57 | 1.39 |
| 30 | 0.32 | 1.05 | 0.16 | 0.54 | 1.35 |
| 40 | 0.34 | 1.05 | 0.17 | 0.52 | 1.46 |
| 50 | 0.36 | 1.06 | 0.17 | 0.51 | 1.38 |
| 60 | 0.37 | 1.06 | 0.18 | 0.49 | 1.38 |
| 70 | 0.38 | 1.06 | 0.19 | 0.49 | 1.40 |
| 80 | 0.39 | 1.06 | 0.19 | 0.48 | 1.38 |
| 90 | 0.40 | 1.06 | 0.20 | 0.48 | 1.45 |
| 100 | 0.41 | 1.06 | 0.20 | 0.47 | 1.44 |

3.3.2 Determinación de reacciones acopladas

Para estimar la existencia de reacciones acopladas a los sistemas electroquímicos se analizó la relación de i_{pc} vs $v^{1/2}$ y $i_{pc}/v^{1/2}$ vs v . Es por ello que se analizaron estos parámetros para cada una de las concentraciones del par V⁵⁺/V⁴⁺.

Las Figuras 39 a y b muestran una dependencia lineal de corriente de pico catódico con la velocidad de barrido. En cambio, la relación de $i_{pc}/v^{1/2}$ vs v no muestra un comportamiento constante. Esto posiblemente se debe a la existencia de reacciones acopladas, adsorción, carga de la doble capa o contribuciones por convección.

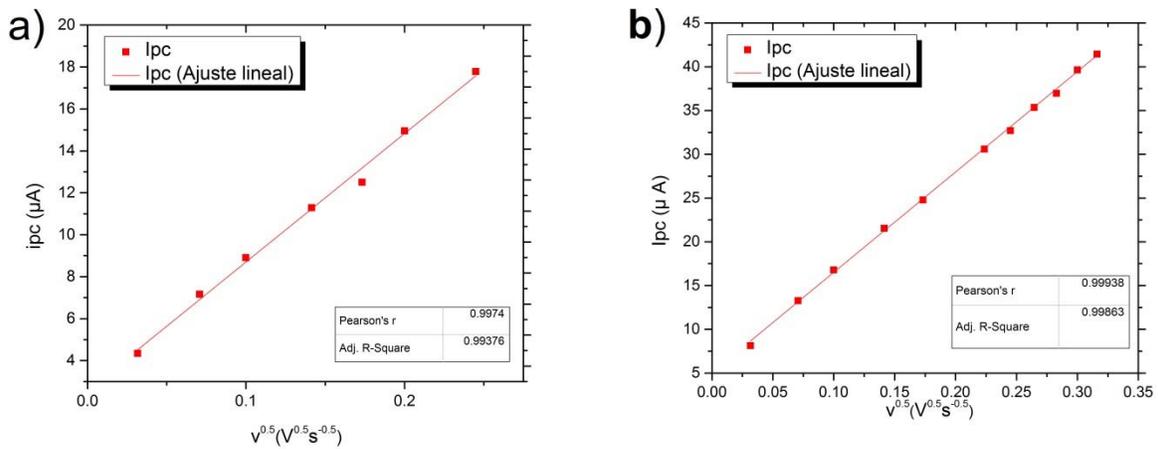


Figura 34. Gráfica de i_{pc} vs $v^{0.5}$ en la solución a) 7.2 mM NaVO_3 + 7 M H_2SO_4 y b) 10.8 mM NaVO_3 + 7 M H_2SO_4 .

Para la concentración de 10.8 mM de NaVO_3 (Figura 35) la relación de $i_{pc}/v^{1/2}$ decrece con el incremento de la velocidad de barrido lo que demuestra un comportamiento similar a lo reportado por Barrado *et al.*, (1997), aunque las velocidades trabajadas por estos autores fueron diferentes (0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 mVs^{-1}). Por otro lado, la relación de i_{pa}/i_{pc} tiende a 1 y decrece con el aumento de la velocidad de barrido.

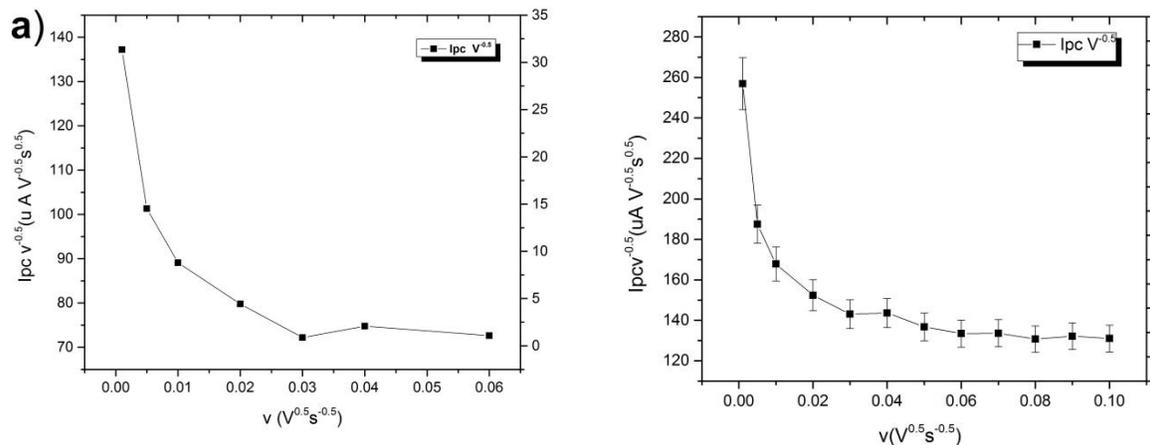
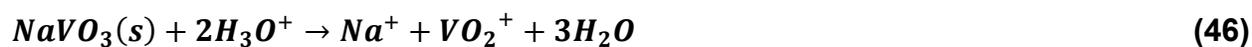


Figura 35. Gráfica de i_{pa} vs $i_{pc}/v^{1/2}$ en la solución de a) 7.2 mM NaVO_3 +7 M H_2SO_4 b) 10.8 mM NaVO_3 +7 M H_2SO_4 .

Barrado *et al.*, (1997), sugirieron una reacción química acoplada al proceso electroquímico; además, esta reacción tiene carácter irreversible. En base a esto se puede proponer la reacción que a continuación se describe:



Posteriormente continúa la reducción electroquímica de las especies disueltas:



Esta reacción electroquímica puede observarse cuando el V^{5+} está inicialmente en solución.

3.3.3 Determinación de la constante de velocidad estándar (k^0)

En un proceso electroquímico es necesario determinar la constante de velocidad heterogénea que representa físicamente la facilidad cinética de un par redox. Es por esto que se determinó para cada concentración este parámetro mediante la siguiente ecuación (Bard, 2001):

$$i_p = 0.227 nFC_0^0 k^0 \exp \left[-\frac{(\alpha n F)}{RT} (E_p - E^0) \right] \quad (48)$$

La gráfica de $\ln(i_p)$ vs $(E_p - E^0)$ se construye a diferentes velocidades de barrido. Tiene una pendiente de $(-\alpha n F / RT)$ y una intercepción proporcional a k^0 . El potencial formal del electrodo E^0 puede ser estimado a partir de voltamperogramas cíclicos. Para esto se considera el promedio de los picos de potenciales anódicos y catódicos E_{pa} y E_{pc} y se utiliza la siguiente fórmula:

$$E^0 = \frac{\sum_{i=1}^m (E_{pa_i} + E_{pc_i} / 2)}{m} \quad (49)$$

Donde m es el número total de ciclos utilizados en la voltamperometría cíclica.

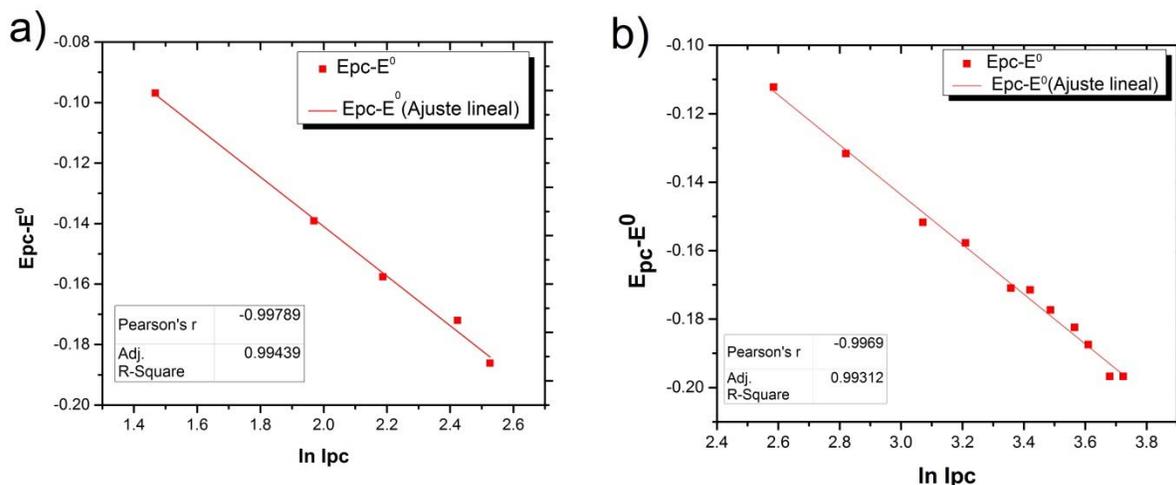


Figura 36. $\ln I_{pc}$ vs $E_{pc}-E^0$ para la solución a) 7.2 mM de $NaVO_3 + 7 M H_2SO_4$ b) 10.8 mM de $NaVO_3 + 7 M H_2SO_4$.

La figura 36 a muestra la gráfica de $\ln I_{pc}$ vs $E_{pc}-E^0$ a partir del voltamperograma de la figura 35. A partir de la intersección de la línea recta se calcula el valor de k^0 en $8.92 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$. La figura 36 b muestra la gráfica de $\ln I_{pc}$ vs $E_{pc}-E^0$ a partir del voltamperograma de la figura 36. A partir de la intersección de la línea recta se calcula el valor de k^0 en $5.9384 \times 10^{-8} \text{ cms}^{-1}$. En el caso del voltamperograma de la figura 34 no se pudo realizar esta análisis ya que la cantidad de ciclos evaluados para la concentración de 3.6 m M fue únicamente de 3. Como

Si bien mediante el análisis realizado no se puede conocer de manera detallada un sistema electroquímico, si se obtiene un enfoque del fenómeno así como una visión micro y macroscópica del sistema de tal manera que se pueden plantear las condiciones para llevar a cabo la recuperación del V presente en el CG y, de otros metales en general, para otro tipo de residuos.

3.4 Estudio cronoamperométricos

Mediante la técnica de cronoamperometría se determinó un coeficiente de difusión con el propósito de compararlo con el obtenido mediante voltamperometria cíclica. Para esto se aplicaron seis potenciales constantes al sistema electroquímico.

Estos potenciales se seleccionaron en base al valor de reducción de las especies de interés mediante un estudio voltamperometrica. Se realizó cronoamperometría a la solución de 10.8 mM NaVO₃ seleccionando seis potenciales posteriores al valor máximo de la reducción de V⁺⁵. Se decidió seleccionar la concentración más alta ya que es la que ofreció mejor respuesta en los voltamperogramas cíclicos.

Para un electrodo plano grande, la corriente está limitada por difusión tras aplicar un rango de potencial seguida por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (50)$$

Donde n es el número de electrones transferidos; F es la constante de Faraday cuyo valor es de 96500 Cmol⁻¹; A es el área del electrodo en cm²; D es el coeficiente de difusión en cm²s⁻¹; C es la concentración de la solución en mol cm⁻³; t es el tiempo de la electrólisis en s.

Para electrodos con difusión lineal, el coeficiente de difusión lineal puede ser calculado a partir de una gráfica de i vs t^{-1/2}. La pendiente de la recta es la línea recta que más se ajuste a la ecuación 6 y el coeficiente de difusión se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{(\text{pendiente})^2 \pi}{(nFAC^*)^2} \quad (51)$$

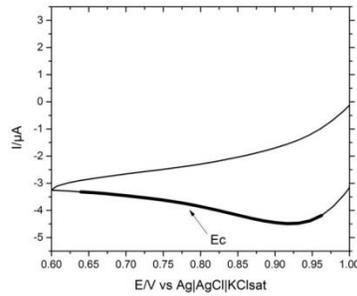


Figura 37 . Zona seleccionada para aplicar potenciales constantes para la solución de 10.8 mM de $\text{NaVO}_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$.

En la figura 37 se muestra la zona seleccionada para realizar la cronoamperometría. Por lo regular se busca una zona donde el transporte sea controlado por difusión. Una vez distribuidos los átomos estos deben viajar para recorrer grandes distancias con el fin de formar un núcleo. Dado que los átomos son energéticamente desfavorables tienen que agrupar un gran número de núcleos pequeños.

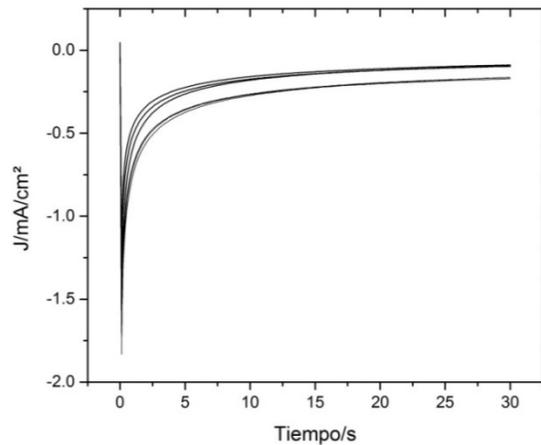


Figura 38. Cronoamperograma de la solución 10.8 m M $\text{NaVO}_3 + 7$ M H_2SO_4

En la figura 38 se muestra un cronoamperograma de la solución de 10.8 mM de $\text{NaVO}_3 + 7$ M H_2SO_4 en el cual se aplicaron seis potenciales constantes los cuales son 0.710 V, 0.720, 0.730 V, 0.740 V, 0.750 V y 0.800 V.

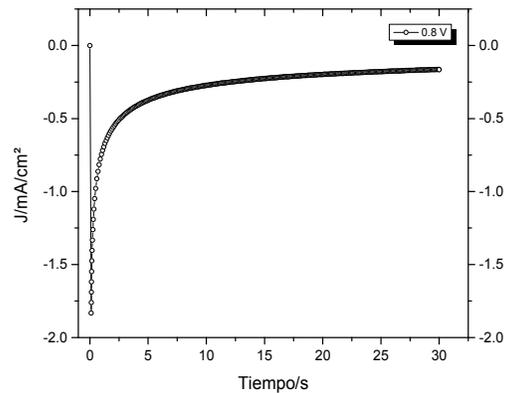
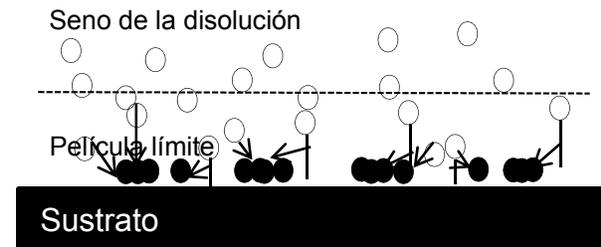
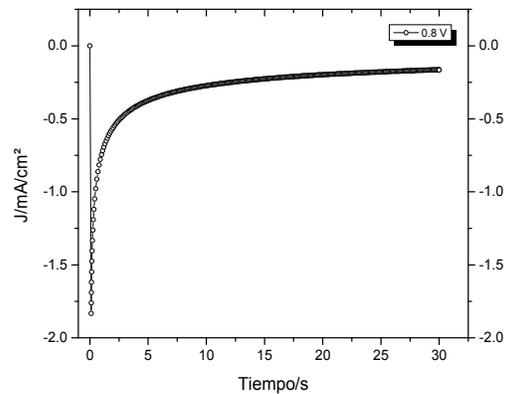
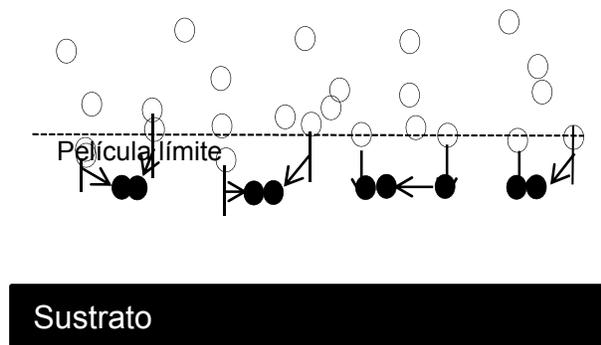
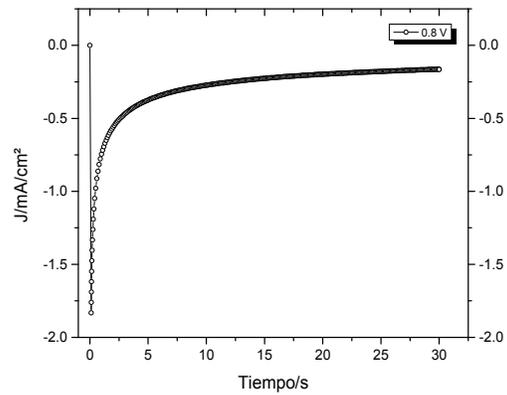
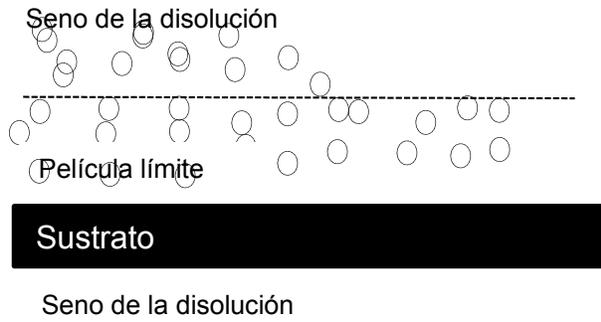


Figura 39. Representación esquemática del fenómeno que envuelve el proceso de nucleación en la formación de un depósito: a) baja concentración de un metal, b) estado en el inicio de la electro-reducción y c) estado estacionario de la electro-reducción (Grujic et al., 2001).

3.5 Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Mediante la técnica de RDE se puede estimar el coeficiente de difusión por convección de reactivos y productos debido a que el flujo de masa se mantiene en estado estacionario. Por lo tanto, no existen cambios en la capacitancia de la doble capa durante las mediciones. Mediante el uso de esta técnica se determinó el coeficiente de difusión para V^{3+}/V^{2+} . Para esto se utilizó la ecuación 52, donde F ; es la constante de Faraday (96500 C/mol); ω es el momento angular en s^{-1} ; ν en viscosidad cinemática en cm^2/s .

Para este caso se consideró la viscosidad cinemática del agua que es de $0.009 cm^2/s$ y i_L es la corriente límite en A.

$$i_L = 0.62nFA C^* D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} \quad (52)$$

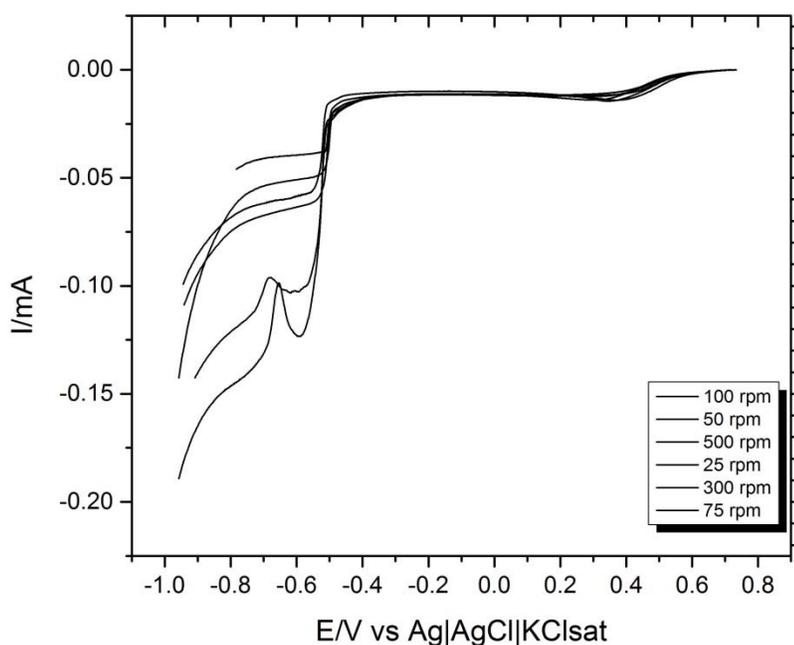


Figura 40. Voltamperogramas lineales de la solución 3.6 mM de $NaVO_3$ a una velocidad de 1 m V/s y velocidades de rotación de electrodo de 25, 50 y 75 rpm.

La figura 40 muestra los voltamperogramas lineales realizados para una concentración de 3.6 m M de $NaVO_3$ a una velocidad de $1 mV s^{-1}$ con diferentes velocidades de rotación de electrodo y en un rango no menor a 500 rpm, esto se hace, para mantenerse en régimen laminar y no propiciar un vórtice al momento de realizar las pruebas.

La corriente límite del disco de carbón vítreo se graficó en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación y se obtuvo una línea recta que pasa a través del origen (Figura A.5.11, anexo A.5).

Esto indica que la reducción de V^{3+} se encuentra controlada por difusión-convección. A partir de la pendiente de esta línea recta fue calculado el valor del coeficiente de difusión que fue de $6.676 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Sum *et al.*, 1985).

3.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para el caso de la impedancia se polarizó a 0.9075 V para la solución 3.6 mM de NaVO_3 + 7 M H_2SO_4 . A continuación se presenta el espectro de impedancia obtenido en esta concentración, así como sus valores de la resistencia de la solución, a la transferencia de carga y capacitancia (Figura 41).

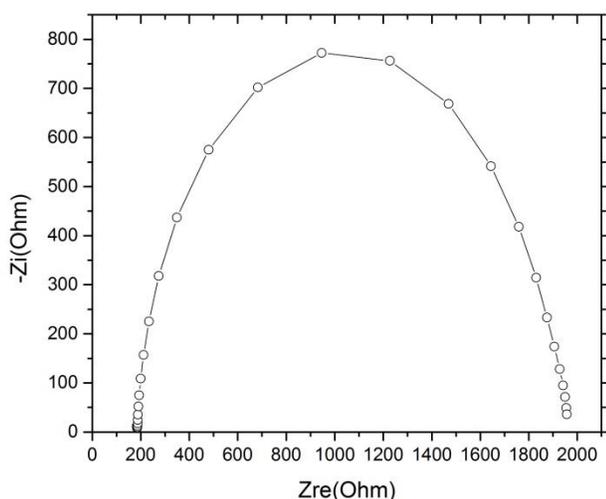


Figura 41. Espectro de impedancia de la solución 3.6 M NaVO_3 +7M H_2SO_4 .

Para el par V^{5+}/V^{4+} , tiene una resistencia de la solución de 180 ohm, resistencia a la transferencia de carga de 1950 ohm y una capacitancia de la doble capa de 16.5×10^{-5} F

CONCLUSIONES

El objetivo principal del estudio fue determinar las condiciones a nivel laboratorio de la posible recuperación de V presente en un catalizador gastado. Primeramente, se realizó el estudio electroquímico. A continuación se presentan las conclusiones de este estudio electroquímico:

- Mediante la técnica voltamperometría cíclica se identificaron las señales de reducción de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} a diferentes valores de potencial cambiando la concentración de la especie electroactiva y electrolito soporte muy cercano a los reportados en la literatura.
- Del criterio de reversibilidad aplicados al análisis de los voltamperogramas cíclicos se determinó que los pares V^{5+}/V^{4+} , V^{4+}/V^{3+} y V^{3+}/V^{2+} son electroquímicamente irreversibles.
- Mediante el estudio de inversión de potencial se logró delimitar el sistema de estudio al par V^{5+}/V^{4+} .
- La ventana de potencial donde se observa el proceso de oxidación-reducción del par V^{5+}/V^{4+} es de 0 a 1.379 V vs Ag|AgCl|KCl mientras que la ventana donde se llevan a cabo todos los procesos es de 0.8 a 1.370 V Ag|AgCl|KCl.
- La concentración de electrolito soporte que mejores resultados presenta para la reducción de V^{5+} a V^{4+} es de 7M H_2SO_4 mientras que de especie electroactiva es de 10.8 mM.
- De acuerdo a la estimación de parámetros electro cinéticos se determinó el coeficiente de difusión para la concentración de 10.8 mM $NaVO_3 + 7 M H_2SO_4$ en $1.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ mientras que el coeficiente de velocidad heterogéneo en $5.9384 \times 10^{-8} \text{ cms}^{-1}$.
- También se puede identificar que el proceso oxido-reducción del par de V^{5+}/V^{4+} tiene una reacción acoplada que posiblemente complica la recuperación de V^{4+} .

Además, como parte de los objetivos específicos, se tiene lo siguiente:

- La cantidad de V posiblemente recuperable de las muestras de catalizador gastado FCC es de 0.206%.

- De acuerdo al estudio termodinámico, los estados de oxidación de V que se pueden recuperar en medio acuoso es V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} ya que el V^{2+} no es posible que ocurra en la naturaleza a condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente.
- El V^{4+} es el estado más susceptible a recuperación debido que es el estado más cercano al V presente en las muestras de catalizadores gastados (Información del manual del fabricante).

Con este trabajo de investigación se estudió el comportamiento electroquímico de V en una solución acida, mediante concentraciones fijadas en base a la caracterización de muestras de catalizador gastado. En este estudio se delimitó el sistema de estudio a el par V^{5+}/V^{4+} debido a la complejidad de la química del V. Los resultados obtenidos representan una etapa preliminar a la recuperación de V de catalizadores gastados FCC, con lo cual, la hipótesis es válida, ya que conociendo los estados de oxidación mediante un estudio termodinámico y electroquímico experimental se pueden determinar las condiciones a nivel laboratorio para su posible recuperación de V.

PERSPECTIVAS DEL PROYECTO.

El estudio electroquímico de soluciones preparadas de V representa la parte inicial del proceso de recuperación de este metal, es por ello que a continuación se enlistan actividades que permitan realizar la posible recuperación selectiva de V.

- Realizar un estudio electroquímico disminuyendo la concentración de ácido sulfúrico y utilizar otros medios complejantes como ácidos orgánicos.
- Analizar la influencia del Ni en la reducción de V^{5+} .
- Utilizar distintos electrolitos soportes para analizar la reducción de V^{5+} a V^{4+} .
- Un estudio de microelectrólisis con diferentes materiales de sustrato para evaluar los efectos cinéticos y la influencia del material de electrodo para el electro-reducción de V.
- Un estudio de macroelectrólisis con diferentes concentraciones de V para estudiar figuras de mérito.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Muhammad **Imtiaz**, Muhammad Shahid Rizwan, Shuanglian Xiong, Hailan Li, Muhammad Ashraf, Sher Muhammad Shahzad, Muhammad Rizwan, Shuxin Tu.. *Environment International* 80. 79-88.
2. **Poledniok** y Buhl, Poledniok, J., Buhl, F. (2003) *Talanta* 59, 1-8.
3. **Małuszynski**, M.J (2007) Vanadium in Environment, Ochrona Srodowiska i Zasobów *Naturalnych, Ochr´ Sr Zasobów Nat* 31, pp. 475-478.
4. **Baroch**, F., 2006. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologypp.1-18.
5. **Lide**, D.R., 2008. CRC Handbook of Chemistry and Physics.88th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, pp, 4-40 (4-90,4-92,4-98).
6. **Stanislav S.** Naboychenko, Irina B. Murashova. Production of Rare Metal Powders. Ural State Technical University (UPI), Yakateringburg, Russia.
7. Quinggui **Xiao**, Yin Chen, Yiyong Gao, Hongbin Xu, Yi Zhang (2010) *Hydrometallurgy* 104(2): 216-221.
8. Marin S. **Villarreal**, B.I. Kharisov, L.M. Torres-Martinez and V.N. Elizondo (1999) *Ind. Eng. Chem. Res* 38: 4624-4628.
9. E.G. **Shirinov**, Z.G. Gasanly, D.M. Ganbarov (2008) *Russian Journal of Applied Chemistry* 82(7):1230-1233.
10. **Shang**-Lin Tsai, Min-Shing Tsai (1998) *Resources, conservation and recycling* 22:163-176.
11. P.K. **Tripathy**, R.H. Rakhasia, R.C. Hubli, A.K. Suri (2003) *Research Bulletin* 38:1175-1182.
12. **Hyung Sum Kim** (2010) *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2571).
13. **Khin** Moh Mog Aung, Yeng-Peng Ting (2005) *Journal of Biotechnology* 116:159-170.
14. **E. sum**, M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos (1985) *Journal of Power Sources* 16:85 -95.
15. **E. sum**, M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos (1985) *Journal of Power Sources* 15:179 – 190.
16. M. **Kazacos**, R. Mc Dermott (1988) Patent Application PCT/AU88/00473, Australia
17. E. G. **Shirinov**, Z. G. Gasanly, and D. M. Ganbarov (2008) *Russian Journal of Applied Chemistry* 82(7):1230–1233.
18. Wei **Weng**, Mingyong Wang, Xuzhong Gong, Zhic Wang, DongWang , Zhan cheng Guo (2015) *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 55:47–53.
19. **Galloni** P., Conte V y Floris B (2015) *Coordination Chemistry Reviews* 301-302:240-299.
20. **Liu**, A., Li, L., Yu, L (2003) *Metal Mine* 328:61–64.
21. A.J. **Morales**, A. Ramírez, F.J. Carrillo, G. Martínez y P. Vite (2010) *Avances de Ciencia e Ingeniería* 2:15-24.
22. Gaku **Oriji**, Yasushi Katayama, Takashi Miura (2005). *Journal of Power Sources* 139:321-324.
23. LI **Xiao**-gang, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, CHEN Li-quan. J. Cent. South Univ.Technol (2007) 01-0051-06.
24. E. **Barrado**, R.Pardo, Y.Castrillejo, M.Vega (1997) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 427:35-42.
25. (Hu et al., 2009). *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2571).
26. **Kesler**, Stephen E. Simon, Adam C. (2015). *Mineral Resources, Economics and the Environment - About This Book*. Cambridge University Press. Online version available at:

27. **Wills**, Barry A. (2006). Wills' Mineral Processing Technology - An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery (7th Edition) - Appendix 1: Metallic Ore Minerals. Elsevier. Online version available at:
28. **Wills**, Barry A. Finch, James A. (2016). Wills' Mineral Processing Technology - An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery (8th Edition) - Appendix I: Metallic Ore Minerals. Elsevier. Online version available at:
29. **Washburn**, E.W. (1926 - 1930; 2003). International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st Electronic Edition) - Be (NO₃)₂·3H₂O to CsLiCl₂. Knovel. Online version available at:
30. **Selley**, Richard C. Cocks, L. Robin M. Plimer, Ian R. (2005). Encyclopedia of Geology, Volumes 1 - 5 - Vanadates. Elsevier. Online version available at:
31. K.P.V. **Lei a**, T.A. Sullivan, Metal. Trans.2 (1971) 2312-2314.
32. K.P.V.**Lei b**, T.A. Sullivan, Report of investigation-7484, US Bureau of Mines, 1971.
33. P. **Henry**, A. Van Lierde. Hydrometallurgy 48(1998) 73-81.
34. Schaschke, 2014. Schaschke, Carl. (2014). Dictionary of Chemical Engineering - catalytic cracking. Oxford University Press.
35. **MacCallum**, J.R. and Vincent, C.A. Polymers Electrolyte Reviews-1. Elsevier Applied Science. London (1987).
36. **Inagaki**, Michio Kang, Feiyu. (2016). Materials Science and Engineering of Carbon - Characterization - 5. Scanning Electron Microscopy. Elsevier.
37. **Kohli**, Rajiv Mittal, K.L (2016) Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 1 - Fundamentals and Applied Aspects (2nd Edition) - 9.1 Scanning Electron Microscopy. Elsevier. Online version available at:
38. G. **Jones** and J.H. Colvin, J. Am. Chem.Soc, 66, 1563 (1944).
39. G. **Jones** and J.H. Colvin, J. Am. Chem. Soc, 66, 1573 (1944).
40. J.O. Hill, I.G. Warsley and L.G. Hepler, Chem Rev, 71, 127 (1971).
41. D.**Sun**, X. Z. Li, M. Brungs and D. Trimm. (1998). Wat. Sci. Tech. Vol. 38. No. 4-5, pp.211-217.
42. W. **Letzsch**, 2014. Global demand for catalytic technology increases. Fuel Hart Energy Pub.
43. Nataliya **Roznyatovskaya**, Jens Noack, Matthias Fühl, Karsten Pinkwart, Jens Tübke (2016) Electrochimica Acta 211:926-932.
44. Nir **Pour**, David G. Kwabi, Thomas Carney, Robert M. Darling, Michael L. Perry, and Yang Shao-Horn (2015) J. Phys. Chem 119 (10): 5311–5318.
45. V. **Reyes-Cruz**, I. González, M.T. Oropeza (2004) Electrochimica Acta 49 (25): 4417-4423.
46. V. **Reyes-Cruz**, C.Ponce-de-León, I. González, M.T. Oropeza (2002) Hydrometallurgy 65 (2-3): 187-203.
47. Alejandro R. **Alonso**, Gretchen T. Lapidus, Ignacio González (2007). Hydrometallurgy 85: 144-153.
48. Alejandro R. **Alonso**, Gretchen T. Lapidus, Ignacio González (2008) Hydrometallurgy 92:115-123.
49. M. Elena **Poisot-Diaz**, Ignacio González, Gretchen T. Lapidus (2008) Hydrometallurgy 93: 23-29.
50. M. Elena **Poisot-Diaz**, Alejandro R. Alonso, Ignacio González, Gretchen T. Lapidus (2008) Hydrometallurgy 129-130: 90-96.

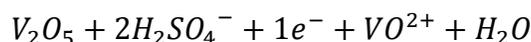
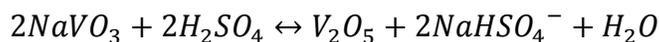
51. Xuejiao **Zhou**, Chang Wei, Minting Li, Shuang Qiu, Xingbin Li (2011) *Hydrometallurgy* 106: 104-112.
52. **Pourbaix M** (1966) *Atlas of electrochemical equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, Oxford.
53. **Evans**, H.T., Garrels, R.M (1958). *Geochim. Cosmochim. Acta* 15: 131-149.
54. **Post**, K., Robins, R.G (1976) *Electrochimica Acta* 21(6):401-405.
55. Ing-Feng Hu, Dale H. Karweik and Theodore Kuwana (1985) *J. Electroanal. Chem* 188: 59-72.
56. **Chanyong** Choi, Soohyun Kim, Riyul Kim, Yunsuk Choi, Soowhan Kim, Ho-young Jung, Jung Hoon Yang, Hee-Tak Kim (2017) A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69: 263-274.
57. Marina **Privman**, Tadeusz Hepe. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 382 (1995) 137-144.
58. Donald T. **Sawyer**, Andrzej Sobkowiak, Julian L. Roberts. *Electrochemistry for Chemist*, 2nd Edition.
59. Allen J. **Bard**, Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Editon.
60. F. **Rahman**, M. Skyllas-Kazacos. *J. Power Sources*, 72 (1998)105-110.
61. M. **Cheng**. Ms Thesis. University of New South Wales, Sydney, Australia (1991).
62. Darko **Grujicic**, Batric Pesic. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901-2912.
63. Wenjun **Wang**, Xinzhuang Fan, Jianguo Liu, Chuanwei Yan, Chaoliu Zeng. *Journal of Power Sources* 261(2014) 212-220.
64. W.H. **Wang**, X.D. Wang. *Electrochimica Acta* (2007) 6755-6762.
65. I. **Asghari**, S.M. Mousavi, F. Amiri, S. Tavassoli. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1069-1081
66. **Schinner**, F., Burgstaller, W., 1989. *Environ. Microbiol.* 55, 1153-1156.
67. M. **Gattrell**, J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy and C. W. Wu. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (1) A123-A130 (2004)
68. F.M. **Lee**, R.D. Knudsen, D.R. Kidd. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31 (1992), pp. 487-490.
69. Alejandro Rafael **Alonso** Gómez. Tesis de Doctorado (UAM-Iztapalapa)(2007).
70. **Zhijun** Jia, Baoguo Wang, Shiqiang Song and Xiao Chen. *Journal of the Electrochemical Society*. (2012), 159, 6, A843-A847.
71. Sui **Peng**, Nangfang Wang, Chao Gao, Ying Lei, Xinxiang Liang, Suqin Liu, Younian Liu. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 4314-4321.
72. Sui **Peng**, Nang-Fang Wang, Xiao-Juan Wu, Su-Qin-Liu, Dong Fang, You-Nian Liu, Ke-Long Huang. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 643-649.
73. Sha **Li**, Kelong Huang, Suqin Liu, Dong Fang, Xiongwei Wu, Dan Lu, Tao Wu. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5483-5487.
74. C. T. **Wang**, E. F. Baroch, S. A. Worcester, and Y.S. Shen. *Metallurgical transactions* 1(1970).
75. US Atomic Energy Commission. Carbon reduction process. Patent USA No. 3 463 634.
76. Yu. V. **Efimov**, V.V. Baron and E. M. Savitskii, Vanadium and Its Alloys [in Russian].
77. E. M. **Savitskii** and G.S. Burkhanov, Rare Metals and Alloys [in Russian], Nauka, Moscow (1980).
78. G. Várhegyi, I. Fekete, and I. Sandor, Vanadium szinitési termék morfológiai vizs-gálata, Femipari Kut. Intéz. Kozl., No. 10, 187-202 (1971).

79. Thi **Hong** Nguyen, Man Seung Lee. *Hidrometallurgy* 136 (2013) 65-70.
80. Selley, Richard C. Cocks, L. Robin M. Plimer, Ian R. (2005). *Encyclopedia of Geology*,

ANEXOS.

A.1 Determinación de las concentraciones de NaVO_3

Las siguientes reacciones se llevan a cabo en el medio para la sal de V



A partir de las ecuaciones anteriores se determinan las concentraciones utilizadas en el estudio electroquímico.

Para medir 3.6, 7.2 y 10.8 mM NaVO_3 , es necesario hacer los siguientes cálculos:

Para preparar 3.6 mM NaVO_3

$$0.025\text{L} \times 0.0036 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 121.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{0.010973 \text{ g}}$$

Para preparar 0.0072 M NaVO_3

$$0.025 \text{ L} \times 0.0072 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 121.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{0.0219474 \text{ g}}$$

Para preparar 0.00108 M NaVO_3

$$0.025 \text{ L} \times 0.00108 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 121.93 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{0.0329211 \text{ g}}$$

En el caso de las concentraciones de ácido sulfúrico:

Para 0.5 M de H_2SO_4

$$0.025\text{L} \times 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100\text{g}}{97.8 \text{ g de pureza}} \times \frac{1\text{mL}}{1.84\text{g}} = 0.6813\text{mL}$$

Para 1 M de H_2SO_4

$$0.025\text{L} \times 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100\text{g}}{97.8 \text{ g de pureza}} \times \frac{1\text{mL}}{1.84\text{g}} = 1.3625 \text{ mL}$$

Para 3 M de H_2SO_4

$$0.025\text{L} \times 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100\text{g}}{97.8 \text{ g de pureza}} \times \frac{1\text{mL}}{1.84\text{g}} = 4.0877\text{mL}$$

Para 5 M de H_2SO_4

$$0.025\text{L} \times 5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100\text{g}}{97.8 \text{ g de pureza}} \times \frac{1\text{mL}}{1.84\text{g}} = 6.8100\text{mL}$$

Para 7 M de H_2SO_4

$$0.025\text{L} \times 7 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 98.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{100\text{g}}{97.8 \text{ g de pureza}} \times \frac{1\text{mL}}{1.84\text{g}} = 9.5380\text{mL}$$

Anexo A.2 Energía de Gibbs de formación de especies en el sistema V-S-H₂O a 298.15

K^a

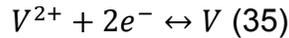
| Especies | Estados de oxidación | Estado ^b | $\Delta G^0_f / \text{KJ mol}^{-1}$ |
|--|----------------------|---------------------|-------------------------------------|
| V ²⁺ | II | ac | -218 |
| VO | II | s | -404 |
| *VOH ⁺ | II | ac | -417 |
| V ³⁺ | III | ac | -251 |
| V₂O₃ | III | s | -1139 |
| VO ⁺ | III | ac | -451 |
| VOH ²⁺ | III | ac | -471 |
| VO ²⁺ | IV | ac | -446 |
| V₂O₄ | IV | s | -1318 |
| V ₄ O ₉ ²⁻ | IV | ac | -2784 |
| *HV ₂ O ₅ ⁻ | IV | ac | -1508.96 |
| VO ₂ ⁺ | V | ac | -587 |
| V₂O₅ | V | s | -1419 |
| H ₂ V ₁₀ O ₂₈ ⁴⁻ | V | ac | -7729 |
| HV ₁₀ O ₂₈ ⁵⁻ | V | ac | -7708 |
| V ₁₀ S ₂₈ ⁶⁻ | V | ac | -7675 |
| HV ₂ O ₇ ³⁻ | V | ac | -1792 |
| V ₂ O ₇ ⁴⁻ | V | ac | -1720 |
| V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ | V | ac | -3202 |
| H ₂ VO ₄ ⁻ | V | ac | -1020 |
| HVO ₄ ²⁻ | V | ac | -974 |
| VO ₄ ³⁻ | V | ac | -899 |
| # VSO ₄ ⁺ | III | ac | -1004 |
| # VOSO ₄ | IV | ac | -1200 |
| # VO ₂ SO ₄ ⁻ | V | ac | -1337 |
| H ₂ S | | ac | -27.87 |
| HS ⁻ | | ac | 12.05 |
| HSO ₄ ⁻ | | ac | -756 |
| SO ₄ ²⁻ | | ac | -744 |
| H ₂ O | | l | -237.178 |

^aLas especies marcadas con *fueron originadas a partir *Post y Robins (1976)*; las especies de V marcadas con # fueron calculados a partir de *Hogfeldt (1983)* y *Bard et al. (1985)*; Otros valores se tomaron de la fecha más reciente de los datos termodinámicos evaluados por Bard et al. (1985).^b ac, acuoso, líquido; y s, solido.

Anexo A.3 Determinación de las reacciones para la construcción de diagramas de Pourbaix

A continuación se muestran tres ejemplos de la forma en cómo se determinan las reacciones horizontales, verticales e inclinadas en el diagrama de Pourbaix.

1. Reacciones que no dependen del pH (líneas horizontales).



$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{productos}} - \Delta G^0_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^0 = 0 - (-218 \text{KJmol}^{-1}) = 218 \text{KJmol}^{-1}$$

$$V = JC^{-1} \quad C = JV^{-1}$$

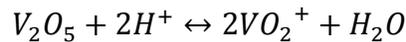
$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{218000 \text{J}}{2 \text{mole}^- \times 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times \frac{\text{JV}^{-1}}{1\text{C}}} = -\frac{218000}{193000 \text{V}^{-1}} = -1.13 \text{V}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{V}{V^{2+}}$$

$$E = -1.13 \text{V} - 0.06/2 \log[V] + 0.06/2 \log[V^{2+}]$$

$$E = -1.13 \text{V} + 0.06/2 \log[V^{2+}] = -1.13 \text{V} + 0.03 \log[V^{2+}]$$

2. Reacciones que dependen pH pero son independientes del potencial (líneas verticales).



$$\Delta G^0 = 2(-587 \text{KJmol}^{-1}) + (-237.178 \text{KJmol}^{-1}) - (-1419 \text{KJmol}^{-1})$$

$$= 7.8221419 \text{KJmol}^{-1}$$

$$K = \frac{[VO_2^+]^2 [H_2O]}{[V_2O_5] [H^+]^2}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$

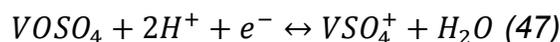
$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{2.303 RT} = -\frac{7822 \text{Jmol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{K}} = -1.370 \quad [VO_2^+] = 10^{-6} \text{M}$$

$$-1.370 = 2 \log[VO_2^+] + \log[H_2O] - \log[V_2O_5] - 2 \log[H^+]$$

$$-1.370 + 2 \log[H^+] = 2 \log[VO_2^+]$$

$$\log[VO_2^+] = -0.68 - \text{pH}$$

3. Reacciones en las cuales hay un intercambio de electrones y cambio de pH (líneas inclinadas).



$$\Delta G^0 = -1004 \text{ KJ mol}^{-1} - 237.178 \text{ KJ mol}^{-1} + 1200 \text{ KJ mol}^{-1} = -41.178 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{-41178 \text{ J}}{1 \text{ mole}^- \times 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times \frac{\text{JV}^{-1}}{1\text{C}}} = -\frac{-41178}{96500 \text{V}^{-1}} = 0.427 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{VSO}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{VOSO}_4][\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0.427 \text{ V} - 0.06[\log(\text{VSO}_4^+) + \log(\text{H}_2\text{O}) - \log(\text{VOSO}_4) - 2\log(\text{H}^+)]$$

$$E = 0.427 \text{ V} - 0.12 \text{ pH} + 0.06 \log \frac{[\text{VOSO}_4]}{[\text{VSO}_4^+]}$$

De esta manera se realizaron los cálculos para las otras 64 reacciones. Los resultados se muestran en las siguientes tablas.

Anexo A.4 Reacciones y ecuaciones termodinámicas para el sistema V-S-H₂O

Reacciones químicas

II.



$$\log[\text{V}^{2+}/\text{VOH}^+] = 6.617 - \text{pH}$$



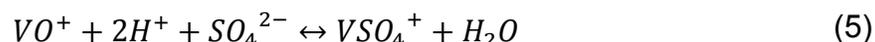
$$\log(\text{V}^{2+}) = 8.929 - \text{pH}$$



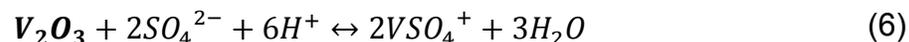
III.



$$\log[(\text{V}^{3+})(\text{HSO}_4^-)/(\text{VSO}_4^+)] = 0.545 - \text{pH}$$



$$\log[(\text{VO}^+)(\text{SO}_4^{2-})/(\text{VSO}_4^+)] = -7.873 + 2\text{pH}$$

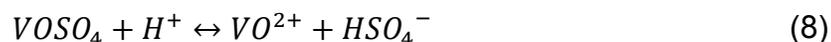


$$\log[(\text{VSO}_4^+)/\text{SO}_4^{2-}] = 8.028 - \text{pH}$$



$$\log(\text{VO}^+) = 0.156 - \text{pH}$$

IV.



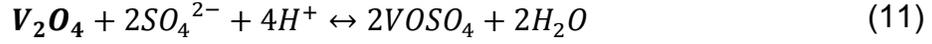
$$\log[(\text{VO}^{2+})(\text{HSO}_4^-)/(\text{VOSO}_4)] = 0.282 - \text{pH}$$



$$2\log(VOSO_4) - \log(HV_2O_5^-) = 20.129 - 5pH + 2\log(SO_4^{2-})$$



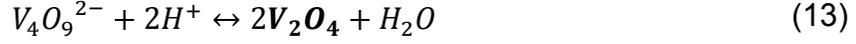
$$2\log(V_4O_9^{2-}) - 2\log(HV_2O_5^-) = 0.571$$



$$\log(VOSO_4) = 5.564 - 2pH + \log(SO_4^{2-})$$



$$\log(HV_2O_5^-) = pH - 8.201$$

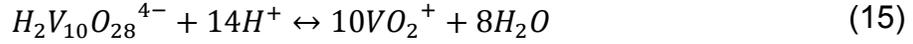


$$\log(V_4O_9^{2-}) = 2pH - 15.831$$

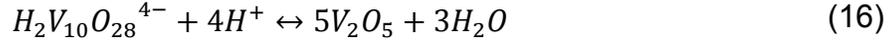
V.



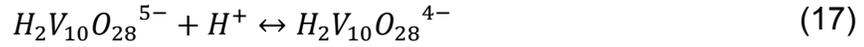
$$\log(VO_2^+) = -pH - 0.720$$



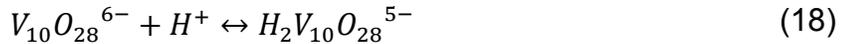
$$10\log(VO_2^+) - \log(H_2V_{10}O_{28}^{4-}) = 6.720 - 14pH$$



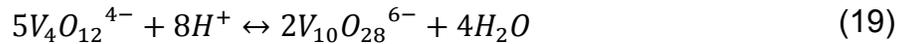
$$\log(H_2V_{10}O_{28}^{4-}) = 4pH - 13.931$$



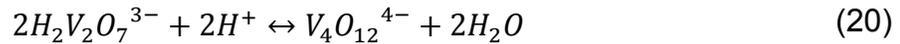
$$\log[H_2V_{10}O_{28}^{4-}/H_2V_{10}O_{28}^{5-}] = 3.678 - pH$$



$$\log[H_2V_{10}O_{28}^{5-}/V_{10}O_{28}^{6-}] = 5.780 - pH$$



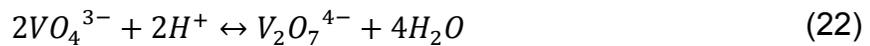
$$2\log(V_{10}O_{28}^{6-}) - 5\log(V_4O_{12}^{4-}) \leftrightarrow 50.571 - 8pH$$



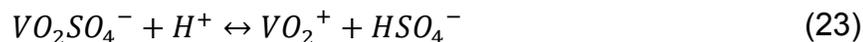
$$\log(V_4O_{12}^{4-}) - 2\log(H_2V_2O_7^{3-}) = 16.177 - 2pH$$



$$\log[H_2V_2O_7^{3-}/V_2O_7^{4-}] = 12.612 - pH$$



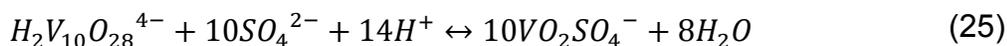
$$\log(V_2O_7^{4-}) - 2\log(VO_4^{3-}) = 27.847 - 2pH$$



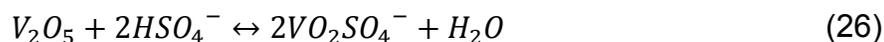
$$\log[(VO_2^+)(HSO_4^-)/VO_2SO_4^-] = 1.053 - pH$$



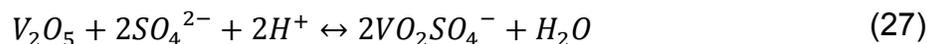
$$10\log(VO_2SO_4^-) - \log(H_2V_{10}O_{28}^{4-}) = -3.797 - 4pH + 10\log(HSO_4^-)$$



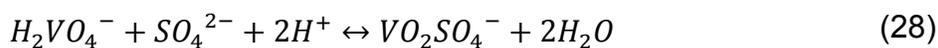
$$10\log(VO_2SO_4^-) - \log(H_2V_{10}O_{28}^{4-}) = 16.137 - 14pH + 10\log(SO_4^{2-})$$



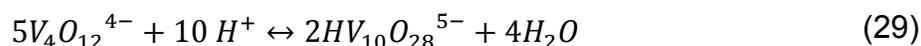
$$\log[VO_2SO_4^-/HSO_4^-] = -1.733$$



$$\log[VO_2SO_4^-/SO_4^{2-}] = 0.221 - pH$$



$$\log(VO_2SO_4^-) - \log(H_2VO_4^-) = 8.027 - 2pH + \log(SO_4^{2-})$$



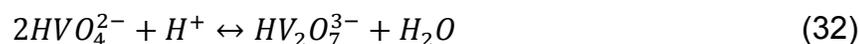
$$2\log(V_{10}O_{28}^{6-}) - 5\log(V_4O_{12}^{4-}) = 50.571 - 8pH$$



$$\log(HV_2O_7^{3-}) - 2\log(2H_2VO_4^-) = pH - 2.211$$



$$\log[(H_2VO_4^-)/(HVO_4^{2-})] = 8.057 - pH$$



$$\log(HV_2O_7^{3-}) - 2\log(HVO_4^{2-}) = 13.904 - pH$$



$$2\log(HVO_4^{2-}) - \log(V_2O_7^{4-}) = -1.292$$



$$\log[HVO_4^{2-}/VO_4^{3-}] = 13.277 - pH$$

Reacciones electroquímica

0↔II



$$E/V(SHE) = -1.130 + 0.02958 \log(V^{2+})$$



$$E/V(SHE) = -0.934 + 0.02958 \log(VOH^+) - 0.02958 pH$$

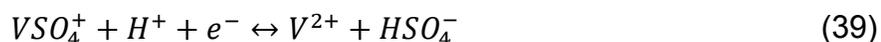


$$E/V(SHE) = -0.886 - 0.05916 pH$$

II ↔ III



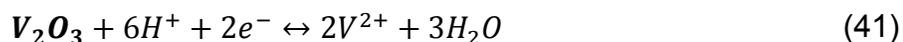
$$E/V(SHE) = -0.345 + 0.05916 \log[V^{3+}/V^{2+}]$$



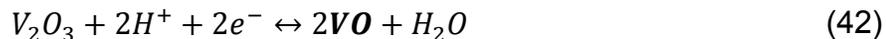
$$E/V(SHE) = -0.313 - 0.05916 pH + 0.05916 \log[(VSO_4^+)/V^{2+}(HSO_4^-)]$$



$$E/V(SHE) = -0.431 + 0.05916 \log[(VSO_4^+)/V^{2+}(SO_4^{2-})]$$



$$E/V(SHE) = 0.044 - 0.17748 pH - 0.05916 \log(V^{2+})$$



$$E/V(SHE) = -0.484 - 0.05916 pH$$

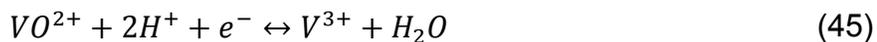


$$E/V(SHE) = 0.035 - 0.11832 pH + 0.05916 \log[VO^+/V^{2+}]$$

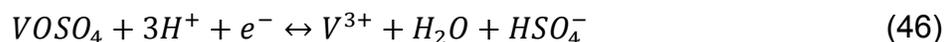


$$E/V(SHE) = -0.347 - 0.11832 pH - 0.059 \log(VOH^+)$$

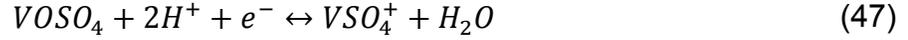
III ↔ IV



$$E/V(SHE) = 0.436 + 0.05916 \log[VO^{2+}/V^{3+}]$$



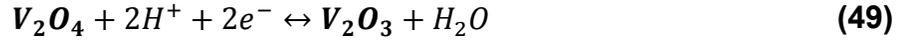
$$E/V(SHE) = 0.453 - 0.17748 pH + 0.059161 \log[(VOSO_4)/(V^{3+})(HSO_4^-)]$$



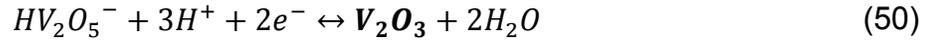
$$E/V(SHE) = 0.421 - 0.11832 pH + 0.05916 \log[(VOSO_4)/(VSO_4^+)]$$



$$E/V(SHE) = -0.055 + 0.05916 pH + 0.05916 \log[(VOSO_4)/(SO_4^{2-})]$$



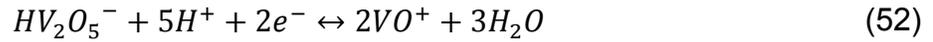
$$E/V(SHE) = 0.298 - 0.05916 pH$$



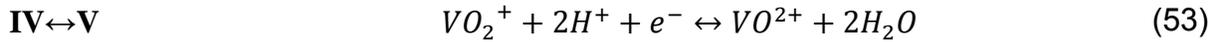
$$E/V(SHE) = 0.541 - 0.08874 pH + 0.02958 \log(HV_2O_5^-)$$



$$E/V(SHE) = -0.045 + 0.05916 \log[(VOSO_4)/VO^+] - 0.05916 \log(SO_4^{2-})$$



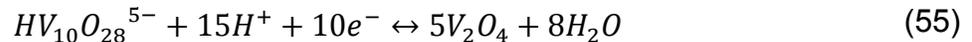
$$E/V(SHE) = 0.550 - 0.1479 pH + 0.02958 \log(HV_2O_5^-) - 0.05916 \log(VO^+)$$



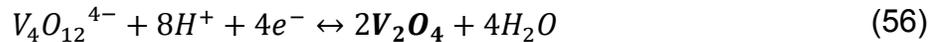
$$E/V(SHE) = 1.001 - 0.11832 pH + 0.05916 \log[(VO_2^+)/(VO^{2+})]$$



$$E/V(SHE) = 1.06 - 0.17748 pH + 0.05916 \log[(SO_4^{2-})/(VOSO_4)]$$



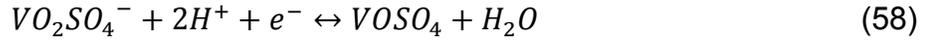
$$E/V(SHE) = 0.811 - 0.08874 pH + 0.005916 \log(HV_{10}O_{28}^{5-})$$



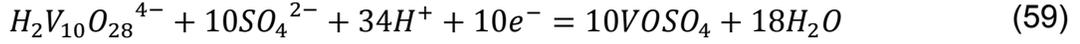
$$E/V(SHE) = 0.995 - 0.11832 pH + 0.01479 \log(V_4O_{12}^{4-})$$



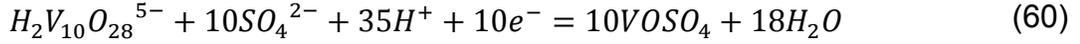
$$E/V(SHE) = 0.984 - 0.05916 pH + 0.05916 \log[(VO_2^+)(HSO_4^-)/(VOSO_4)]$$



$$E/V(SHE) = 1.047 - 0.11832pH + 0.05916\log[(VO_2SO_4^-)/(VOSO_4)]$$



$$E/V(SHE) = 1.142 - 0.201114pH + 0.005916\log(H_2V_{10}O_{28}^{4-}) \\ + 0.05916\log[(SO_4^{2-})/(VOSO_4)]$$



$$E/V(SHE) = 1.164 - 0.20706pH + 0.005916\log(H_2V_{10}O_{28}^{5-}) \\ + 0.05916\log[(SO_4^{2-})/(VOSO_4)] \\ V_4O_{12}^{4-} + 6H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2HV_2O_5^- + 2H_2O \quad (61)$$

$$E/V(SHE) = 0.752 - 0.08874pH + 0.01479(V_4O_{12}^{4-}) \\ - 0.02958\log(HV_2O_5^-) \\ HV_2O_7^{3-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow HV_2O_5^- + 2H_2O \quad (62)$$

$$E/V(SHE) = 0.991 - 0.11832pH + 0.02958\log[(HV_2O_7^{3-})/(HV_2O_5^-)] \\ 2HVO_4^{2-} + 5H^+ + 2e^- \leftrightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O \quad (63)$$

$$E/V(SHE) = 1.403 - 0.1479pH + 0.05916\log(HVO_4^{2-}) - 0.02958\log(HV_2O_5^-) \\ 2VO_4^{3-} + 7H^+ + 2e^- \leftrightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O \quad (64)$$

$$E/V(SHE) = 2.188 - 0.20706pH + 0.05916\log(VO_4^{3-}) - 0.02958\log(HV_2O_5^-) \\ H_2VO_4^- + SO_4^{2-} + 4H^+ + e^- \leftrightarrow VOSO_4 + 3H_2O \quad (65)$$

$$E/V(SHE) = 1.522 - 0.23664pH + 0.05916\log[(H_2VO_4^-)(SO_4^{2-})/(VOSO_4)] \\ 2H_2VO_4^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HV_2O_5^- + 3H_2O \quad (66)$$

$$E/V(SHE) = 0.926 - 0.08874pH + 0.05916\log(H_2VO_4^-) \\ - 0.02958\log(H_2VO_4^-) \\ III \leftrightarrow V \quad 2VO_4^{3-} + 10H^+ + 4e^- \leftrightarrow V_2O_3 + 5H_2O \quad (67)$$

$$E/V(SHE) = 1.3647 - 0.1479pH + 0.0295\log(VO_4^{3-})$$

Anexo A.5

A.5.1 Voltamperogramas cíclicos.

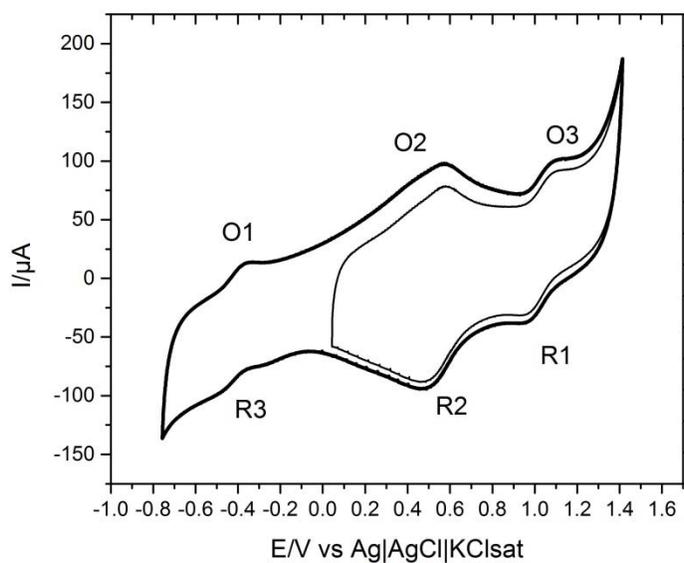


Figura A.5.1 Voltamperogramas cíclicos de la solución 3.6 mM + 7 M H_2SO_4 .

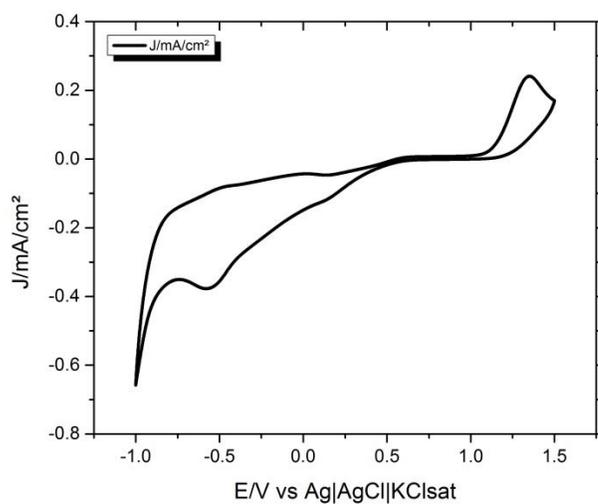


Figura A.5.2 Voltamperograma de la solución de 3.6 mM NaVO_3 + 1 M H_2SO_4 .

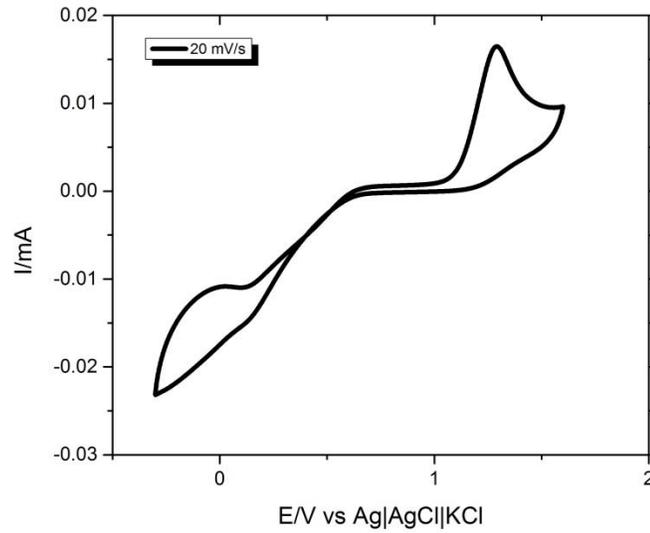


Figura A.5.3 Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO₃ + 0.1 M H₂SO₄

En la figura A.5.4 se muestra la ventana de potencial que se trabajó la experimentación de los pares de V.

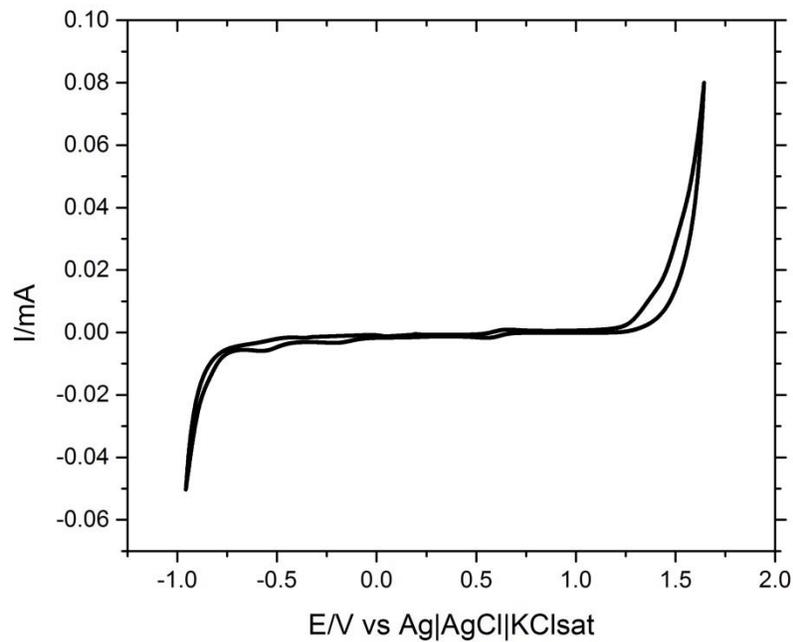


Figura A.5.4 Voltamperograma cíclico de la solución 3.6 mM NaVO₃ + 0.5 M H₂SO₄.

Curva de calibración de las soluciones de $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

La curva de calibración que se muestra a continuación se realizó para cinco concentraciones de V^{2+} con la finalidad de analizar el incremento de la corriente conforme se incrementan las concentraciones de NaVO_3 . Esta curva se pretende utilizar en un estudio de recuperación posterior a este trabajo.

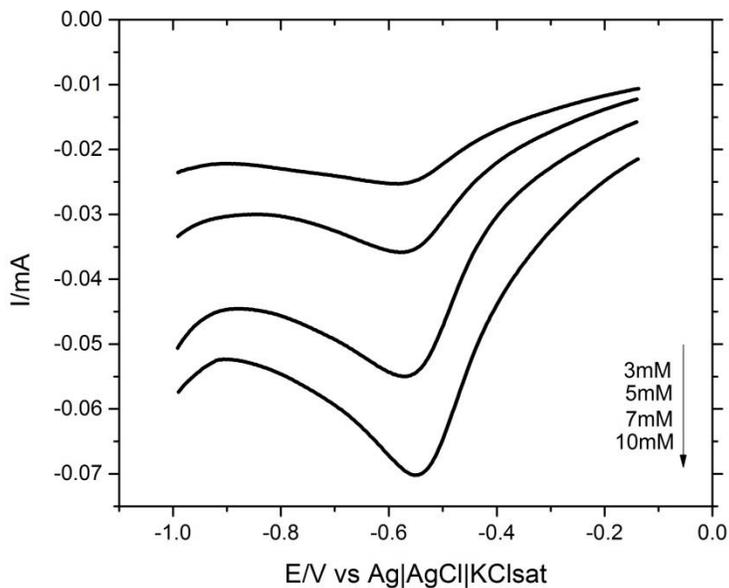


Figura A.5.5 Curva de calibración de las soluciones de NaVO_3 de la reducción de V^{+3} , en dirección catódica.

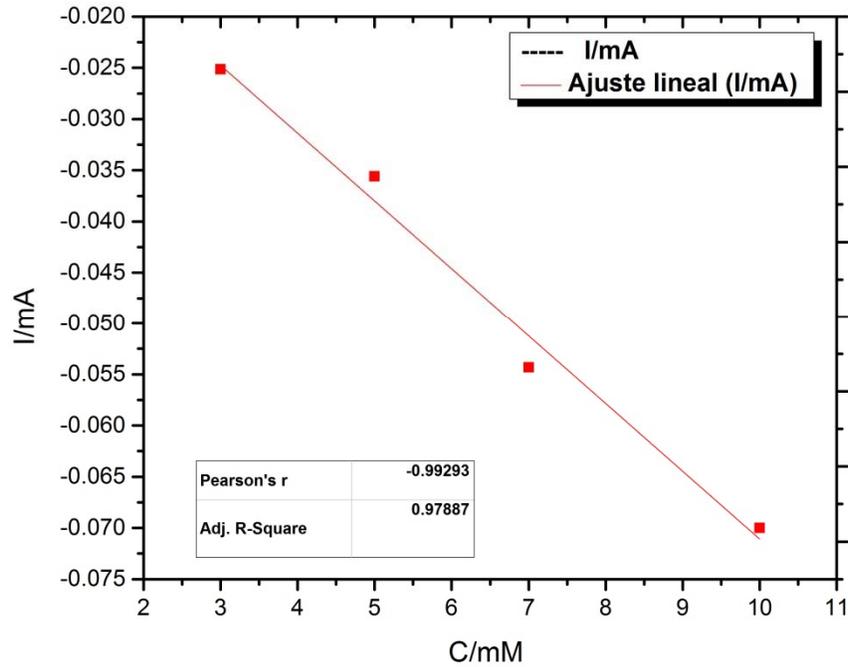


Figura A.5.6 Ajuste lineal de la curva de calibración de la reducción de V^{3+} a V^{2+}

La figura A.5.6 muestra el ajuste lineal realizado a la curva de calibración de la reducción de V^{3+} a V^{2+} con una intercepción en el valor -0.0049 y una pendiente de -0.0062.

$$\log I_p = -0.0062 \log v - 0.0049$$

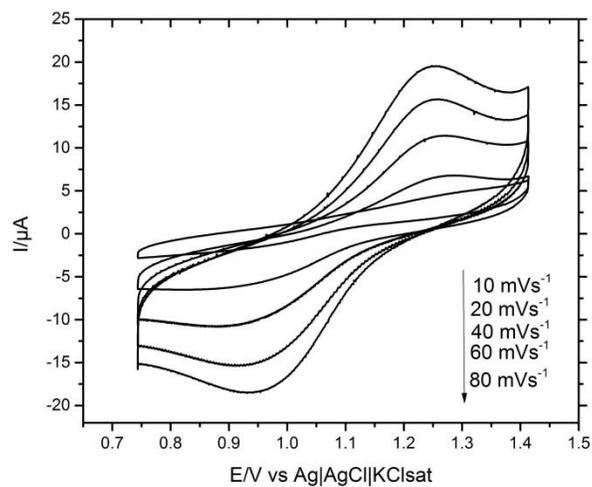


Figura A.5.6 Voltamperogramas cíclicos de la solución de 3.6 m $NaVO_3$ + 7 M H_2SO_4

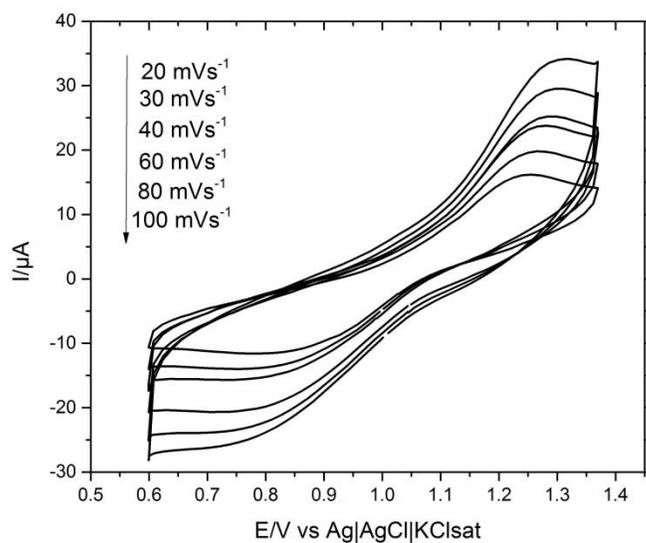


Figura A.5.7 Voltamperogramas cíclicos de la solución de 7.2 mM +7 M H₂SO₄ a temperatura ambiente y presión atmosférica, en sentido catódico.

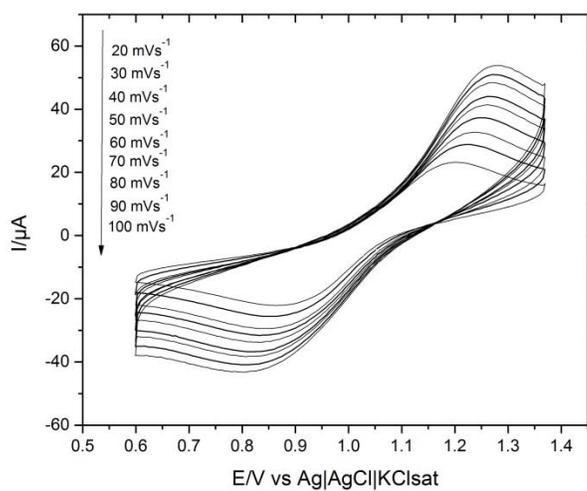


Figura A.5.8 Voltamperogramas cíclicos de la solución de 10.8 mM +7 M H₂SO₄, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en sentido catódico.

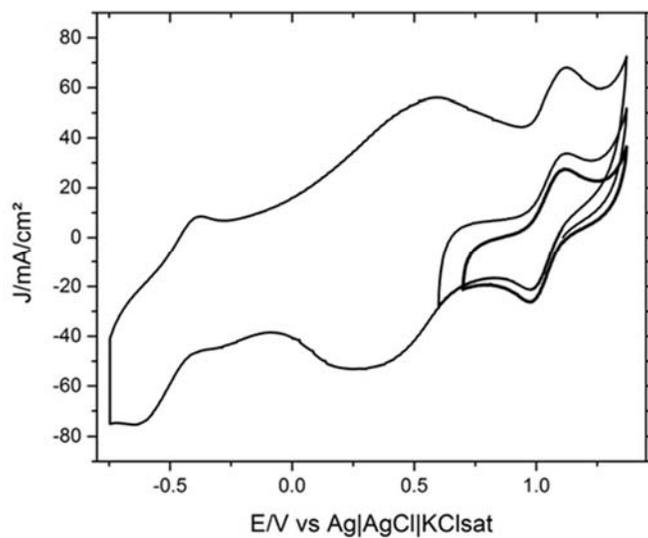


Figura A.5.9 Voltamperograma cíclico de la solución 7.2 mM NaVO₃ +7 M H₂SO₄

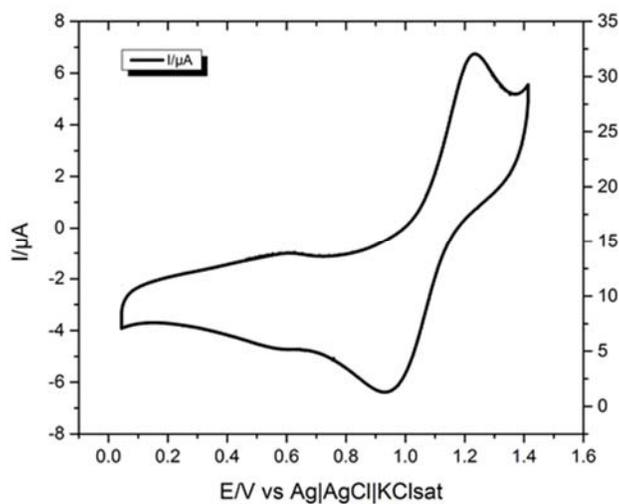


Figura A.5.10 Voltamperograma cíclico de la solución 7.2 m M NaVO₃ +7 M H₂SO₄ en una ventana de potencial de 0 a 1.370 V