

**“MODELADO DEL PROCESO DE DECAPADO DE
ACERO AL CARBÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO Y DE
LA RECUPERACIÓN DEL BAÑO GASTADO
MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. LOCKSLEY FABIÁN CASTAÑEDA ULLOA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

MAYO, 2012

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. LOCKSLEY FABIAN CASTAÑEDA ULLOA

DIRIGIDA POR

Dr. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

SINODALES

Dr. Federico Castañeda Zaldívar
Presidente

Firma

Dr. René Antaño López
Secretario

Firma

Dr. Linda Victoria González Gutiérrez
Vocal

Firma

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio que se realizó para modelar el proceso de decapado con ácido sulfúrico, además, de la regeneración del ácido sulfúrico del baño de decapado agotado por electrodiálisis.

Para la recuperación del ácido residual, se partió del modelado del baño de decapado, que simularía la solución industrial, partiendo por la obtención de la cinética de decapado, resultando una cinética de primer orden. El volumen de solución de decapado agotado necesario para los compartimentos del reactor de electrodiálisis es de 2L, por lo que se realizaron cálculos teóricos a partir de la cinética de decapado para poder aplicar corriente y acelerar el proceso de decapado y obtener el volumen necesario del baño de decapado agotado.

Se aplicó la electrodiálisis a las soluciones de decapado agotado, logrando regenerar gran parte del ácido residual en uno de los compartimentos. Con anticipación se identificó la corriente necesaria para aplicar al proceso de electrodiálisis (1.5 A).

Por último se presenta un estudio del escalamiento de la celda de electrodiálisis, que surge de la necesidad de realizar pruebas a nivel laboratorio en el que no se necesite demasiado volumen de la solución problema y obtener resultados similares al reactor original. Se realizaron similaridades geométricas, hidrodinámicas y de tiempos característicos.

ABSTRACT

This work presents the research that was performed to model the pickling process with sulfuric acid, besides, of the regeneration of the sulfuric acid of exhausted bath pickling by electro dialysis.

To recovery of the residual acid, was departed of the modeling of the pickling bath, which would simulate the industrial solution, departing of the obtaining of the pickling kinetics, resulting in a first order kinetics. The volume of exhausted pickling solution necessary for the reactor electro dialysis compartments is of 2L, so that theoretical calculations were performed from the pickling kinetics to apply a current and accelerate the pickling process and obtain the necessary volume of the exhausted pickling bath.

The Electro dialysis was applied to the exhausted pickling solutions, achieving regenerate much of the residual acid in one of the compartments. Was identified in advance the necessary current to apply to the electro dialysis process (1.5 A).

Finally is presented a study of the scaling of the electro dialysis cell, which arises from the need to do test to laboratory level where not be requires too much volume of the problem solution and obtain similar results to the original reactor. The similarities geometric, kinematics and chemicals were obtained.



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

Dr. René Antaño López

Como muestra de mi cariño, agradecimiento y admiración, le dedico este trabajo a mis padres, José Guadalupe Castañeda López e Hilda Delia Ulloa Contreras, porque hoy veo llegar a su fin uno de los objetivos de mi vida, les agradezco el amor y la orientación que siempre me han otorgado. Sabiendo que no existirá una forma de agradecer una vida de sacrificio y esfuerzo, quiero que sientan que el objetivo logrado también es de ustedes y que la fuerza que me ayudó a conseguirlo fue su apoyo. Gracias.

Agradecimientos

Primeramente a dios por haberme permitido terminar este proyecto, por estar conmigo en cada momento de mi vida, por cada regalo que me ha dado y que inmerecidamente he recibido.

Con todo mi amor y cariño le doy gracias a mis padres por que con su apoyo pude alcanzar uno más de mis objetivos, porque sin la ayuda que me han brindado hasta este momento, nada de esto estaría pasando. Gracias por todas las palabras de aliento que me dieron y por impulsarme a seguir adelante. Gracias por respaldarme en cada paso que he dado y por ser una guía en mi camino y un ejemplo a seguir.

A Dayanee (mi esposa, mi mejor amiga, mi confidente, mi todo), QUE AMO demasiado, le agradezco la paciencia, el apoyo incondicional, por haber creído en mi, por haber llegado a mi vida, por aceptarme como soy y por amarme tanto. Junto a ti me han pasado las cosas más increíbles, este esfuerzo y trabajo también son tuyos. A mi bebe, Leslie, que la amo con todo mi corazón, porque desde que llegó sólo trajo mas amor y felicidad a mi vida, por esa sonrisa tan hermosa que siempre llena mi corazón de felicidad. Ellas que siempre serán mi motor para seguir abriéndome camino en esta vida.

A mis hermanas lupita y marari, que quiero muchísimo, por tantos momentos felices, peleas, sustos, bromas, risas... pero más que todo por brindarme su cariño. A mis abuelos: Jesús, Teresa (†), Leonor y Gil, porque nunca dejaron de ser parte importante en mi vida.

A Nayar, con quien desde pequeño me identifique. Porque eres de esa clase de personas que todo lo comprenden y dan lo mejor de sí mismos sin esperar nada a cambio, porque sabes escuchar y brindar ayuda cuando es necesario, porque sabes ganarte el cariño, admiración y respeto de todo el que te conoce. Gracias por tu tiempo, tus enseñanzas, tus consejos y todo el apoyo que siempre me diste a través de mis estudios profesionales, un pequeño parrafo no basta para agradecer tantas cosas.

Existen unas personas a las cuales les tengo mucho cariño y que han sido parte importante para mi en estos años, me refiero a Alejandra, Aaron y Ulises, mis tios, gracias a ustedes porque desde que llegue a cideteq me dieron su apoyo, nunca me dejaron solo y siempre estuvieron al pendiente de mi. Gracias a Aaron por involucrarse en mi trabajo y siempre estar dispuesto a ayudarme, parte del trabajo se lo debo a el. Y a toda la familia tan hermosa que dios me dio (López Rodriguez, Ulloa, Castañeda), tios, primos, sobrinos, etc. Gracias.

A los mejores amigos que pude tener, los inolvidables cuadernos del tec, al pabel, tello y robert y como dejar fuera al buen amigo aurelio, que aunque cada quien tomo caminos diferentes, nunca dejaron de preocuparse y ayudarme cuando lo he necesitado, a ellos que siempre con una llamada me motivaban para seguir adelante, por sus palabras en tiempos dificiles, a ellos sinceramente les agradezco su amistad y confianza.

A mis amigos de maestría (Chuz, pablo, gaby, ara, mayra, flavio, isaac, gina, ana), que me permitieron entrar en sus vidas durante mas de dos años, con quienes convivi dentro y fuera del CIDETEQ, a ellos con quien comparti varias desveladas estudiando, muchisimas conversaciones, varios puntos de vista, risas, etc., ellos que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme de una u otra manera y por siempre estar dispuestos a escuchar.

Un agradecimiento a mí asesor de tesis, el Dr. René Antaño López por la facilidad que me dio para realizar y poder terminar el proyecto de investigacion, por el apoyo y tiempo incondicional que siempre mostró, por sus consejos, comprension y paciencia en determinados momentos y por transmitir esas ganas de dar siempre lo mejor, a el todo mi respeto y agradecimiento.

Al Dr. José Luis Nava Montes de Oca, por su colaboración y apoyo para la realización de este trabajo. A la Dra. Linda Victoria, por sus acertados comentarios y sugerencias. Al Dr. Federico Castañeda Zaldivar, por dar seguimiento al proyecto y por el apoyo brindado durante toda la parte experimental del proyecto.

A todas las personas que participaron e hicieron posible esta tesis. Gracias.

**MODELADO DEL PROCESO DE
DECAPADO DE ACERO AL CARBÓN CON
ÁCIDO SULFÚRICO Y DE LA
RECUPERACIÓN DEL BAÑO GASTADO
MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS**

INDICE

	PAG
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	
1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II. ANTECEDENTES	
2. ANTECEDENTES	3
2.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DE LOS BAÑOS AGOTADOS	3
2.2. DECAPADO	3
2.2.1. Tipos De Decapado	5
2.2.1.1. Con H_2SO_4	5
2.2.1.2. Con HCL	5
2.2.1.3. Con HNO_3	6
2.2.1.4. Con HF	6
2.2.1.5. Con H_3PO_4	6
2.2.1.6. H_2CrO_4	6
2.2.1.7. Con NaOH	7
2.3. BAÑOS DE DECAPADO DE H_2SO_4 AGOTADO	7
2.4. EL DECAPADO EN LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA EN MÉXICO	8
2.5. TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO AGOTADO	12
2.5.1. Evaporación	12
2.5.2. Resinas De Retención De Ácidos	12
2.5.3. Diálisis.	12
2.5.4. Procesos Basados En Electrodialisis.	13
2.6. ELECTRODIÁLISIS	13

2.6.1.	Funcionamiento De La Electrodiálisis	14
2.6.2.	Configuraciones de Celdas de Electrodiálisis	15
2.6.2.1.	Celdas de dos compartimentos	15
2.6.2.2.	Celdas de tres compartimentos	15
2.6.2.3.	Celdas de cuatro compartimentos	15
2.6.3.	Modos de Operación	16
2.6.4.	Componentes básicos del módulo de electrodiálisis.	17
2.6.4.1.	Electrodos	17
2.6.4.2.	Membranas	19
2.6.4.2.1.	Membranas aniónicas para concentrar ácidos.	20
2.6.4.2.2.	Selección de membranas	20
2.6.4.2.2.1.	Criterios de selección de membranas.	20
2.6.4.3.	Promotor de turbulencia	23
2.6.4.3.1.	Distribuidor de flujo.	23
2.6.4.3.2.	Espaciadores	24
2.6.4.4.	Rectificadores	25
2.6.4.5.	Placas de apriete	25
2.6.4.6.	Cuerpo de celda	26
2.7.	APLICACIONES DE LA ELECTRODIÁLISIS	26
	JUSTIFICACION	30
	HIPOTESIS	30
	OBJETIVOS	31
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
3.1.	DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DECAPADO	32
3.1.1.	Preparación Baño Ácido Mediante Decapado Natural	32
3.1.1.1.	Obtención de datos experimentales del decapado natural por pérdida de peso	33
3.1.1.2.	Obtención de datos experimentales del decapado natural por titulaciones potenciométricas	34
3.2.	PREPARACIÓN DEL BAÑO DE DECAPADO POR ELECTROOXIDACIÓN	35

3.2.1.	Obtención De Las Corrientes Mínima Y Máxima A Aplicar	35
3.2.2.	Cálculo De Los Tiempos De Agotamiento	36
3.2.3.	Obtención Del Baño Modelo De Decapado	37
3.3. OBTENCIÓN DE UN VOLUMEN MAYOR DEL BAÑO MODELO DE DECAPADO AGOTADO		37
3.4. ELECTRODIÁLISIS DE BAÑO AGOTADO EN CELDA COMERCIAL		38
3.4.1.	Características Del Reactor De Electrodialisis	38
3.4.2.	Arreglo Del Reactor De Electrodialisis	38
3.4.3.	Condiciones De Operación Del Electrodializador Para El Proceso De Regeneración De Acido	40
3.4.4.	Prueba Con El Baño Modelo De Decapado	41
3.5. ESTUDIO DE ESCALAMIENTO DE CELDA DE ELECTRODIÁLISIS		41
3.5.1.	Similaridad Geométrica	42
3.5.2.	Similaridad Cinemática	42
3.5.3.	Similaridad Química	42

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.	RESULTADOS Y DISCUSION	44
4.1.	DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DECAPADO	44
4.1.1.	Por Pérdida De Peso	44
4.1.2.	Por Titulaciones Potenciométricas	46
4.1.2.1.	1er punto de equivalencia	48
4.1.2.2.	2do punto de equivalencia	56
4.2.	PREPARACIÓN POR ELECTROOXIDACIÓN DEL BAÑO MODELO DE DECAPADO	61
4.2.1.	Obtención De Corriente Mínima Y Máxima A Aplicar	61

4.2.2.	Cálculo De Tiempos De Agotamiento	63
4.2.3.	Obtención Del Baño Modelo Por Electrooxidación	65
4.3.	OBTENCIÓN DE UN BAÑO MODELO DE VOLUMEN MAYOR	68
4.4.	ELECTRODIÁLISIS DE BAÑO AGOTADO EN CELDA COMERCIAL	73
4.4.1.	Obtención De La Corriente Límite	73
4.4.2.	Electrodiálisis Del Baño De Decapado	76
4.4.2.1.	Baño ácido sin hierro (comportamiento ideal)	76
4.4.2.2.	Baño agotado modelo (con hierro en la solución)	77
4.5.	ESTUDIO DE ESCALAMIENTO DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS	81
4.5.1.	Similaridad Geométrica	81
4.5.2.	Similaridad Cinemática	84
4.5.2.1.	Simulación en comsol	87
4.5.3.	Similaridad Química	89
 CAPITULO V. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS		
5.	CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	93
5.1.	CONCLUSIONES GENERALES	93
5.2.	PERSPECTIVAS	95
	BIBLIOGRAFÍA	96
	ANEXOS	101

INDICE DE FIGURAS

	PAG.
Figura 1. Representación del decapado de piezas metálicas.	4
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de galvanizado en caliente por inmersión.....	5
Figura 3. Ocupación de la industria de la galvanoplastia en México.....	8
Figura 4. Proceso de neutralización de soluciones de ácidos agotados.....	11
Figura 5. Esquema de funcionamiento de una celda de Electrodiálisis.	14
Figura 6. Esquema de la celda del reactor electroquímico Asahi.....	17
Figura 7. Forma de los electrodos utilizados en la celda electroquímica Asahi.	18
Figura 8. Membrana de intercambio catiónico.....	20
Figura 9. Membrana de intercambio aniónico	20
Figura 10. Membrana Neosepta ACM.....	23
Figura 11. Esquema del promotor de turbulencia para flujo turbulento.	25
Figura 12. Placa de apriete.	26
Figura 14. Diagrama de la obtención de datos para la pérdida de peso.	33
Figura 13. Representación del decapado con soluciones ácidas.....	33
Figura 15. Diagrama de la obtención de datos para las titulaciones potenciométricas.	34
Figura 16. Montaje de la celda de trabajo.	35
Figura 17. Montaje experimental para la realización de las voltamperometrías.....	36
Figura 18. Esquema del reactor tipo filtro prensa modelo DS-0 Asahi Glass, utilizado para la electrodiálisis de los baños de decapado agotados.	38
Figura 19. Arreglo seleccionado para la experimentación con electrodiálisis.	39
Figura 20. Promotor de turbulencia utilizado (polietileno).	39
Figura 21. Reactor de ED acoplado al potencióstato BioLogic.	40
Figura 22. Metodología seguida para el escalamiento de la celda del reactor Asahi....	43
Figura 23. Muestra el monitoreo de la pérdida de peso de las placas con el tiempo. ...	44
Figura 24. Muestra la concentración de hierro generado, a partir de la pérdida de peso.	45
Figura 25. Muestra las curvas de neutralización obtenidas para las titulaciones potenciométricas a distintos tiempos.....	46
Figura 26. Variación de la concentración de protones para ambos puntos de equivalencia.	47

Figura 27. Comparación entre protones obtenidos por pérdida de peso y por el primer punto de equivalencia.	49
Figura 28. Comparación entre hierro generado a partir de protones consumidos y por el primer segundo de equivalencia.	50
Figura 29. Comparación entre hierro generado a partir de protones consumidos y por pérdida de peso.	51
Figura 30. Muestra las reacciones que se llevan a cabo en la interfase metal-solución.	52
Figura 31. Muestra el $\ln C$ contra t donde la pendiente de la línea es igual a $-k$	54
Figura 32. Muestra la curva obtenida para el segundo punto de equivalencia.....	56
Figura 33. Comparación entre hierro generado por pérdida de peso y por el segundo punto de equivalencia.	58
Figura 34. Comparación entre los protones consumidos obtenidos a partir del primero y segundo punto de equivalencia.....	59
Figura 35. Comparación entre los protones consumidos obtenidos a partir de pérdida de peso y del primero y segundo punto de equivalencia.....	60
Figura 36. Voltametría hacia valores anódicos para H_2SO_4 al 20%.	62
Figura 37. Variación de la concentración de H^+ con el tiempo.	65
Figura 38. Comparación de la variación de la concentración de H^+ , teórica y experimental.....	66
Figura 39. Comparación de la variación de la concentración de H^+ , entre el decapado natural y el electroquímico.	67
Figura 40. Muestran la variación de los H^+ consumidos y Fe generado de cálculos teóricos.....	68
Figura 41. Comparación entre la concentración de H^+ teóricos y experimentales con el tiempo.	69
Figura 42. Comparación de la generación de hierro por pérdida de peso, de cálculos teóricos y por ICP.....	70
Figura 43. Comparación entre el decapado natural y con la aplicación de corriente. ...	71
Figura 44. Comparación entre el decapado a 900 mA y el decapado a 5.6 A.	72
Figura 45. Voltamperometría lineal del proceso de ED.	73
Figura 46. Muestra la dI/DE vs E , para la obtención de la corriente límite.	74

Figura 47. Gráficos de I vs E a diferentes tiempos para monitoreo de la variación de la corriente límite en H ₂ SO ₄ .	75
Figura 48. Concentraciones para el compartimento diluido y concentrado con el tiempo mediante titulaciones potenciométricas.	76
Figura 49. Conductividades para el compartimento diluido y concentrado con el tiempo.	77
Figura 50. Variación de la concentración con el tiempo para ambos compartimentos.	78
Figura 51. Variación de la conductividad con el tiempo para ambos compartimentos.	79
Figura 52. Comparación entre los resultados obtenidos para la electrodiálisis con hierro y sin hierro.	79
Figura 53. Medidas del electrodo original.	82
Figura 54. Medidas obtenidas para el electrodo de menor dimensión.	82
Figura 55. Medidas del promotor de turbulencia original.	83
Figura 56. Medidas obtenidas para el promotor de turbulencia de menor dimensión.	84
Figura 57. Campo de velocidad simulado para el escalado.	88
Figura 58. Campo de velocidad simulado para el original.	88
Figura 59. Muestra los tiempos de residencia del reactor de ED.	89
Figura 60. Muestra la distribución de tiempos de residencia.	90
Figura 61. Comparación de los tiempos característicos para ambas dimensiones utilizando un flujo de 50 L/h y un gap de 1.5 mm.	92

INDICE DE TABLAS

	PAG.
Tabla 1. Diferentes materiales de ánodos y cátodos más usados en el proceso de electrodiálisis [38,43].....	18
Tabla 2. Resistencia química de las membranas Neosepta [49].....	21
Tabla 3. Propiedades de algunas membranas de intercambio aniónico [49].	22
Tabla 4. Contaminantes típicos que pueden eliminarse con ED.	27
Tabla 5. Cantidad de protones remanentes de cálculos teóricos a 900 mA.....	64
Tabla 6. Datos iniciales para encontrar la similaridad cinemática y resultados obtenidos.....	86

CAPITULO I.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, las sociedades desarrolladas se caracterizan por la explotación de recursos naturales no renovables y la generación de residuos a gran escala, con un alto nivel de contaminación hacia el medio natural [1], de la misma forma, la industria de acabados metálicos usan una gran variedad de materiales, procesos y productos, típicamente piezas bajo una variedad de procesos físicos, químicos y electroquímicos y su continua contaminación [2]. La compleja integración e interdependencia entre el desarrollo y la conservación de la naturaleza se perfila en un modelo de crecimiento ambientalmente sano, económicamente viable, socialmente equilibrado y justo.

De esta manera nos centramos en la problemática existente en varias industrias dedicadas a los acabados metálicos, principalmente aquellas en donde dentro de sus procesos se encuentra el decapado de piezas metálicas. Estos baños de decapado están compuestos principalmente por H_2SO_4 .

En la industria de recubrimientos el galvanizado de piezas metálicas es uno de los tratamientos de superficie más utilizado para evitar la corrosión. La preparación de la superficie es la etapa más importante del proceso, ya que un buen galvanizado depende en gran medida de la buena limpieza del material [3,4].

El tratar de darle un tratamiento a los baños de decapado agotado ha ido evolucionando y se ha tratado de recuperar el ácido a través de diferentes procesos, pero desgraciadamente éstos, al tratar de limpiar estos baños de decapado, generan una gran cantidad de lodos, los cuales representan un costo y un trabajo más el tener que darles otro tratamiento.

Visto esto, tratamos de implementar un proceso con el cual no se genere lodos para evitar un tratamiento más y a la vez poder regenerar el ácido con el cual se decaparon las piezas metálicas, pudiendo utilizar este ácido de nuevo en el proceso de decapado.

El trabajo consistirá en la caracterización de los baños de decapado agotado, conociendo con esto los tiempos de agotamiento de los baños y pudiendo establecer

una metodología electroquímica que permita la obtención de estos baños agotados en tiempos menores y en cantidades mayores, y una vez obtenidas que simulen los baños de decapado agotado reales, para utilizarlos en las pruebas experimentales de electrodiálisis, pudiendo obtener datos de regeneración del ácido sulfúrico, a partir de estos baños de decapado agotado con el procesos de electrodiálisis. Como el reactor de electrodiálisis se encuentra a nivel laboratorio, se pretende realizar un escalamiento con el cual se pueda llevar este a nivel laboratorio, minimizando el consumo de materia prima al experimentar con el reactor.

Este trabajo solo se realizara a nivel piloto, esperando, con los resultados obtenidos, se puede llevar a nivel laboratorio, obteniendo un estudio experimental con la caracterización del baño de decapado y el proceso de electrodiálisis y uno teórico con el escalamiento de la celda de electrodiálisis.

En este trabajo se presenta primero una revisión bibliográfica de los antecedentes del mismo, seguida por la metodología utilizada para la obtención de resultados y por último los resultados y discusión de los mismos.

CAPITULO II.

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS DE LOS BAÑOS AGOTADOS

Los procesos de recubrimientos generan toda una serie de residuos y emisiones siendo las más importantes las aguas residuales procedentes básicamente de los enjuagues tras las operaciones.

Las dos corrientes más comunes de residuos están constituidas por los baños agotados y los lodos galvánicos que se obtienen en los procesos de depuración de los diferentes flujos contaminados que se generan en los procesos de recubrimientos [5].

Los tipos de baños agotados que se generan con mayor frecuencia son:

- ✓ Baños agotados ácidos (decapados, activados, etc.)
- ✓ Baños agotados básicos (desengrases, etc.)
- ✓ Baños agotados que contienen cromo hexavalente (pasivados, etc.)
- ✓ Baños agotados que contienen cianuro (algunos desengrases, etc.) [5].

Los efluentes procedentes de los baños de decapado representan un grave problema medioambiental al tratarse de un residuo que contiene nitratos, fluoruros, ácidos y un elevado contenido de metales pesados [6].

Este trabajo se centra en los baños agotados ácidos, que dan origen a los baños de decapado agotado.

2.2. DECAPADO

Las superficies metálicas usualmente se encuentran recubiertas con óxidos, grasa y suciedad que aumenta por el uso, almacenamiento y transporte de estos metales. La mayoría de los procesos de acabado metálico usados industrialmente, como el

fosfatizado, galvanizado, electroplateado, por mencionar algunos, requieren de una superficie limpia y libre de grasas, herrumbre o incrustaciones [7].

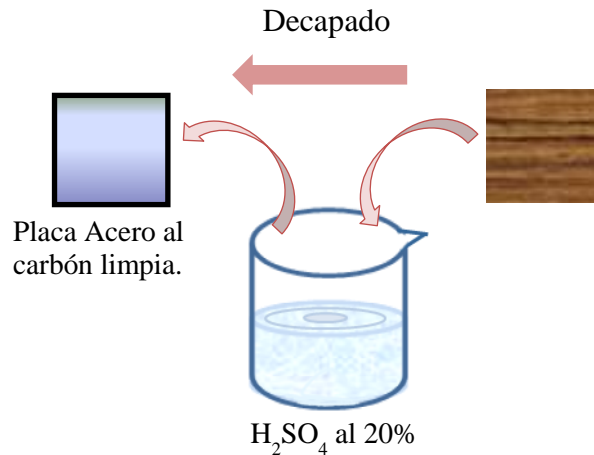


Figura 1. Representación del decapado de piezas metálicas.

Los óxidos adheridos a la superficie del metal pueden ser removidos por un tratamiento con soluciones acuosas de ácidos inorgánicos, en los cuales la pieza metálica es sumergida con el fin de disolver la película de óxido y eliminar restos de pintura, suciedad y grasa. A este proceso se le llama **decapado**. También se les denomina lavado químico, ya que es la inmersión en químicos o ácidos los cuales “lavan” la pieza [1,6-8].

Las concentraciones de ácido en el tanque de decapado varían del 6 al 15% en peso con HCl y del 20 al 25% con H_2SO_4 [3,9]. Durante la operación de decapado, los ácidos se van consumiendo y los metales, disolviéndose en el baño ácido. Normalmente las piezas a decapar son de hierro o acero al carbono por lo que en el decapado se disuelve hierro como Fe (II) [10].

El proceso de preparación superficial en las instalaciones de recubrimientos sitúa al decapado como una etapa intermedia entre el desengrase químico y el desengrase electrolítico [8,11].

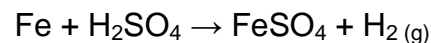


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de galvanizado en caliente por inmersión.

2.2.1. Tipos De Decapado

2.2.1.1. Con H₂SO₄

Utilizado fundamentalmente para hierro y acero no inoxidable y en menor grado para el aluminio. Comúnmente se usa una solución de ácido sulfúrico variable entre un 5 y un 20%. En el caso del acero dulce se emplea una concentración mayor, pero debe tenerse en cuenta que la máxima acción decapante se consigue con soluciones de 30-35% y que a partir de un 45% de contenido en ácido la solución no decapa. La temperatura de trabajo puede variar entre 50 y 80°C. [12,9]. La reacción de H₂SO₄ con una base metálica de hierro forma sulfato ferroso e hidrógeno gas:



2.2.1.2. Con HCL

Utilizado fundamentalmente para decapado de hierro y acero inoxidable. Comúnmente se usa una solución de clorhídrico al 18%, diluyendo al 50% el ácido comercial con

agua. El acero recibe un ataque más severo con clorhídrico que con sulfúrico. Entre los inconvenientes que presenta este ácido como decapante destacan:

- El elevado consumo de ácido.
- Su volatilidad.
- La toxicidad de sus vapores.

2.2.1.3. Con HNO_3

En general se utiliza el ácido nítrico en combinación con otros ácidos, sobre todo el HF y en menor grado el H_2SO_4 y HCl. El uso más extendido es el decapado de acero inoxidable que se realiza en caliente con una mezcla de 20% de HNO_3 , y un 10% de HF [12].

2.2.1.4. Con HF

El ácido fluorhídrico se emplea con mayor frecuencia en combinación con el nítrico para los aceros inoxidables antes mencionados y como aditivo acelerador, aunque cada vez menos, en baños de decapado de sulfúrico de aluminio y en ocasiones de clorhídrico, por su alto poder decapante [12].

2.2.1.5. Con H_3PO_4

Se utiliza para hierro y acero y da lugar a excelentes superficies pasivadas, protegidas y aptas para recubrimientos como pinturas. Sin embargo no se prestan para recubrimientos metálicos por generar una capa aislante. Se emplea con poca frecuencia [12].

2.2.1.6. H_2CrO_4

Se suele utilizar para metales como el zinc, y a veces el cobre. Forma capas protectoras aislantes de cromo, por lo que también recibe el término de pasivado y se incluye en la categoría de residuos con metales procedentes de procesos galvánicos [11].

2.2.1.7. Con NaOH

Se utiliza fundamentalmente a un 10-20% en los anodizados de aluminio y a una temperatura elevada de 60 -70°C [12].

De todos los anteriores el H_2SO_4 es el más utilizado por su bajo costo en la industria de hierro en México y el usualmente utilizado para decapar acero al carbón [9].

2.3. BAÑOS DE DECAPADO DE H_2SO_4 AGOTADO

Si se parte de disolución nueva de decapado, a medida que transcurre el proceso, en el baño va aumentando la concentración de hierro y metales, mientras disminuye la concentración de ácido, manteniéndose constante la concentración de sulfatos. El ácido puede ir reponiéndose hasta cierto punto, pero llega un momento en que se alcanza el límite de solubilidad del hierro en la disolución, por lo que será necesaria la renovación del baño [1]. En este punto hablamos de un baño de decapado agotado.

La composición fundamental de estos baños de decapado agotados es: ácido residual libre, sulfatos de hierro, componentes de la aleación de los aceros e inhibidores de decapado [1,13,14]. En caso de que el desengrase de las piezas se realice en el propio baño de decapado mediante sustancias desengrasantes decapantes, también tendrán en su composición una cantidad considerable de aceites y grasas libres y emulsionadas.

A diferencia del ácido clorhídrico, la concentración de sales ferrosas manifiesta un potente efecto inhibitorio que afecta negativamente a la velocidad de decapado del ácido sulfúrico. A partir de un contenido en sulfato ferroso de 75 g/l (expresados como hierro metal) un baño de decapado sulfúrico puede considerarse agotado, ya que su velocidad de disolución decrece en un 40% aumentando el tiempo de tratamiento en similar proporción y a partir de un 45% de contenido en ácido la solución ya no decapa [11].

El licor de decapado agotado de ácido sulfúrico contiene de 2 a 15% en peso de H_2SO_4 y del 5 al 20% en peso de $FeSO_4$. Cuando estas soluciones de decapado llegan a su agotamiento, éstas son neutralizadas y enviadas a las plantas de tratamiento de aguas donde estas se mezclan con otras provenientes de distintos procesos, lo que genera una gran cantidad de residuos.

2.4. EL DECAPADO EN LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA EN MÉXICO

La industria de la galvanoplastia en México es un sector importante en la economía del país, considerado el número de empresas y de empleos generados. La industria se centra principalmente en tres áreas: la zona metropolitana de la ciudad de México, Jalisco y Nuevo león [15].

Hasta 1996 el 40% de la industria de la galvanoplastia pertenecía a la zona metropolitana, el 28% a Jalisco el 19% a Nuevo León y el 12% al resto del país [15].

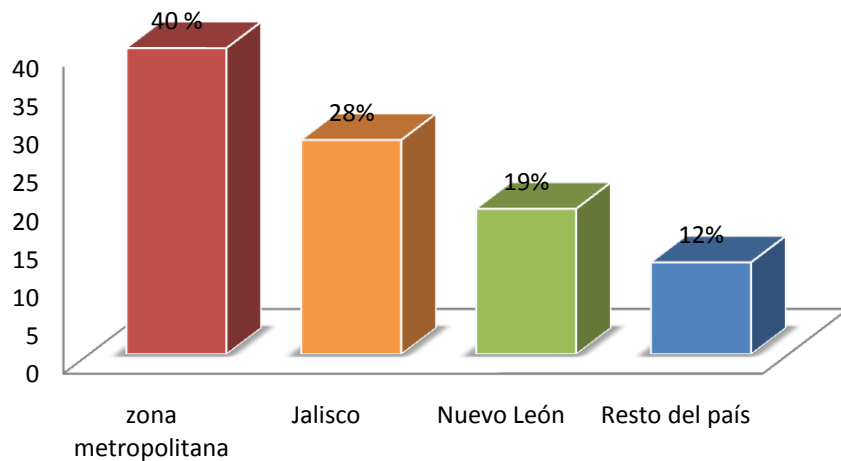


Figura 3. Ocupación de la industria de la galvanoplastia en México.

Por lo que se refiere a los aspectos ambientales, esta industria enfrenta problemas serios debido a que los residuos y emisiones generados por esta han sido considerados en su mayoría como peligrosos [15].

De acuerdo con información de productores europeos de acero inoxidable y aceros aleados, el volumen total de baños agotados producido en Europa es de 300.000 m³/año y el residuo acumulado tras la neutralización se estima en unas 150.000 t/año, para una producción total de acero inoxidable de 6.000.000 t/año [6].

La industria del acabado de metales, y en particular la industria de la galvanoplastia, descargan en sus efluentes residuales cantidades apreciables de contaminantes que afectan adversamente el tratamiento y el reuso potencial de las aguas residuales [16].

En un estudio elaborado por el instituto Nacional de Ecología en 1996, denominado “Ciudades y giros prioritarios de acuerdo con su potencial contaminante”, se clasifica el rubro de productos metálicos que abarca el de “acabados metálicos”, que ocupa el octavo lugar por su contribución a la contaminación por aguas residuales en el país, y en el quinto lugar en cuanto a la contaminación por residuos peligrosos [15].

La industria de acabados de hierro en México emplea ácido sulfúrico para el tratamiento de decapado (limpieza) de sus materiales. Pocas industrias, o quizá ninguna, reciclan los licores ácidos gastados. En la mayoría de los casos los descargan directamente al sistema de drenaje, con la consecuente acidificación de los cuerpos de agua receptores [17]. Las opciones de manejo se pueden dividir en: neutralización, reciclado y reuso.

A mediados de este siglo la neutralización era el método que más comúnmente se aplicaba en los países industrializados, por lo que se desarrollaron diversas técnicas que utilizan exitosamente varios agentes alcalinos. La selección de costos se realiza de acuerdo con las condiciones prevalecientes en las plantas, como son los horarios de trabajo, las áreas disponibles para el tratamiento y el tipo de desagüe existente. Además, se toman en cuenta la basicidad, el costo y la reactividad del agente, así como la velocidad de reacción y la decantabilidad de los lodos, los volúmenes de licores de decapado por tratar, el abastecimiento de agua y la posibilidad de recuperar subproductos, como sulfato de magnesio, óxido de hierro, etc. Los agentes alcalinos más comunes en orden decreciente de relación costo/basicidad son: NaOH, Na₂CO₃,

NH, MgO, Ca (OH), CaMg (CO₃)₂ (dolomita), CaO (cal viva), cal de dolomita viva, caliza y caliza de dolomita [17-25].

Las principales ventajas del reciclado de los licores de decapado son: i) la eliminación de contaminantes líquidos, ii) la recuperación de una fracción importante del ácido libre (hasta 40% del original) contenido en el licor gastado y ahorro de agua, **iii)** la producción de compuestos de hierro como subproductos cuya venta puede constituir un aporte económico para la empresa, y **iv)** un mayor control y calidad en el decapado debido a que la composición de la solución ácida no varía con el tiempo [17,26].

Debido a que la minimización de residuos se ha convertido para el sector industrial en una necesidad desde todo punto de vista, tanto por razones económicas como buscando unas más estables condiciones de operación, se ha realizado un importante esfuerzo investigador encaminado a la regeneración de ácidos [13,27].

Las emisiones más importantes son las aguas residuales procedentes de las descargas de los enjuagues de las piezas, de los baños de proceso agotados y de los escurrimientos provenientes del mantenimiento de los baños. Por lo que se refiere a las aguas residuales, esta industria genera principalmente metales pesados, grasas y aceites, cianuro, ácidos y álcalis. Un problema adicional lo constituyen los lodos que se obtienen en los procesos de tratamiento de estas aguas residuales, los cuales deben ser confinados dados su naturaleza tóxica [15].

El Decapado, subproceso del galvanizado, genera la mayor parte de los residuos del proceso, considerados como peligrosos por su alto contenido de ácidos y metales en disolución o en forma de precipitado [3].

Los efluentes procedentes de los baños de decapado representan un grave problema medioambiental al tratarse de un residuo que contiene nitratos, fluoruros, ácidos y un elevado contenido de metales pesados.

Los residuos del decapado como el H_2SO_4 (con mucho el químico industrial más utilizado, muy corrosivo y muy reactivo), no tenían hasta hace unas décadas otra salida que la neutralización, posterior floculación, precipitación y concentración [12].

Además anteriormente el método usual de tratar estos baños era neutralizar el ácido con una lechada de cal, lo que producía una alta cantidad de lodos generados por precipitarse con $CaSO_4$ (yeso) [6,28].

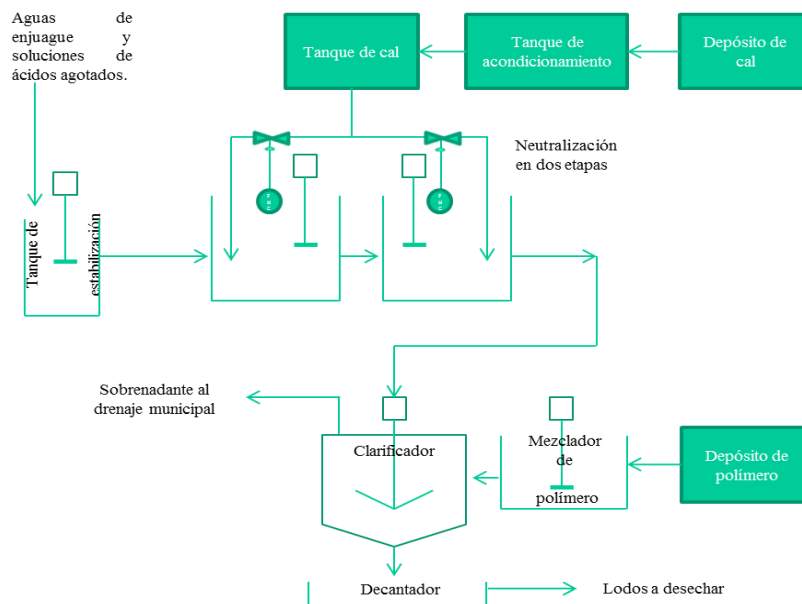


Figura 4. Proceso de neutralización de soluciones de ácidos agotados.

Aparte los graves problemas medioambientales, aparecen también importantes deficiencias en la operación de decapado debido a que las condiciones operativas en los baños no son estables y cada cierto tiempo se requiere parar para limpiar y ajustar su composición.

Durante los últimos años, se ha realizado un importante esfuerzo investigador encaminado a la regeneración de ácidos, tanto porque los ácidos y bases son considerados tóxicos y peligrosos por su alta corrosividad, la cual puede ocasionar daños a la salud, las infraestructuras y medio ambiente, como por razones económicas y por buscar unas más estables condiciones de operación [12].

En la industria de galvanoplastia en México ha realizado diversos esfuerzos hacia controlar sus propias emisiones de contaminantes en el medio ambiente, para cumplir con la normatividad ecológica vigente. Sin embargo, la mayoría de las empresas de este sector industrial han presentado serias dificultades, debido principalmente a los altos costos de instalación y operación de los sistemas de tratamiento, además de los elevados costos de disposición final de los residuos. Esto representa un problema para las empresas por que es difícil cargar los costos ambientales al precio de sus productos finales [15].

2.5. TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DEL DECAPADO ÁCIDO AGOTADO

De acuerdo a los puntos señalados anteriormente, han surgido una serie de procesos comerciales que regeneran los ácidos del baño, siendo de destacar los siguientes:

2.5.1. Evaporación

Este tipo de proceso se usa comercialmente en Europa y permite la recuperación tanto de los ácidos libre como complejados. Este proceso requiere también una elevada inversión y presenta limitaciones para recuperar los metales [6,29].

2.5.2. Resinas De Retención De Ácidos

Permiten recuperar los ácidos libres usando un tipo de resina que retienen los ácidos y dejan pasar los complejos metálicos. Los ácidos recuperados se reciclan al baño, mientras que la disolución que contiene los metales se neutraliza normalmente, lo que produce lodos que se envían a un depósito [6,30].

2.5.3. Diálisis.

Es una técnica desarrollada fundamentalmente en Japón, pero que va ganando aplicación en Europa. Igual que en el caso de las resinas, recupera sólo los ácidos libres. Por tanto, en este caso, la neutralización también se hace necesaria [6,31].

2.5.4. Procesos Basados En Electrodialisis.

La recuperación de ácidos libres además de ácidos complejados es posible por medio de procesos desarrollados en Estados Unidos y en Japón, basados en la neutralización del baño con potasa, que, a su vez, se regenera por electrodiálisis y se recicla, de manera que el coste principal del proceso es energía eléctrica [6,32].

Estos procesos son motivados por el incremento en los costos de disposición, las responsabilidades legales potenciales y las regulaciones más estrictas. En razón de esto la industria está cambiando el foco de su atención de los tratamientos de efluentes sólo al final de la tubería hacia la implementación de técnicas de minimización de residuos [13].

Entre las posibles alternativas, las tecnologías de membrana están progresivamente reemplazando las técnicas tradicionales como la destilación y la evaporación, llevando a los ácidos a reconcentrarse con áreas de membrana relativamente bajas. Además de que ésta a comparación de otras evita el uso de reactivos de neutralización, equipos de filtración, de secado, y transporte, y el vertido incontrolado de los lodos obtenidos, que generan un costo adicional a los procesos [33,34].

En estos esfuerzos se ha tomado a la electrodiálisis como una opción viable para la recuperación de ácidos de estos baños de decapado, que poco a poco se ha ido introduciendo como opción para el tratamiento de efluentes industriales.

2.6. ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis (ED) es una tecnología de electromembrana (procesos de separación electroquímicos) en donde membranas con grupos iónicos fijos y una diferencia de potencial eléctrico son usadas para separar sustancias orgánicas e inorgánicas ionizadas de soluciones acuosas y otros componentes sin carga, o para cambiar la concentración o composición de soluciones o ambas [35-37].

El proceso usualmente involucra varios compartimentos pequeños de soluciones separadas por membranas que permiten el paso de iones positivos (cationes) o iones negativos (aniones) y bloquea el paso de iones cargados opuestamente. Pero el proceso puede ser operado con solo una membrana que separa dos electrodos y las soluciones para purificar una de ellas [38].

Los iones son inducidos a moverse por un campo eléctrico continuo, y la separación se facilita mediante membranas de intercambio iónico. Las membranas son altamente selectivas, permitiendo el paso de aniones o cationes y muy poca cantidad de otros. El principio de la ED se muestra en la siguiente figura [39,40].

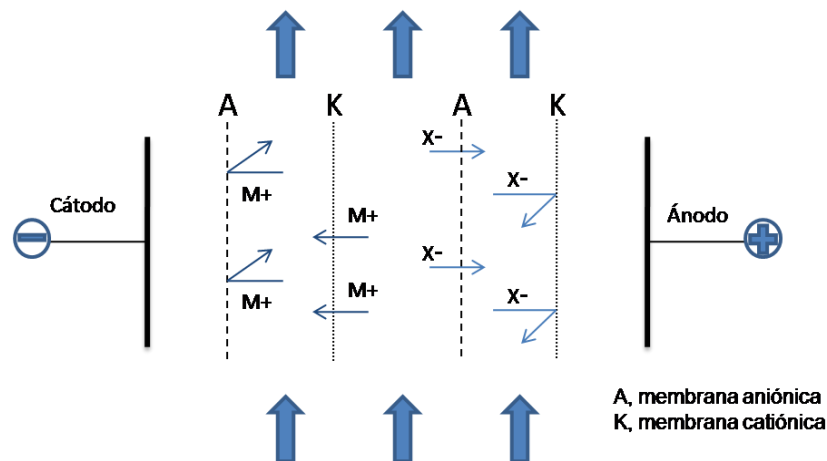


Figura 5. Esquema de funcionamiento de una celda de Electrodialisis.

2.6.1. Funcionamiento De La Electrodialisis

La solución de la alimentación que contiene iones entra en un compartimento cuyas paredes son membranas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico. Si la membrana de intercambio aniónico está en la dirección del ánodo, como se muestra en el compartimento intermedio de alimentación, los aniones pueden pasar a través de esa membrana en respuesta a un potencial eléctrico. Los cationes pueden moverse asimismo hacia el cátodo. Los iones llegan a los compartimentos adyacentes; sin embargo, su progreso adicional hacia los electrodos se interrumpe por una membrana que tiene la misma carga eléctrica que el ión. Los dos compartimentos de alimentación a la izquierda y derecha del compartimento central son de concentrado [39].

Los iones que entran a estos dos compartimentos, tanto de alimentación o los que pasan a través de la membrana, son retenidos por una membrana de igual carga, o por la FEM (fuerza electromotriz) que maneja la operación [39].

2.6.2. Configuraciones de Celdas de Electrodiálisis

Las celdas para electrodiálisis están formadas por un conjunto de celdas unitarias entre dos electrodos, los cuales están separados por membranas y separadores-promotores de turbulencia en una configuración similar a la de un filtro prensa. Existen tres tipos de configuraciones de celda:

2.6.2.1. Celdas de dos compartimentos

Este tipo de configuración es la más usada, están formadas por una membrana de intercambio aniónico, un espaciador, una membrana catiónica y un espaciador, mejor conocido como par de celda. Esta configuración encuentra su aplicación fundamental en la desalación, concentración, separación de iones de diferente carga o de especies iónicas de especies neutras [37,41].

2.6.2.2. Celdas de tres compartimentos

Esta configuración da lugar a la existencia de tres circuitos de alimentación. Existen dos tipos, diferenciándose por el tipo de membranas que las constituyen, pudiendo ser dos membranas catiónicas y una aniónica, o viceversa. Se usa cuando es suficiente una reacción parcial de doble descomposición. Se aplica ya sea para acidificar una disolución (2 MC y 1 MA), o para neutralizar un ácido orgánico (2 MA y 1MC) [41,37].

2.6.2.3. Celdas de cuatro compartimentos

Se utilizan para realizar reacciones de doble descomposición, proceso en el que la combinación iónica de dos compuestos se modifica para producir dos nuevos, según el esquema de reacción:



Cada celda está constituida por dos membranas de intercambio catiónico y dos de intercambio aniónico, con sus espaciadores. Se usa para purificar productos difíciles de sintetizar por procesos convencionales [37].

2.6.3. Modos de Operación

El reactor de electrodiálisis puede ser operado en modo continuo, discontinuo y semicontinuo.

En el primer modo, la disolución a tratar se alimenta al módulo de Electrodiálisis, realizando un solo paso a través del mismo y extrayéndose continuamente, generalmente la disolución pasa por varios módulos que trabajan a diferentes densidades de corriente, optimizando el proceso desde el punto de vista energético [37].

En el proceso discontinuo, el modo de operación es recirculando la disolución del compartimento diluido hasta alcanzar el grado de desmineralización deseada, se usa para plantas de baja capacidad de producción [37].

El modo semidiscontinuo, es una combinación de las dos anteriores, es decir, se mantiene constante el tratamiento del efluente y a la vez existe una recirculación parcial del diluido [37].

Cabe mencionar que para estudios de investigación es común utilizar un modo de operación discontinuo (batch) con recirculación, el cual consiste en tratar el efluente durante un tiempo determinado recirculando el compartimento del diluido y concentrado durante la duración del proceso de electrodiálisis [41].

2.6.4. Componentes básicos del módulo de electrodiálisis.

En el reactor electroquímico, la celda, constituye el corazón del proceso de electrodiálisis, por lo que su adecuado diseño es de capital importancia para el éxito de tal proceso [37].

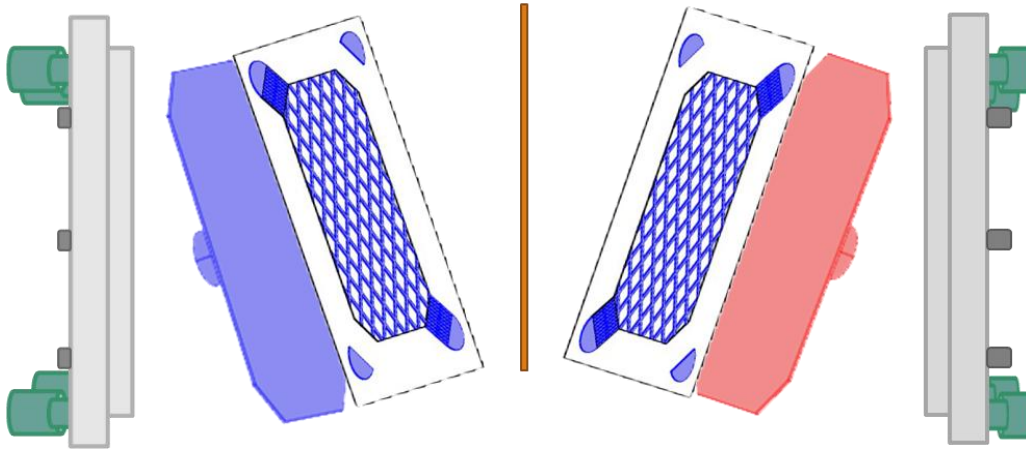


Figura 6. Esquema de la celda del reactor electroquímico Asahi.

A continuación se dará una breve explicación de cada uno de los componentes con que cuenta el módulo comercial de electrodiálisis de la marca Asahi, concretamente el modelo DS-0 Asahi Glass escala piloto.

2.6.4.1. Electroodos

Son materiales conductores de la electricidad, a través de las cuales se realiza la transferencia de electrones con la disolución en la que se encuentran las sustancias cuya transformación se desea. En electrodiálisis su función principal es la de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso y se realicen las reacciones necesarias de electrólisis del agua [37].

El electrodo donde se lleva a cabo la reacción electroquímica de interés se denomina electrodo de trabajo y el otro electrodo se denomina contraelectrodo.

Los electrodos están formados por dos planchas rectangulares de diferente material metálico, según corresponda al ánodo o al cátodo, a las cuales se les soldarán en su centro geométrico dos cilindros macizos para conectar los bornes de la fuente de alimentación.

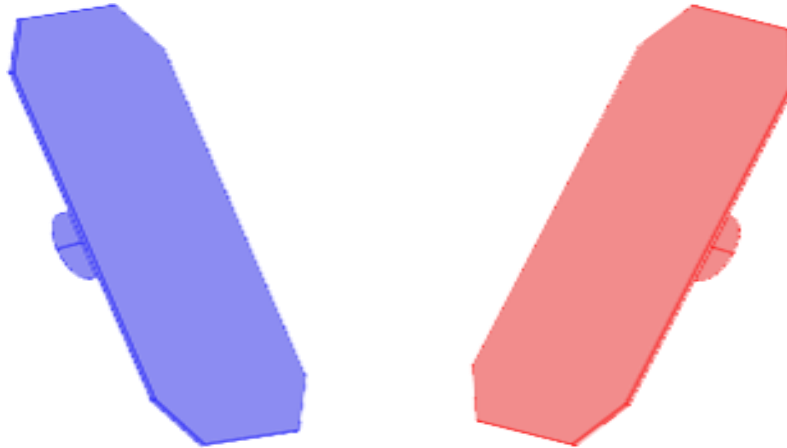


Figura 7. Forma de los electrodos utilizados en la celda electroquímica Asahi.

La selección del material del electrodo es sumamente importante puesto que influye notablemente tanto sobre la selectividad de un proceso electroquímico como sobre su consumo energético. Los electrodos se pueden clasificar de acuerdo a su geometría, la reacción que realizan, su conexión eléctrica, entre otros, en la Tabla 1 se mencionan los electrodos más usados, divididos en ánodos y cátodos.

Tabla 1. Diferentes materiales de ánodos y cátodos más usados en el proceso de electrodiálisis [37,42].

ANODOS	<i>Titanio platinizado</i>	<i>DSA*</i>	<i>Carbono</i>	<i>Oxido de plomo</i>	<i>Acero al carbón</i>	<i>Níquel</i>
CATODOS	<i>Cobre</i>	<i>Aluminio</i>	<i>Níquel</i>	<i>Titanio platinizado</i>	<i>Acero inoxidable</i>	<i>Plomo</i>

DSA*, Ánodo dimensionalmente estable (por sus siglas en ingles).

En el caso de la celda DS-0, marca Asahi, el ánodo es de titanio platinizado, que resiste las condiciones de corrosión más desfavorables [7]. El cátodo utilizado es de acero inoxidable. Puesto que no se pretende realizar una inversión de polaridad en la celda para que ésta opere de modo reversible, no es necesario emplear un metal más noble como cátodo capaz de soportar las condiciones desfavorables en su actuación como ánodo.

2.6.4.2. Membranas

El término “membrana”, involucra una gran variedad de materiales y estructuras, y una membrana frecuentemente puede ser descrita mejor en términos de qué es lo que hace en vez de qué es. Algunos materiales muestran propiedades típicas de las membranas, y de hecho son membranas, por ejemplo, recubrimientos protectores o materiales empacados. Todos los materiales funcionando como membranas tienen una propiedad característica en común: restringen el paso de varias especies químicas de una manera muy específica [43].

Cuando una membrana consiste en una película que contiene grupos cargados, ésta se denomina de intercambio iónico. Existen numerosos materiales resinosos o poliméricos utilizados en la elaboración de dichas membranas, así como distintos grupos funcionales que proveen propiedades de intercambio iónico. Sin embargo, el principio fundamental es el mismo: la membrana de intercambio iónico consta de una estructura porosa (generalmente, cadenas de polímeros entrelazadas) que contiene cargas fijas, neutralizadas con cargas opuestas móviles. La función de las cargas fijas es repeler iones de carga similar mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta. Las membranas de intercambio iónico se dividen en membranas aniónicas y catiónicas, las cuales contienen grupos fijos cargados positivos y negativos, respectivamente [44].

Una membrana catiónica es una lámina capaz de permitir el paso de una corriente en forma de un flujo de cationes, sin transportar aniones ni agua. Los grupos de intercambio más usuales son los sulfonatos y carboxilatos. Una membrana aniónica permitirá sólo el paso de aniones (claro que en este caso los grupos fijos son de carga positiva) utilizando grupos de intercambio aniónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria [44].

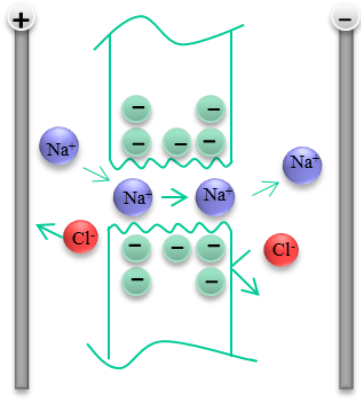


Figura 8. Membrana de intercambio catiónico

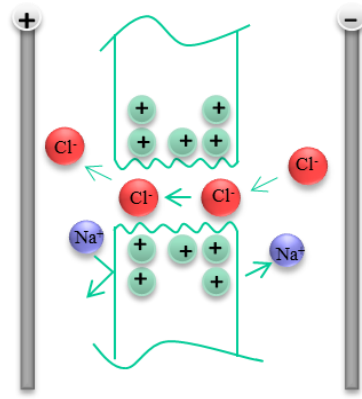


Figura 9. Membrana de intercambio aniónico

2.6.4.2.1. Membranas aniónicas para concentrar ácidos.

El alto coeficiente de difusión de los protones en las membranas de intercambio aniónico comercialmente disponibles había impedido la aplicación de la electrodiálisis a la concentración de ácidos, aplicación sumamente interesante en el tratamiento de ciertas aguas residuales.

Recientemente, diversas compañías han desarrollado y comercializado membranas de intercambio aniónico con un bajo coeficiente de transporte con respecto a los protones. A pesar de que tienen un menor contenido en agua y por lo tanto, una mayor resistencia eléctrica, su desarrollo posibilita el empleo de la electrodiálisis en la recuperación de ácidos contenidos en disoluciones acuosas diluidas [37].

2.6.4.2.2. Selección de membranas

2.6.4.2.2.1. Criterios de selección de membranas.

Las principales propiedades a considerar a la hora de seleccionar una membrana de intercambio iónico para un determinado proceso son:

- Permselectividad
- Resistencia eléctrica
- Resistencia mecánica y dimensional
- Resistencia térmica

- Resistencia química
- Permeabilidad a moléculas neutras

Las propiedades de una membrana de intercambio iónico vienen determinadas básicamente por el polímero base (poliestireno, polietersulfona, polietileno, etc.) y por el tipo y concentración de los grupos intercambiadores de iones anclados al mismo [37]. Para las membranas de intercambio aniónico óptimamente buenas, combinan los siguientes criterios: [45-47].

- Baja filtración de protones.
- Alta densidad de corriente límite.
- Bajo voltaje de membrana.
- Alta resistencia mecánica.
- Baja resistencia eléctrica.

En la Tabla 2 se indica la resistencia química de algunas membranas de intercambio aniónico comerciales (membranas Neosepta), de la firma japonesa Tocyuyama Soda co.

Tabla 2. Resistencia química de las membranas Neosepta [48].

Grado	%	Estándar				Especiales				
		CMX	AMX	CIMS	CMB	AHA	ACM	ACS	AFN	AFX
Cloruro de sodio	3	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	20	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ácido sulfúrico	10	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	40	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ácido Clorhídrico	10	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ácido Nítrico	20	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Soda Caustica	5	O	Δ	O	O	O	Δ	Δ	X	X
Amoniaco	4	O	Δ	O	O	O	O	Δ	X	X
Etilenglicol	50	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Fenol	7	X	O	X	X	O	O	O	O	O
Acetona	30	Δ	O	Δ	Δ	O	O	O	Δ	Δ
Dioxano	30	Δ	Δ	Δ	Δ	O	Δ	Δ	Δ	Δ
Metanol	50	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Etanol	50	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ácido Acético	50	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Tiosulfato de sodio	3	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ácido Cítrico	50	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Agente fuertemente oxidante		X	X	X	X	X	X	X	X	X

O No es atacada, Δ Ligeramente atacada, X Atacada.

Las membranas de grado estándar son usadas para concentraciones generales y desalinización. Las membranas de grado especial son usadas para aplicaciones especiales como difusión, diálisis, electrodiálisis y otras aplicaciones específicas [48].

En algunos estudios se comparan algunas membranas de intercambio aniónico comerciales, con el fin de determinar la mejor para la recuperación de ácidos. Tal es el caso del artículo “Comparison of Commercial Anion-Exchange Membranes for Pickle Waste Treatment by Electro-Electrodialysis” [45].

En este artículo se indica que se usaron las siguientes membranas comerciales: membranas de intercambio aniónico SB-6407 obtenida de Gelman Science, y las membranas de intercambio aniónico Neosepta AMH, ACM, AFN producidas por las firmas japonesas Tokuyama Soda Co. Ltd.

De este estudio las membranas que mejor se comportaron en la recuperación de ácido, fueron la Neosepta AFN y la AMH, debido al bajo transporte de agua, baja sorción de ácidos, alta Permeselectividad iónica y baja filtración de protones. La membrana Neosepta AFN requirió la menor energía específica, en contraste, la AMH presentó un poco más alta la energía específica, pero elevadas propiedades mecánicas y de resistencia química [45]. A continuación se muestran las propiedades de algunas membranas Neosepta de grado especial.

Tabla 3. Propiedades de algunas membranas de intercambio aniónico [48].

Membrana	ACS	ACM	AFN
Tipo	Fuertemente básico permeable anión	Fuertemente básico permeable anión	Fuertemente básico permeable anión
Características	Permeselectivo mono-anión (Cl-forma)	Bloquea protón (Cl-forma)	Alto coeficiente de difusión ácido. (Cl-forma)
Resistencia Eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).	3.8	2.6	0.5
Fuerza de estallido	≥ 0.15	≥ 0.15	≥ 0.25
Espesor (mm)	0.13	0.11	0.16
Aplicación	Purificación de productos farmacéuticos. Remoción de nitratos. Desalinización de aminoácidos.	de Concentración de ácidos.	de Difusión- diálisis de ácidos. Desmineralización de orgánicos. Desmineralización de sacarosa.

De acuerdo con lo reportado en el artículo antes mencionado y observando la tabla anterior, además de los criterios de selección para una membrana de intercambio aniónico para recuperar ácidos, la mejor membrana de intercambio aniónico para utilizarla en electrodiálisis y recuperar ácido sulfúrico es la Neosepta ACM, que aunque otras podrían presentar mejores características, no son aptas para el proceso de electrodiálisis.



Figura 10. Membrana Neosepta ACM.

2.6.4.3. Promotor de turbulencia

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

Están diseñados con el fin de lograr una distribución uniforme del flujo del electrolito a lo largo de toda el área del electrodo o de la membrana [37].

Dentro del promotor de turbulencia resaltan dos partes:

2.6.4.3.1. Distribuidor de flujo.

Su misión consiste en distribuir el flujo a la entrada y salida de los compartimentos intermembranales con el objeto de lograr una distribución de flujo uniforme en dichos compartimentos. Tanto los distribuidores de flujo como los promotores de turbulencia

tienen además el objetivo de evitar la formación de zonas muertas en los canales de flujo de celdas [37].

2.6.4.3.2. Espaciadores

Una de sus principales funciones es separar una membrana de otra y establecer el espesor del canal, así como también proporcionar una distribución de flujo uniforme dentro de cada compartimento. Su principal característica es que deben ser lo más delgados posible ya que en electrodiálisis se necesita que la distancia existente entre membranas sea lo más pequeña posible para disminuir la resistencia eléctrica [37].

Son materiales plásticos (polietileno-poliéster) en forma de malla que se colocan entre cada par de celda; sus funciones son:

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

Deben diseñarse de tal manera que permitan el flujo de las disoluciones a través de los compartimentos del módulo, la distancia comprendida está entre los 0.4 y 2 mm. Existen dos tipos básicos de diseño que se diferencian en base al recorrido que la disolución realiza por el interior de los compartimentos del módulo. Los cuales se describen brevemente a continuación:

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

B) Camino tortuoso. Este tipo de espaciador forma un sólo conjunto con la junta y está diseñado para obligar a la disolución a viajar en forma serpenteante de la entrada a la salida por canales que contienen bandas cruzadas para facilitar la turbulencia; aumentando así el tiempo de residencia [37].

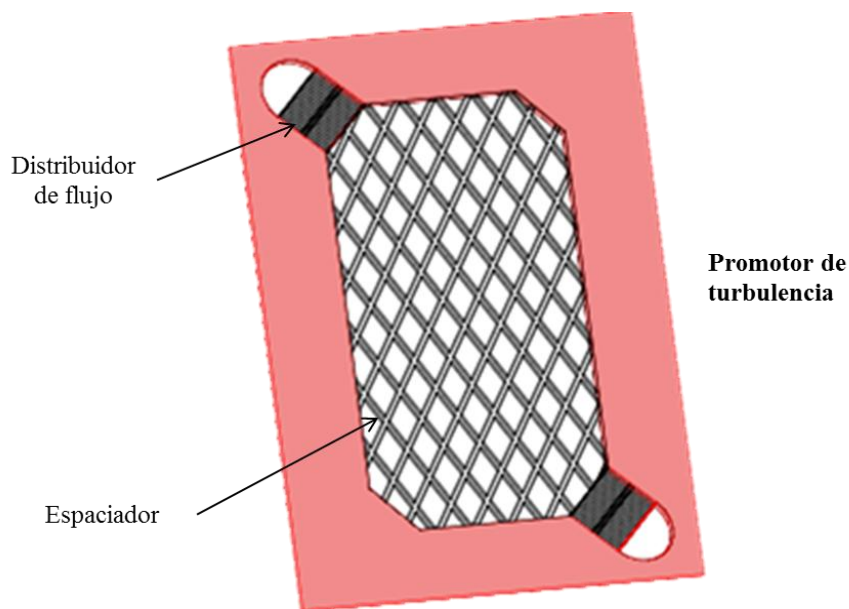


Figura 11. Esquema del promotor de turbulencia para flujo turbulento.

Cabe mencionar que la circulación de los canales se hace generalmente en paralelo, ya que si se hace a contracorriente, la diferencia de presión en cada entrada puede causar transferencia de agua no deseada [42].

2.6.4.4. Rectificadores

Dado que el suministro de energía debe de realizarse a través de una fuente de alimentación de corriente continua es preciso emplear aparatos para rectificar la corriente alterna en continua. Tales aparatos se denominan rectificadores [37].

2.6.4.5. Placas de apriete

Estas placas constituyen la parte externa de la unidad de electrodiálisis. Sus funciones consisten en sujetar firmemente los electrodos y distribuir uniformemente la presión que se aplica al cerrar la unidad [49].

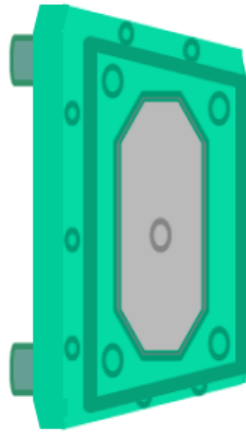


Figura 12. Placa de apriete.

2.6.4.6. Cuerpo de celda

Engloba en su interior todos los componentes de dicha celda.

2.7. APLICACIONES DE LA ELECTRODIÁLISIS

Actualmente no se considera un problema ambiental preocupante los efluentes con contenido de metales, ácidos, sales, o mezclas de estas sustancias, sino como una oportunidad de obtener beneficios económicos [41,50,51], al poder recuperar por medio de la tecnología de electrodiálisis estos ácidos, bases o sales en concentraciones tales que puedan ser enviadas de nuevo a proceso, y a su vez obtener agua de buena calidad para enviar a proceso, para descargar a los cuerpos receptores, o para darle otro uso; por lo que no solo se obtienen beneficios económicos, sino que se cumple con las normas ecológicas establecidas, evitando sanciones, que no sólo son pérdidas económicas, sino que también provocan un impacto en el ambiente y salud humana. Cabe mencionar que la electrodiálisis puede emplearse para acondicionar agua al tomarla de la naturaleza (mares, lagos o de lagunas) y darle un tratamiento para poder emplearla para consumo humano [41,50,52]. Las aplicaciones potenciales más importantes de la ED incluyen [53,54].

1. Desalación del agua salobre.
2. Concentración de agua marina
3. Desalación de agua marina.

4. Desmineralización de suero.
5. Recuperación de metales y aguas de lavado de electrodeposición.
6. Desalación de purga de agua de fibra de refrigeración.
- 7. Recuperación de ácidos y bases de efluentes ácidos usados.**
8. Desmineralización del vino.
9. Desmineralización del azúcar.

Sustancias con un tamaño de partículas de aproximadamente 0,0004 a 0,1 mm (de rango iónico a macromoléculas) pueden ser eliminadas del agua con ED/EDI. El posible rango de tamaño de las especies permeables se encuentra entre 0,0004 y 0,03 mm. Los contaminantes típicos que pueden ser eliminados se muestran en la Tabla siguiente [54].

Tabla 4. Contaminantes típicos que pueden eliminarse con ED.

CONTAMINANTES			
Sodio	Níquel	Cloruro	Fluoruro
Potasio	Cromo	Sulfato	Cromato
Calcio	Cobre	Nitrato	Acetato
Magnesio	Zinc	Fosfato	Oxidrilos
Amonio	Estroncio	Cianuro	Conductividad
Arsénico	Hierro	Plata	STD
Aluminio			

Existen algunas investigaciones relacionadas con la regeneración de ácidos utilizando diversos procesos tales como:

La electrodiálisis de efluentes ácidos conteniendo sales metálicas divalentes, en la cual recuperan ácido sulfúrico por medio de una membrana de intercambio catiónico modificada in situ, por la electrodeposición de polietilamina en un lado de la membrana [33].

La minimización y reciclamiento de residuos de ácidos gastados de plantas de galvanizado, donde se utilizan varios procesos para poder recuperar el ácido gastado

utilizado en el decapado, en este caso HCl, además de los metales disueltos en la solución gastada [55].

Por otro lado existen algunas patentes como:

El Proceso para la regeneración de ácido sulfúrico agotado, en la cual se reporta un proceso para la regeneración de ácido sulfúrico agotado a partir de procesos químicos, cuyo proceso comprende las etapas de: evaporar y descomponer el ácido sulfúrico agotado a una temperatura de 400° a 800° C con un exceso de aire, hasta obtener gas consistente principalmente en dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno, oxígeno, dióxido de azufre, trióxido de azufre, junto con cantidades menores de amoníaco, monóxido de carbono, compuestos orgánicos residuales, y polvo de sólidos en el ácido agotado; enfriar el gas hasta 360° a 450°, y oxidar los componentes oxidables en el gas enfriado, mediante su contacto con el catalizador de oxidación; enfriar el gas oxidado hasta una temperatura de 10° a 50° C arriba del punto de rocío del ácido sulfúrico en el gas, y condensar el ácido sulfúrico formado en el gas enfriado y oxidado [56].

Otra como el *Procedimiento para concentrar ácido sulfúrico que contenga sulfatos metálicos*. En ésta el ácido sulfúrico se recupera a partir de ácidos diluidos que contienen sulfatos metálicos, por concentración en evaporadores de vacío y separación de los sulfatos metálicos de las suspensiones producidas al evaporar. En este proceso, los vapores que salen de los evaporadores y que contienen ácido sulfúrico, con contenidos de sulfatos metálicos y sulfatos metálicos sólidos, son condensados por contacto directo con ácido sulfúrico y con el condensado de vapores que contienen ácido sulfúrico con sulfatos metálicos en disolución. La refrigeración de este condensado de vapores que, circulando en circuito cerrado, se utiliza como medio de refrigeración, tiene lugar por evaporación de agua en un evaporador de flash al tiempo que se concentra el ácido sulfúrico y los sulfuros metálicos. Los vapores concentrados, con un contenido de ácido sulfúrico del 1 al 30 % en peso, se separan del circuito de refrigeración, siendo llevados de nuevo a los evaporadores [57].

El procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado contaminado con hierro. En el cual se describe el procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado

contaminado con hierro o materiales de ácido sulfúrico contaminado con hierro obtenidos de éste, en el que se transforma el ácido sulfúrico usado o el material de ácido sulfúrico con un material que contiene cloruro de hierro y dado el caso otros cloruros metálicos, obteniéndose sulfato de hierro (II) [58].

Aunque se han propuesto procesos de recuperación de H_2SO_4 , algunos no son viables energética ni económicamente debido al claro exceso de producción de H_2SO_4 en la industria, y la excesiva producción de lodos generados después del tratamiento, lo que no hace atractiva la alternativa de recuperación. Por lo que se ha detectado la necesidad de identificar un proceso integrado para tratar los baños agotados del decapado de acero tratando de resolver los problemas existentes o reducir su importancia.

El nuevo proceso debe tratar de eliminar el problema de la generación de residuos evitando el uso de reactivos de neutralización, equipos de filtración, de secado, y transporte, y el vertido incontrolado de los lodos obtenidos, que generan un costo adicional a los procesos, y a la vez regenerar y reciclar los ácidos así como recuperar los metales contenidos en el efluente, obteniendo subproductos comerciales valiosos que contribuyan a su viabilidad económica.

No obstante que la electrodiálisis ya se utiliza en diversos procesos industriales desde el siglo pasado, la mayor parte del conocimiento que se tiene acerca de la misma es empírico, por lo que se hace necesario un estudio sistemático que permita trasladar de manera fundamentada los resultados de pruebas en laboratorio al funcionamiento de la electrodiálisis a nivel piloto e industrial, y viceversa.

El presente trabajo presenta el modelado, teórico y a nivel laboratorio, del proceso de decapado de acero al carbón con H_2SO_4 , en conjunto con el modelado del proceso de recuperación del baño agotado mediante electrodiálisis. Lo anterior con el fin de desarrollar un estudio sistemático de los aspectos relevantes a ambos procesos acoplados que permitan trasladar posteriormente los resultados a su aplicación práctica.

JUSTIFICACION

La electrodiálisis es una atractiva técnica para el tratamiento de desechos ácidos, ya que se puede obtener ácidos purificados y reconcentrados y posteriormente reusarlos [35].

La ventaja de este proceso no solo es la posibilidad de regenerar el ácido sino también la producción de bajas cantidades de efluentes salinos o lodos, razón por la cual se trata de implementar la electrodiálisis para la regeneración del H_2SO_4 , además de presentar ventajas de bajo consumo de energía y buenos porcentajes de recuperación de este ácido.

A fin de contar con un conocimiento adecuadamente fundamentado de las ventajas y limitaciones inherentes al proceso de electrodiálisis para la recuperación del H_2SO_4 , es necesario realizar el estudio sistemático del comportamiento del baño de decapado desde el proceso mismo de decapado, y su modelado en laboratorio, con miras a su escalamiento.

HIPOTESIS

El conocimiento de la composición y el comportamiento electroquímico del baño de decapado permitirá determinar los parámetros óptimos "Corriente necesaria para el proceso, tiempos de duración del proceso y criterio de paro del proceso", para la aplicación de la electrodiálisis en su regeneración.

OBJETIVOS

GENERAL

- ❖ Simular y modelar el comportamiento del baño de decapado y su recuperación mediante electrodiálisis para la obtención del ácido sulfúrico.

ESPECIFICOS

- ✓ Modelar y reproducir en laboratorio las condiciones de decapado y la composición de los baños de decapado agotado.
- ✓ Determinar el comportamiento electroquímico del baño de decapado agotado.
- ✓ Proponer y probar condiciones fundamentadas para realizar la electrodiálisis eficientemente en laboratorio y a nivel piloto.
- ✓ Modelar el escalamiento de una celda de electrodiálisis.

CAPITULO III.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DECAPADO

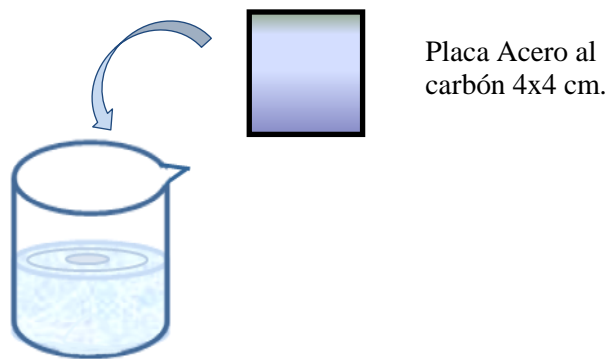
Para llevar a cabo la determinación de la cinética de decapado, fue necesario primeramente realizar pruebas experimentales en laboratorio, que simularan el decapado natural de las piezas metálicas, como se efectúa normalmente en la industria, con el fin de obtener información básica sobre el comportamiento del decapado y de conocer los fenómenos que se presentan durante el mismo. En este estudio se obtuvieron datos a partir de titulaciones potenciométricas, con las que se monitoreó el cambio de acidez del baño hasta llegar a su agotamiento, y por pérdida de peso, en la que se medía el peso de la placa antes y después de salir del baño ácido, para estimar el total de Fe disuelto en la solución.

3.1.1. Preparación Baño Ácido Mediante Decapado Natural.

En cuanto al decapado natural, éste se realizó en 100 ml de solución de H_2SO_4 al 20% (Normalidad de 4.08), utilizando placas de acero al carbón (A36) de 4x4 cm (área total de 32 cm^2), a una temperatura de 50°C , llevando la solución hasta el agotamiento, es decir hasta que la solución de H_2SO_4 no desgasta más la placa de acero o el desgaste es mínimo con respecto al tiempo. Para el propósito de este trabajo esta condición se cumplía cuando la concentración del ácido llegaba al 0.5 N.

Para la realización de estas pruebas se estandarizó primero la superficie de las placas de acero a decapar realizando el siguiente acondicionamiento: se pulieron (con lija de grano 80), se limpiaron en una solución de HCl y $(CH_2)NH_4$ según la Norma ISO 8407 se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con sanitas.

Para llegar al agotamiento antes dicho, el procedimiento que se siguió fue el de sumergir una placa de A36 de 4x4 a la solución de H_2SO_4 durante 3.5 horas, repitiendo esta operación sucesivamente al término del tiempo de permanencia de la placa, con otra distinta, este procedimiento sin agitación.



H_2SO_4 al 20%

Figura 13. Representación del decapado con soluciones ácidas.

3.1.1.1. Obtención de datos experimentales del decapado natural por pérdida de peso

Para el control y obtención de datos por pérdida de peso, se pesaba la placa en una balanza Precisa XT320M, antes de sumergirla en el ácido y después de transcurrido el tiempo de decapado. Por experimentos preliminares, se estableció que número de placas a decapar debería ser de 24 con un total de 84 horas, con el cual se calculaba llegar a agotar una solución de 100 ml de ácido, saturando la solución con Fe, ya que es el principal elemento que estaría presente en este proceso debido a la composición de la placa que se está decapando.

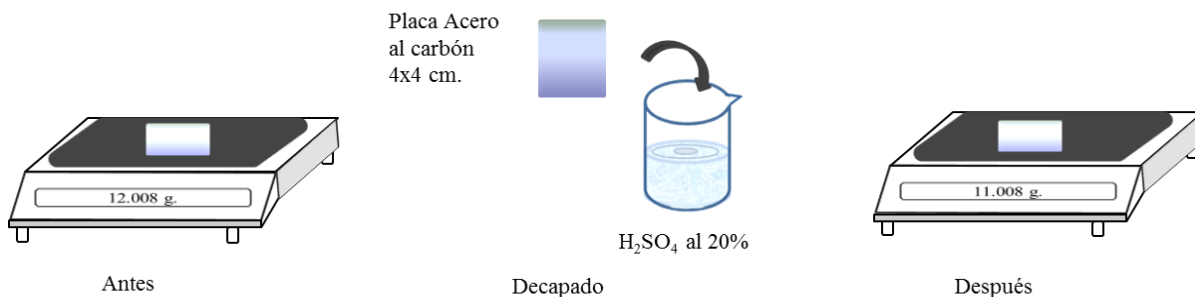


Figura 14. Diagrama de la obtención de datos para la pérdida de peso.

3.1.1.2. Obtención de datos experimentales del decapado natural por titulaciones potenciométricas

Para la obtención de datos de las titulaciones potenciométricas, después de retirar una placa y antes de introducir la siguiente, se tomaba una alícuota de 0.5 ml de la solución de H_2SO_4 , que era diluida en 200 ml de agua desionizada, para posteriormente de esta dilución tomar 100 ml y con ella realizar una titulación potenciométrica, haciendo uso de una bureta con NaOH de concentración conocida (0.106 N) valorada con biftalato de potasio. Esto con el fin de tener un registro de cómo evolucionaba la concentración de H^+ en la solución.

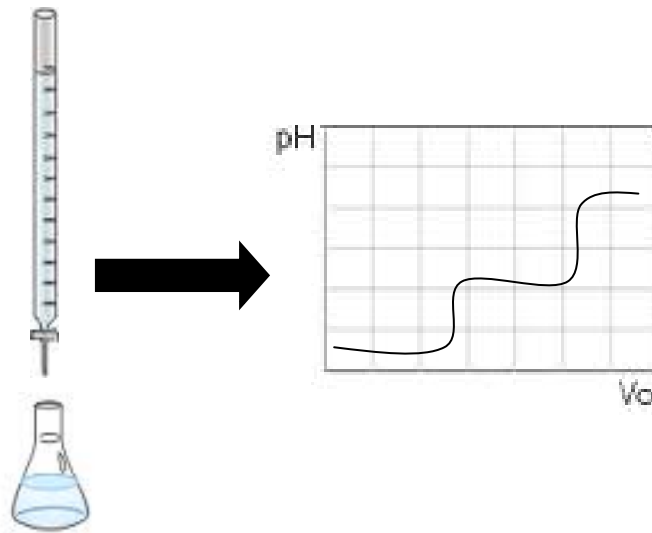


Figura 15. Diagrama de la obtención de datos para las titulaciones potenciométricas.

Para llevar a cabo las valoraciones potenciométricas se utilizó un potenciómetro calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4 y 7, se introdujo el electrodo del potenciómetro en un vaso de precipitado de 250 ml, el cual contenía 100 ml de muestra y una barra de agitación magnética.

Con los 100 ml restantes de la dilución de la alícuota tomada, determinaba la concentración de Fe^{2+} en la solución mediante un espectrofotómetro Hach por el método de espectrofotometría HACH. Estos resultados se compararon con los obtenidos mediante pérdida de peso.

3.2. PREPARACIÓN DEL BAÑO DE DECAPADO POR ELECTROOXIDACIÓN

Debido a que en el decapado químico natural el tiempo para llegar al agotamiento era muy largo, se decidió aplicarle a la placa una corriente anódica con la finalidad de acelerar este proceso, y disminuir de esta forma el tiempo al cual se llegaba al agotamiento de la solución de H_2SO_4 .

Para este decapado acelerado se partió también de una solución de H_2SO_4 al 20% (200 ml). Una placa de acero al carbón A36 (5.1cm x 4cm) se utilizó como ánodo, controlando que quedara sumergida en la solución un área de 32 cm^2 , (placa de 4 x 4 cm). Como cátodo se utilizó una placa de acero inoxidable 316L de 5cm x 6cm (con un área de 50 cm^2). Se calculó y aplicó la corriente necesaria con una fuente de poder (PWR-3), y se monitoreó la misma con un multímetro (steren MUL-600).

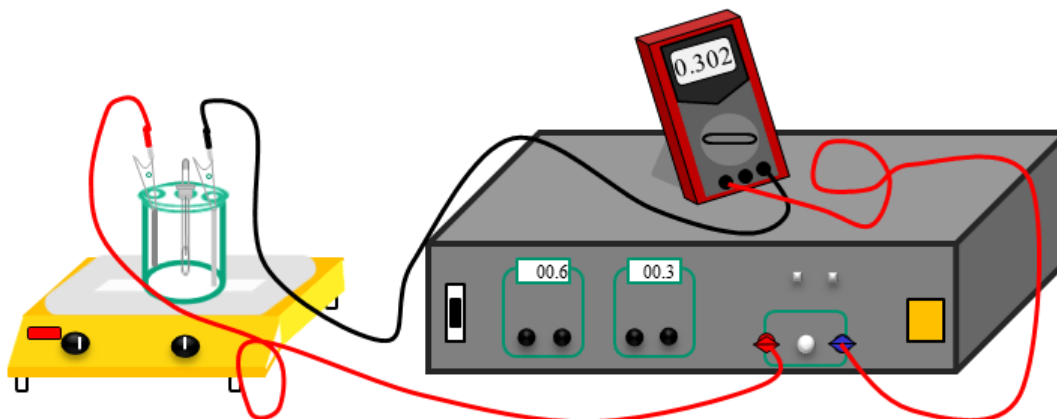


Figura 16. Montaje de la celda de trabajo.

3.2.1. Obtención De Las Corrientes Mínima Y Máxima A Aplicar

Para saber qué corriente aplicar se realizaron algunos cálculos a partir de la cinética de decapado previamente obtenida, partiendo de la corriente de corrosión, al tiempo cero del decapado natural, la cual se tomó como referencia de la mínima corriente a aplicar para garantizar la disminución del tiempo de decapado.

Por otro lado, se realizaron voltamperometrías lineales para identificar la corriente máxima que podía utilizarse en el sistema, sin que la superficie se pasivara o se

produjera reacciones secundarias (oxidación del agua). Se trabajó con una solución de H_2SO_4 al 20% (250 ml), en una celda horizontal comercial, donde se tenía como electrodo de trabajo la placa de acero al carbón (A36), como contraelectrodo una placa de acero inoxidable (316-L) y el sistema Ag/AgCl como electrodo de referencia.

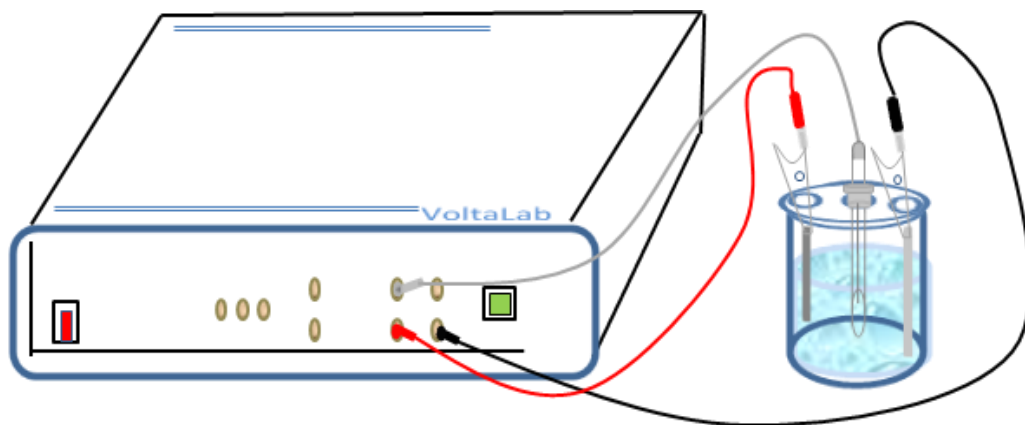


Figura 17. Montaje experimental para la realización de las voltamperometrías.

Se utilizó un potenciostato de la marca VoltaLab, realizando barridos de potencial entre ± 500 mV a partir del PCA (-450 mV).

3.2.2. Cálculo De Los Tiempos De Agotamiento

Al aplicar una corriente al sistema e impulsarlo con ésta a ir más rápido de lo normal, teníamos que saber cuándo la solución no decapaba más.

Para saber en qué momento parar el experimento y llegar a nuestro baño agotado, se tuvo que calcular el tiempo de agotamiento, es decir el tiempo al cual la solución ya no decapa más, para nuestro caso esta concentración la fijamos cuando la solución tuviera una concentración de 0.5 M, que es una concentración baja tomada como el extremo al que se podía llegar.

Estos tiempos fueron calculados mediante la ley de Faraday una vez conocida la corriente a aplicar y la concentración a la cual se quería llegar. Hecho esto, podíamos obtener el tiempo teórico al cual se llegaría al agotamiento de la solución decapante.

3.2.3. Obtención Del Baño Modelo De Decapado

De acuerdo con el montaje de la celda antes descrito, y una vez elegida la corriente a aplicar, se realizaba una titulación potenciométrica para verificar la concentración del ácido en la solución inicial, una vez hecho esto, se sumergían los electrodos en la solución y se hacía pasar corriente durante 2 Hrs. Después de agotado este tiempo, se reemplazaba la placa por una nueva para evitar el adelgazamiento excesivo de la misma y conservar la misma área expuesta. Antes de colocar la nueva placa se tomaba una muestra para realizar una titulación potenciométrica y conocer la concentración a ese tiempo, y así sucesivamente hasta llegar al agotamiento esperado del baño.

3.3. OBTENCIÓN DE UN VOLUMEN MAYOR DEL BAÑO MODELO DE DECAPADO AGOTADO

Debido a la necesidad de obtener un baño de decapado modelo de mucho mayor volumen (2 L), necesario para trabajar en el reactor de electrodiálisis, se realizó un escalamiento del decapado con corriente hecho para un volumen de 200 ml de la solución, un área superficial total de la placa de 32 cm^2 y una corriente aplicada de 900 mA. Estas condiciones se escalaron para estimar la corriente necesaria para decapar aceleradamente (con electrooxidación) una placa de (200 cm^2) en un volumen de 2 L. El cálculo detallado se presenta en el Anexo A.4.

Con un montaje de la celda parecido al antes descrito, y una vez estimada la corriente adecuada a aplicar (5.625 A), se realizó una titulación potenciométrica para verificar la concentración inicial del ácido en la solución. Una vez hecho esto, se sumergían los electrodos en la solución y se hacía pasar corriente durante 2 Hrs. Después de agotado este tiempo, esta placa se reemplazaba por una nueva y se repetía el proceso. Antes de colocar la nueva placa se tomaba una muestra de la solución para realizar una titulación potenciométrica y conocer la concentración del ácido a ese tiempo.

De igual manera, antes y después de introducir la placa a la solución decapante e iniciar el proceso de decapado acelerado, se pesaba, para tener un registro de la cantidad de hierro disuelto en la solución.

3.4. ELECTRODIÁLISIS DE BAÑO AGOTADO EN CELDA COMERCIAL

3.4.1. Características Del Reactor De Electrodiálisis

El estudio de electrodiálisis del baño agotado se realizó utilizando un reactor tipo filtro prensa modelo DS-0 Asahi Glass escala piloto, con un modo de operación tipo batch con recirculación.

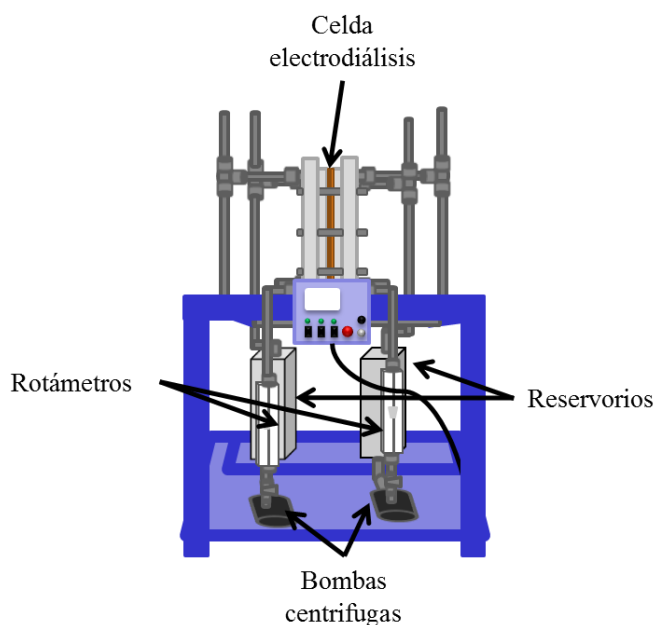


Figura 18. Esquema del reactor tipo filtro prensa modelo DS-0 Asahi Glass, utilizado para la electrodiálisis de los baños de decapado agotados.

El volumen utilizado en cada reservorio fue de 2 litros, empleando un flujo de 50 L/h, ya que de trabajos previos sobre su caracterización hidrodinámica, se determinó que este flujo era el más adecuado para la operación de la celda [41]. Se utilizó una membrana ACM que de acuerdo a la bibliografía es la mejor para la transferencia de aniones en el proceso de electrodiálisis.

3.4.2. Arreglo Del Reactor De Electrodiálisis

De lo visto anteriormente sobre las configuraciones de celda y tratando de elegir el arreglo más simple para nuestros objetivos, basándonos en un trabajo realizado anteriormente en el cual se trataba de disminuir los costos energéticos y de materiales

para los mismos fines [49], se concluyó realizar el proceso de electrodiálisis con una sola membrana de intercambio aniónico.

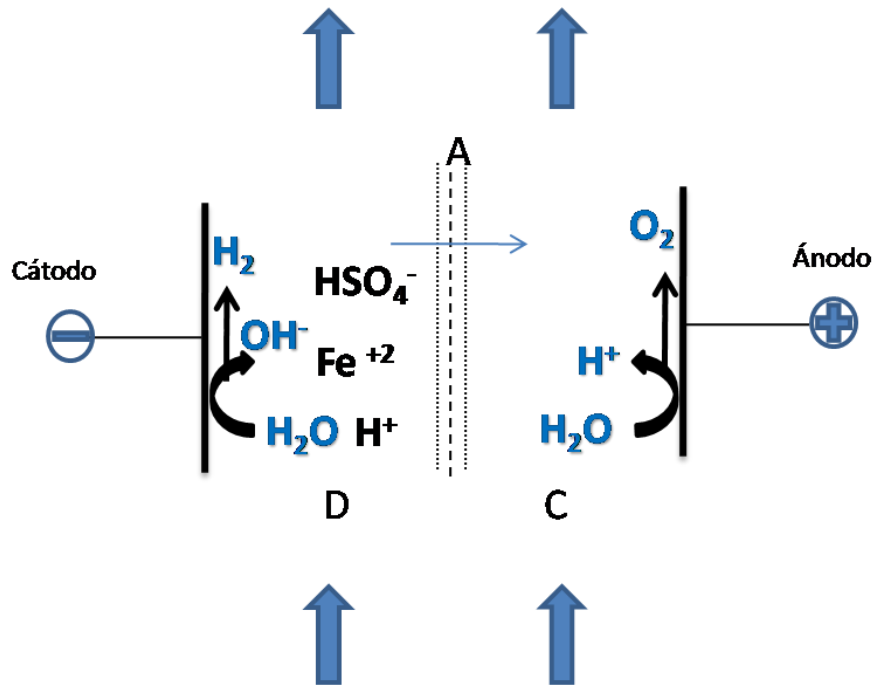


Figura 19. Arreglo seleccionado para la experimentación con electrodiálisis.

Para que las soluciones se distribuyeran de manera correcta y uniforme se unieron dos separadores (espaciadores) obteniendo así un gap de 1.5 mm y se colocaron entre cada electrodo y membrana.



Figura 20. Promotor de turbulencia utilizado (polietileno).

3.4.3. Condiciones De Operación Del Electrodializador Para El Proceso De Regeneración De Acido

Como experimentos de referencia y prueba del buen funcionamiento de la unidad de electrodiálisis, se trabajó inicialmente con soluciones de ácido sulfúrico solo, para tener condiciones ideales en donde no interviniera el hierro.

Se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico al 0.25M para el compartimento del diluido y al 0.01M para el compartimento del concentrado. El reactor de electrodiálisis se acopló a un potencióstato de la marca Biologic, el cual tenía conectado un booster VMP3B-10 con capacidad de 20 V, 10 A.

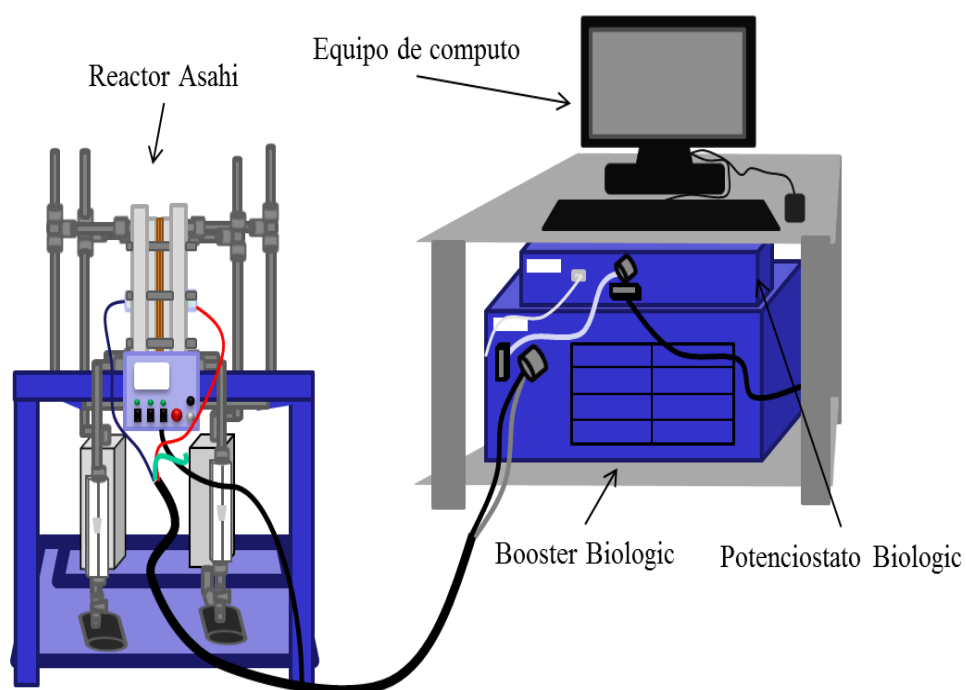


Figura 21. Reactor de ED acoplado al potencióstato BioLogic.

Una vez conectado todo, se procedió a buscar la corriente límite que se le podía aplicar a la celda, mediante voltamperometrías lineales de 0 a 8V, a una velocidad de barrido de 20 mv/s., detectando la inflexión que nos indicara esta corriente.

El experimento se realizó utilizando la corriente definida y se monitoreó cada hora la concentración de protones y la conductividad en cada compartimento. La conductividad de los compartimentos se monitoreo con un conductímetro toroidal, Rosemount Analytical, modelo 1054B.

3.4.4. Prueba Con El Baño Modelo De Decapado

Una vez realizadas las pruebas preliminares a condiciones ideales, y observado que el proceso funcionaba de manera adecuada, se dio inicio a la prueba de electrodiálisis con el baño modelo de decapado hecho con anterioridad, el cual tenía una concentración 0.5N de ácido.

Se utilizaron los 2 lts de la solución de decapado agotada obtenida mediante electrooxidación, que representa la solución agotada industrial, en el contenedor del diluido y una solución del mismo volumen de H_2SO_4 al 0.02N en el compartimento del concentrado. De las pruebas preliminares hechas, se conocía la corriente a aplicar: 1.5 A.

Para la obtención de datos, cada hora se tomó una alícuota de cada compartimento y se titularon para estimar la variación del ácido con el tiempo. De igual manera cada hora se monitoreaba la conductividad y el pH en cada compartimento.

El criterio de terminación del proceso fue establecido con base en el momento en el que se alcanzaba el pH al cual se empezaban a formar precipitados en la solución, que pueden ocluir la membrana de intercambio iónico y restringir drásticamente el paso de los iones. Este pH se determinó experimentalmente en pruebas de precipitación, obteniéndose el valor de 1.7.

3.5. ESTUDIO DE ESCALAMIENTO DE CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

Al momento de experimentar con el reactor real, el volumen de solución necesario para cada ensayo fue de 2 L, que aunque se prepare con electrooxidación, implica mucho tiempo y gasto de reactivos, por lo que se planteó la necesidad de escalar este proceso

a volúmenes más pequeños, para futuros experimentos. Es por esto que se realizó un estudio teórico del escalamiento 1:4 de esta celda (scale-down), para diseñar un prototipo de celda a nivel laboratorio, que emplee menos volumen de solución, pero que mantenga las características de operación y desempeño de la celda de electrodiálisis comercial que se utilizó.

La filosofía del escalamiento, ya sea hacia abajo o hacia arriba, es asegurarse que las unidades correspondientes son similares tanto como sea posible en cuanto a su desempeño. Los criterios dominantes considerados para el escalamiento fueron los siguientes:

3.5.1. Similitud Geométrica

En esta similitud se aplicó a la forma y al área del electrodo, se siguió una metodología parecida a reglas de tres para encontrar los nuevos valores para el electrodo de menor tamaño

3.5.2. Similitud Cinemática

Lo que tratamos de lograr en esta similitud es que se muestren en tiempos correspondientes proporciones idénticas de velocidad de fluido. Esta similitud se logró mediante la obtención de números de Reynolds y se comprobó mediante la simulación de los datos obtenidos con comsol.

3.5.3. Similitud Química

Para esta similitud lo que buscamos es que tanto en la celda grande como en la de menor dimensión se mantengan constantes apropiadamente los tiempos sin dimensiones utilizados, tiempos de residencia o tiempos de reacción en el reactor. Aplicando un modelo de dispersión de Levenspiel para la obtención de datos y comparación de ambas dimensiones de la celda.

A continuación en la figura se muestra la metodología seguida.

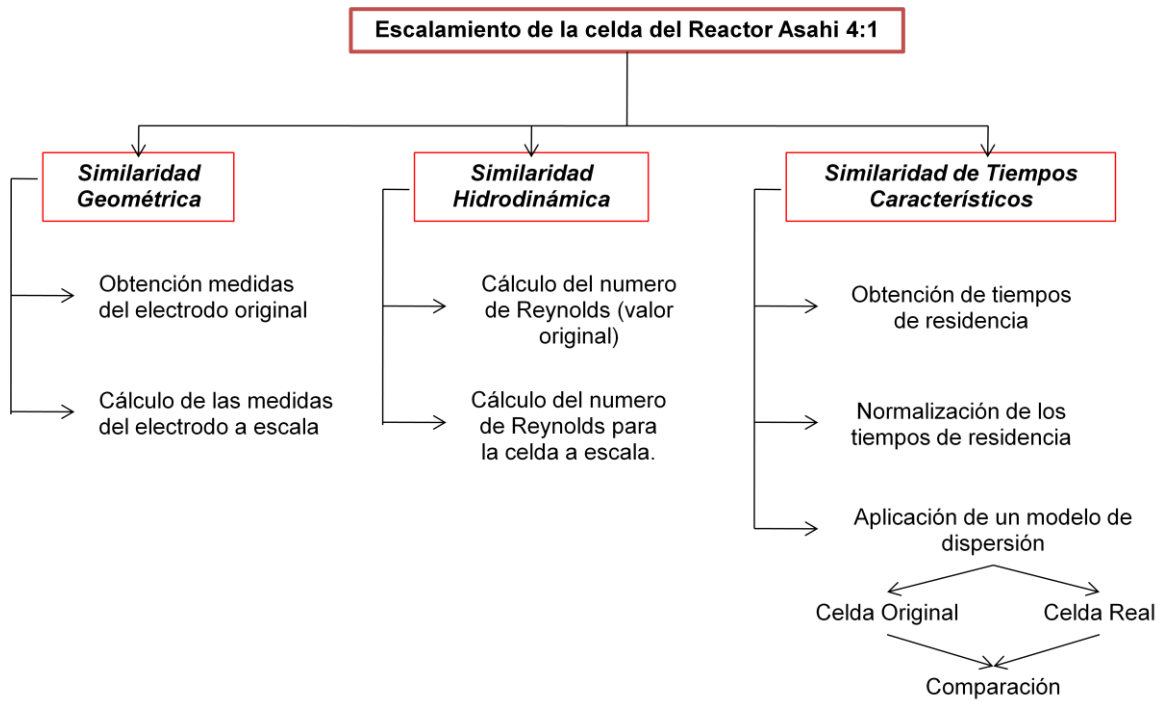


Figura 22. Metodología seguida para el escalamiento de la celda del reactor Asahi.

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DECAPADO

4.1.1. Por Pérdida De Peso

Los datos obtenidos del hierro oxidado, mediante pérdida de peso por placa tras su determinado tiempo en la solución decapante se presentan en la figura siguiente. Como se puede observar la tendencia que sigue esta curva es la de ir disminuyendo con el tiempo, ya que esta presenta la característica de reducir la velocidad de oxidación de las placas, es decir, mientras aumenta el tiempo, el decapado de las placas en la solución va disminuyendo, provocando que la pérdida de peso de cada una de éstas sea menor. Se observa que los últimos tres puntos mantienen una pérdida de peso parecida entre ellas, donde la diferencia de peso de las últimas placas osciló en valores cercanos a 0.001g.

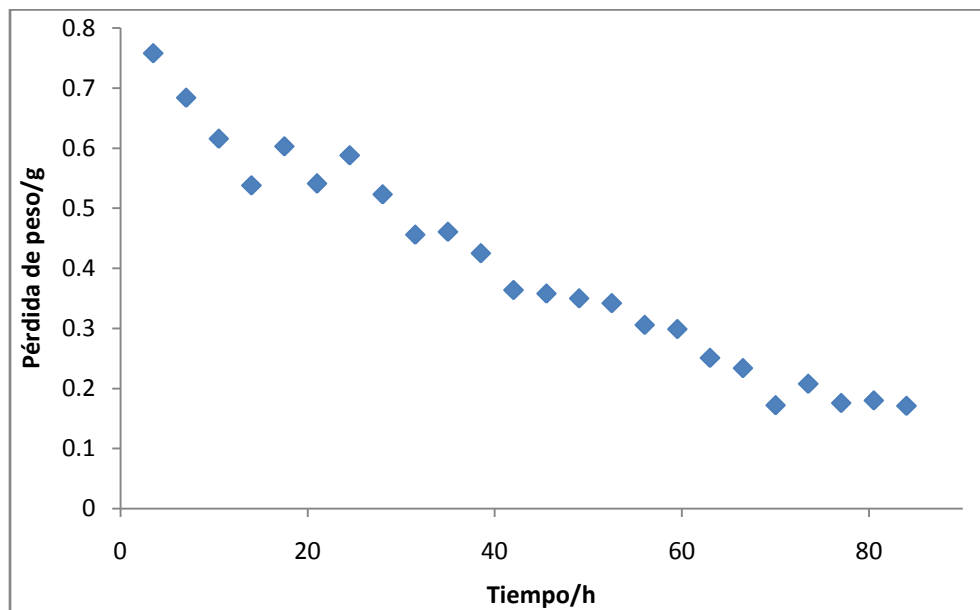


Figura 23. Muestra el monitoreo de la pérdida de peso de las placas con el tiempo.

Con estos mismos datos generados a partir de la Figura 23, se puede hacer el cálculo de la cantidad de hierro disuelto en el baño, determinando el acumulado de la cantidad de hierro removido en función del tiempo total.

En la Figura 24 se observa el aumento progresivo de la cantidad de hierro total proveniente de las placas de acero después del proceso de decapado, alcanzando un valor máximo de 9.604 g (96040 mg/L), equivalente a una concentración de 1.72 N. Cabe aclarar que, dado que se observa la formación de un precipitado durante el proceso, un porcentaje de la cantidad total de hierro decapado se queda disuelto en la disolución y otro tanto se precipita.

Como se mencionó anteriormente, la Figura 24 muestra el acumulado de peso perdido por las placas con respecto al tiempo. Asumiendo que todo el hierro decapado pasa a Fe^{2+} , se puede observar como la concentración de Fe^{2+} va aumentando con el tiempo. De la figura podemos ver que al inicio de este se observa la velocidad más alta, dado que la pendiente de esa curva está relacionada con la velocidad del proceso, para después ir disminuyendo con el tiempo.

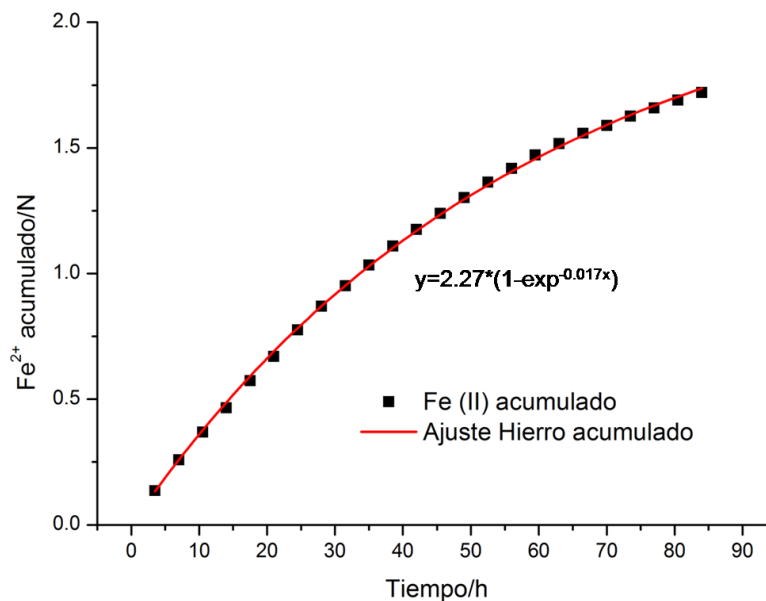


Figura 24. Muestra la concentración de hierro generado, a partir de la pérdida de peso.

A partir de las figuras anteriores se establece el punto en el que la disolución se agota, tomando el criterio que en los últimos tres puntos no existe diferencia significativa entre la cantidad de hierro decapado, siendo ésta alrededor de las 84 horas de proceso de decapado.

Se encontró que una ecuación cinética de primer orden describe adecuadamente la tendencia general de los puntos experimentales con una constante de velocidad de 0.017, obtenida a partir de la aplicación del siguiente modelo:

$$y = a \cdot [1 - e^{-bx}] \quad (1)$$

Donde:

- a, es la concentración inicial de H^+ .
- b, representa la constante de velocidad (k).
- x, representa el tiempo.

4.1.2. Por Titulaciones Potenciométricas

La figura 25 muestra a manera de ejemplo, una serie de curvas de las titulaciones potenciométricas obtenidas durante el seguimiento del proceso de decapado, en las cuales se observan dos saltos pronunciados de pH.

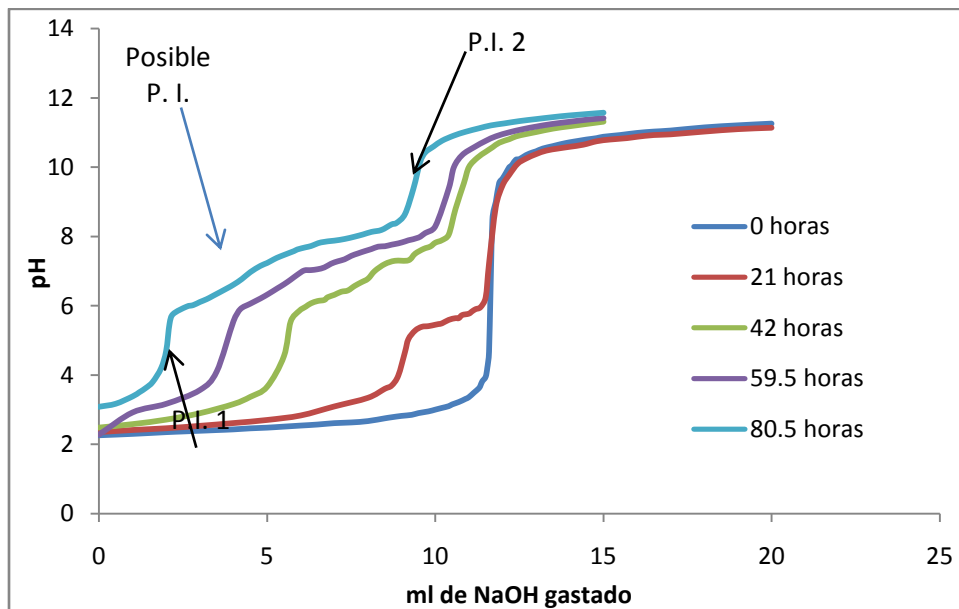


Figura 25. Muestra las curvas de neutralización obtenidas para las titulaciones potenciométricas a distintos tiempos.

La valoración característica del ácido sulfúrico presenta normalmente sólo un punto de equivalencia (ver curva en 0 horas), por lo que es observable aquí que existen dos

puntos de equivalencia, el primero, a más bajos valores de pH, se ha atribuido a los protones libres más la del ácido menos débil [49]. El volumen total en el segundo punto de equivalencia comprende las contribuciones anteriores más la de lo que sería al menos un segundo ácido débil.

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



A partir de los datos que arrojaron las curvas de neutralización, se obtuvieron las curvas de cambio de concentración de los ácidos, correspondientes a cada punto de equivalencia (figura 26).

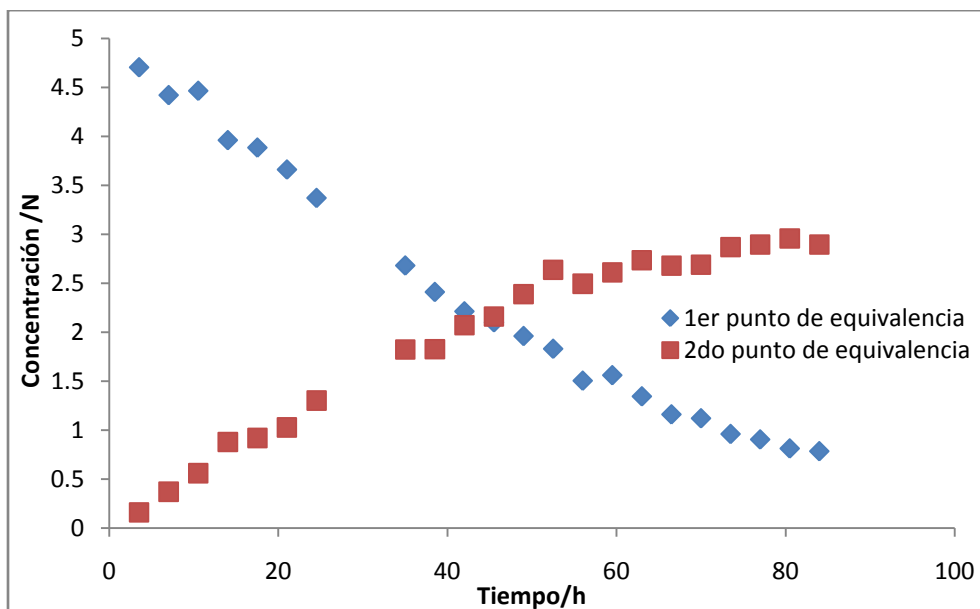


Figura 26. Variación de la concentración de protones para ambos puntos de equivalencia.

Después del procesamiento de los datos tanto para el primer punto de equivalencia como para el segundo, se obtuvo la gráfica de la figura 26, donde se muestra como la

concentración de protones relacionada con el 1er punto de equivalencia va disminuyendo conforme avanza el tiempo, y de manera opuesta, la concentración de protones relacionada con el 2do punto de equivalencia va aumentando con el avance del tiempo.

4.1.2.1. 1er punto de equivalencia

Considerando sólo la curva relacionada con el 1er punto de equivalencia, se observa la evolución de la concentración de protones del ácido menos débil en la que el cambio máximo en la velocidad se obtiene en los primeros puntos de la curva. Es en esta región cuando la disminución de la concentración del ácido es mayor. En el lado opuesto, a tiempos alrededor de 80 horas la curva comienza a tener un comportamiento asintótico, donde la concentración de los H^+ remanentes en la disolución se encuentran por debajo de 1N. Realizando una extrapolación, nos damos cuenta que efectivamente la tendencia de la curva es hacia cero, pero la velocidad va disminuyendo con el tiempo. Es decir, observamos que la concentración del ácido no disminuye en gran proporción como lo venía haciendo en un principio, por lo que a partir de estos tiempos tardará más el proceso de decapado. Esto porque la concentración de ácido se encuentra en menor proporción y el efecto de ésta en la placa es menor, situación similar a la encontrada con la pérdida de peso de las placas de A36. Se concluye entonces que la disminución de la capacidad de decapado se debe principalmente al consumo del ácido sulfúrico.

Con la reacción de decapado (ecuación 2) podemos calcular teóricamente, a partir de la pérdida de peso de las placas, la cantidad de protones consumidos partiendo de los datos obtenidos en la figura 23, obteniendo primero la cantidad de hierro generado por placa decapada, para después con la aplicación de la ecuación 2, calcular la cantidad de protones que reaccionaron con el hierro, es decir los protones consumidos, y restar estos a la cantidad inicial de protones en la disolución (4.08 N) para obtener de esta manera la cantidad de protones remanentes.

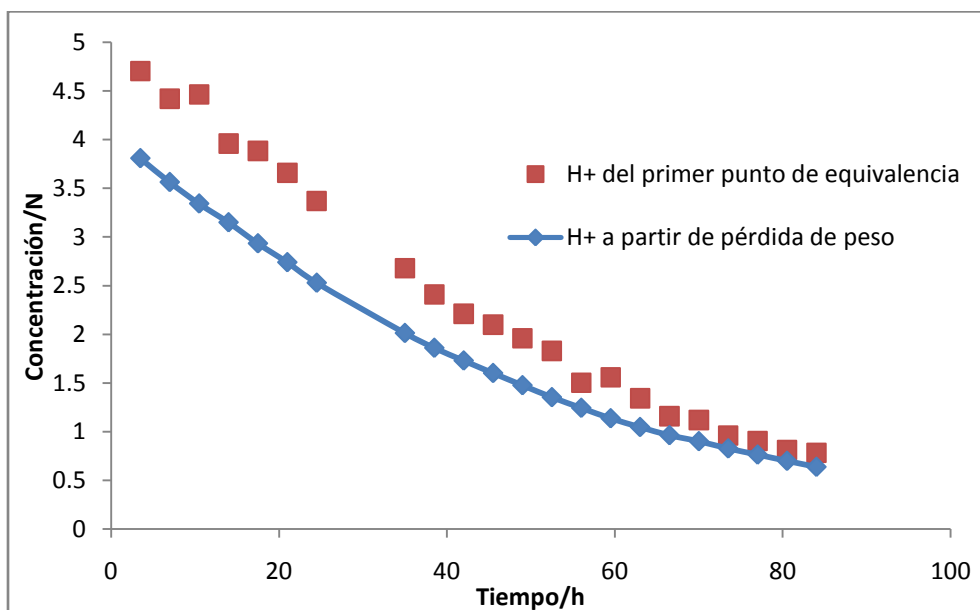


Figura 27. Comparación entre protones obtenidos por pérdida de peso y por el primer punto de equivalencia.

En la figura anterior se observa que la cantidad de protones consumidos disminuye con el tiempo, que es de acuerdo a lo esperado para ambas formas de obtener la misma cantidad. Comparando ambas formas encontramos que la cantidad obtenida a partir de las titulaciones potenciométricas (primer punto de equivalencia), observando el punto final (0.784 N) es parecida a la encontrada con la ecuación 2, a partir de los protones consumidos, (0.637 N). La diferencia existente entre éstas se le puede atribuir a posibles errores experimentales en las titulaciones potenciométricas, ya que presentan una diferencia de 0.1N en el punto final de ambas curvas, sin embargo la tendencia de ambas es similar.

También se puede realizar una comparación de los datos de hierro acumulado en la solución estimado con el segundo punto de equivalencia, que más adelante se aborda, con la obtención del hierro generado a partir de los protones consumidos con el primer punto de equivalencia.

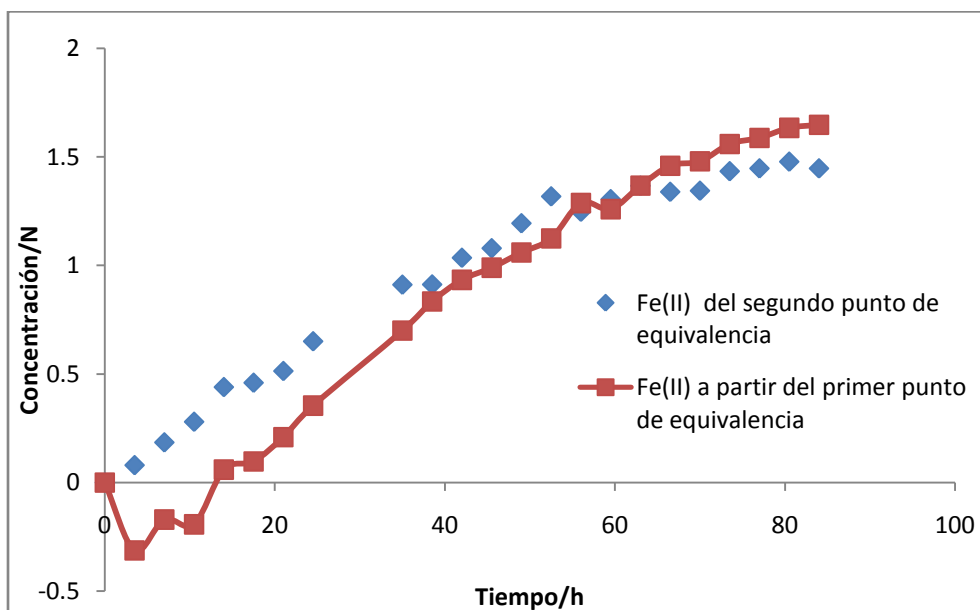


Figura 28. Comparación entre hierro generado a partir de protones consumidos y por el primer segundo de equivalencia.

En la figura anterior se observa que la cantidad de hierro generado incrementa con el tiempo, que está de acuerdo con lo esperado en ambos casos. Comparando ambas formas de obtener la cantidad de hierro existente en el baño conforme avanza el tiempo, observamos que la cantidad obtenida a partir de las titulaciones potenciométricas (segundo punto de equivalencia), observando el punto final (1.448 N) es parecida a la encontrada con la ecuación 2, a partir de los protones consumidos, (1.648 N), la diferencia existente entre estas se le puede atribuir a posibles errores experimentales en las titulaciones potenciométricas.

Otra manera de verificar que la variación de la concentración atribuida al primer punto de equivalencia corresponde al ácido sulfúrico consiste en comparar la curva de hierro disuelto por pérdida de peso (figura 29) con la cantidad de hierro que reacciona con el ácido de acuerdo a la ecuación 2, esto, partiendo de la cantidad de protones consumidos obtenidos del primer punto de inflexión.

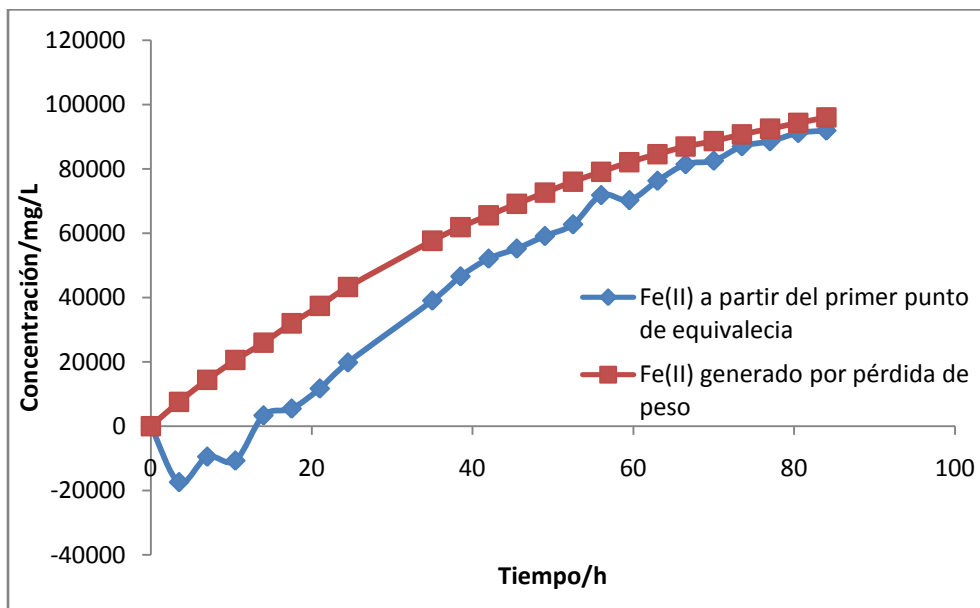


Figura 29. Comparación entre hierro generado a partir de protones consumidos y por pérdida de peso.

Como podemos observar la tendencia de ambas curvas es de ir incrementando con el tiempo, observándose al igual que en las figuras anteriores, que la velocidad máxima se encuentra en los primeros puntos. En esta figura los últimos puntos son parecidos para ambas curvas ya que el total de hierro generado encontrado por pérdida de peso fue de 96040 mg/L y para el hierro generado encontrado con la reacción de decaído (ecuación 2) fue de 91958.4 mg/L, encontrando que ambos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud.

Además, esta comparación revela la similitud en su comportamiento (figura 29), confirmando que todo el ácido sulfúrico consumido se utiliza en la oxidación del hierro metálico, y corresponde al cambio de concentración dado por el primer punto de equivalencia.

Respecto a la determinación de la cinética del proceso de decaído, en un medio ácido fuerte como el ácido sulfúrico, el hierro es corroído mediante la reacción presentada en la Ecuación 2. Esta reacción está compuesta por dos semireacciones, una de oxidación y otra de reducción, que se realizan en zonas diferentes a lo largo de la interfase metal-solución, figura 30.

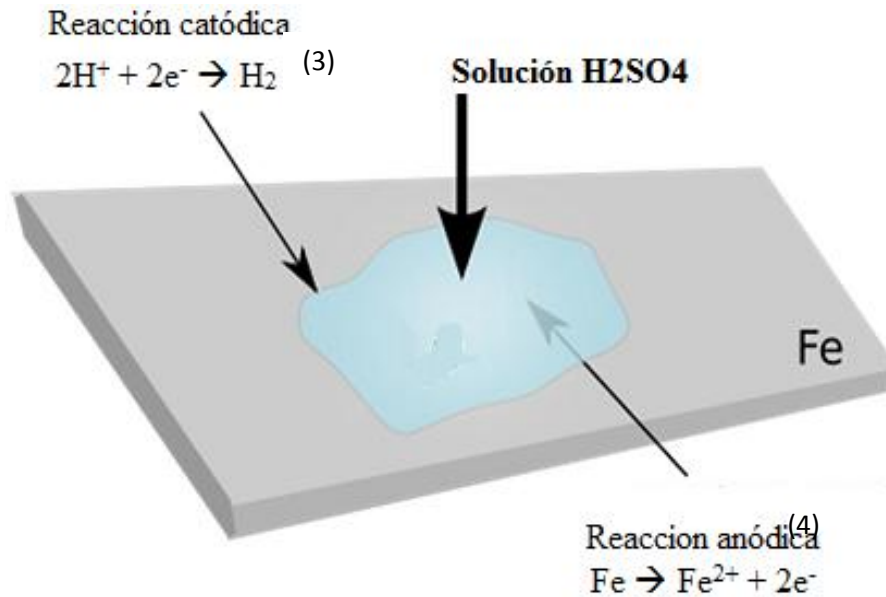


Figura 30. Muestra las reacciones que se llevan a cabo en la interfase metal-solución.

Debido a que la transferencia de carga asociada a cada una de estas semireacciones se encuentra en serie dentro del circuito eléctrico formado con los pasos conductores electrónico y iónico, la velocidad a la que se realiza cada una de ellas es la misma, y está limitada por el paso más lento de ambas transformaciones. Partiendo del hecho de que la reacción de reducción del protón se realiza por un mecanismo que comprende los siguientes dos pasos:



En donde el paso lento es el primero, se puede asumir que la ley de velocidad que rige a la reacción de corrosión es de primer orden. Por otro lado, dado que la reacción es en fase heterogénea, su velocidad también dependerá del área de la interfase metal-solución. Bajo estas premisas, se puede establecer la siguiente relación empírica, que expresa la dependencia entre el cambio de la concentración del protón con el tiempo $\frac{d[H^+]}{dt}$, el área A de la interfase y la concentración del protón $[H^+]$:

$$-\frac{d[H^+]}{dt} \propto A \cdot [H^+] \quad (5)$$

La cual se puede transformar en igualdad introduciendo una constante de proporcionalidad k , es decir, la constante de velocidad.

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = k \cdot A \cdot [H^+] \quad (6)$$

Esta ecuación diferencial se puede resolver mediante separación de variables para transformarla a su forma integrada:

$$\ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0} = -k \cdot A \cdot t \quad (7)$$

O equivalentemente:

$$[H^+] = [H^+]_0 \exp(-k \cdot A \cdot t) \quad (8)$$

Donde $[H]_0$ es la concentración inicial de los protones. Así, esta ecuación indica cómo varía la concentración del protón, y por ende la acidez de la solución, con el tiempo; expresando explícitamente la influencia del área del metal sobre esta variación. Bajo la suposición de que esta área se mantiene constante (al menos durante el tiempo considerado), se puede definir una nueva constante (constante aparente):

$$k' = k \cdot A \quad (9)$$

De esta forma, la ecuación integrada se transforma a:

$$\ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0} = -k' \cdot t \quad (10)$$

O bien:

$$[H^+] = [H^+]_0 \exp(-k' \cdot t) \quad (11)$$

Al analizar el primer punto de equivalencia de la figura 26 respecto al tipo de ecuación de velocidad que se le ajustaba, se encontró que se describía adecuadamente mediante una ley de primer orden, obteniendo a partir de la curva de la figura 26, la siguiente ecuación para la disminución de la concentración de los iones H^+ , en su forma integrada:

$$[H^+] = 5.71 e^{-k't} \quad (12)$$

Después de reordenar la ecuación 7 anterior se obtiene

$$\ln[H^+] = -k't + \ln[H^+]_0 \quad (13)$$

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

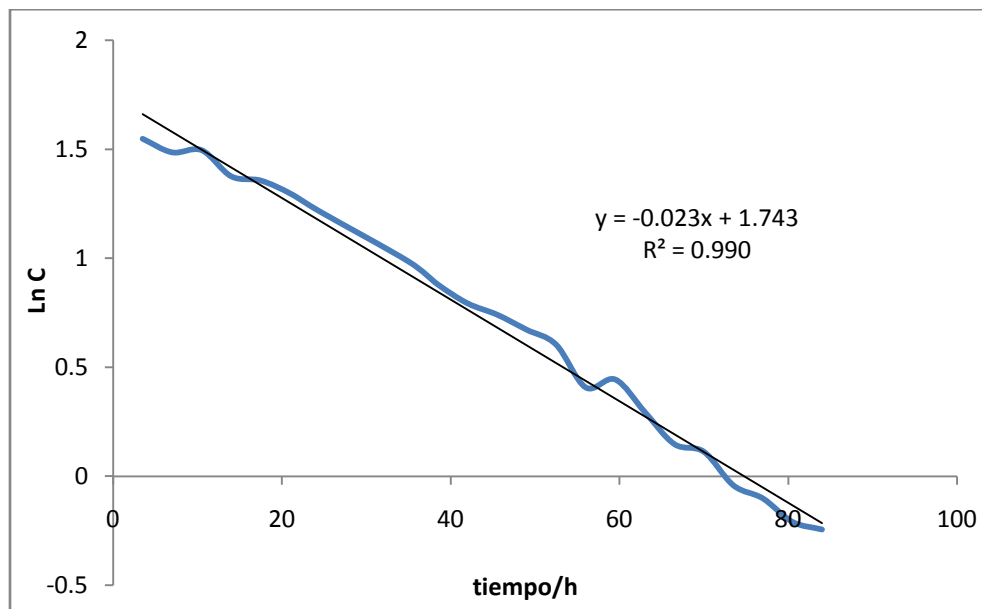


Figura 31. Muestra el $\ln C$ contra t donde la pendiente de la línea es igual a $-k$.

Al graficar el \ln de la concentración contra el tiempo, obtenemos una figura en la cual se aprecia una recta, donde la pendiente, nos da como resultado la constante de

velocidad, y lo más resaltante es que la forma de esta figura nos confirma que el orden de reacción es 1.

Se encontró para este caso que partiendo del valor de $k' = 0.023 \text{ s}^{-1}$, y relacionando este valor con el área de las placas expuestas al decapado (32 cm^2) se obtuvo un valor de $7.1875 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para la constante de velocidad específica k .

Con esto también se pudo establecer un punto de agotamiento del H_2SO_4 , al cual se asume que la solución ácida ya no tiene suficiente acidez para decapar, estableciendo para el presente estudio el punto de agotamiento cuando la concentración de la solución ácida llega a 0.5N. Este se considera un punto de agotamiento extremo.

A manera de confirmación de la ecuación 9, con lo realizado experimentalmente, se realizaron pruebas de decapado variando el área de la placa de prueba, con la finalidad de ver si existía algún cambio en cuanto a la constante de velocidad y por lo tanto decir si efectivamente el área de la placa influye o no en velocidad de reacción.

De las pruebas realizadas con áreas de 32 cm^2 y de 48 cm^2 , se observaron diferencias en sus constantes de velocidad: con el área de 32 cm^2 se obtuvo una $k = 0.023$ y para el área de 48 cm^2 se obtuvo una $k = 0.028$, por lo que se concluyó que si existe una influencia por parte del área en el decapado de la placa, por lo que dentro de la constante de velocidad (k) se encuentra implícita el área de la placa (A), por lo que con esto verificamos la veracidad de la ecuación 9:

Entonces nuestra velocidad de reacción obtenida queda de acuerdo con la siguiente ecuación, parecida a la ecuación (6).

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = k'[H^+] \quad (14)$$

4.1.2.2. 2do punto de equivalencia

Una vez analizado el primer punto de equivalencia, se procedió al estudio de la variación de la acidez atribuida al segundo punto de equivalencia, donde se hizo la suposición que el comportamiento de ésta curva corresponde a la acidez del complejo del hierro formado tras el proceso del decapado, observando la figura 26, podemos aventurar que es la suma de dos puntos de equivalencia, ya que observando detenidamente se puede ver un tercer punto de inflexión no muy delimitado entre el primer y segundo punto de inflexión como se señala en la figura 25.

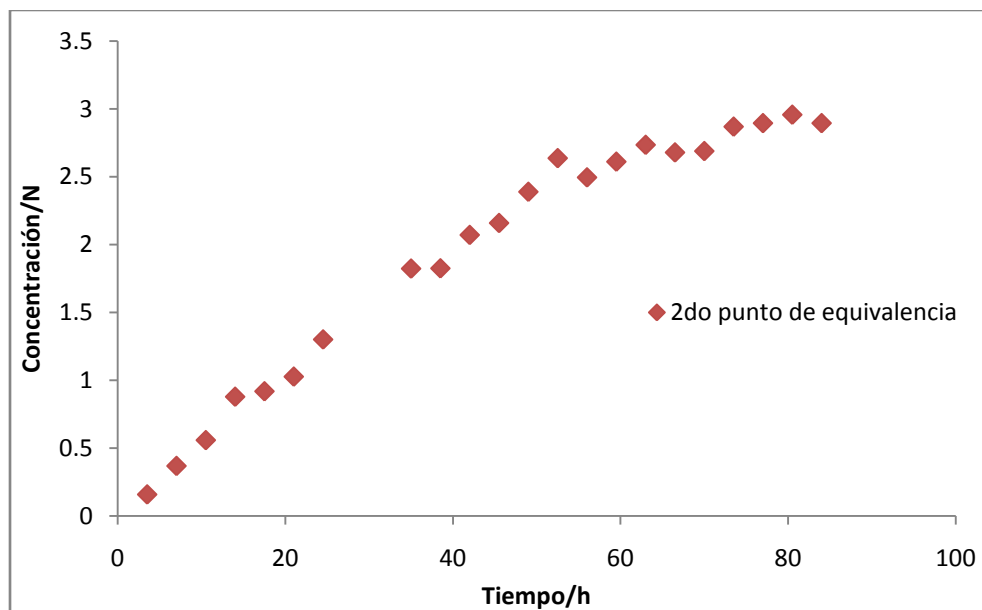


Figura 32. Muestra la curva obtenida para el segundo punto de equivalencia.

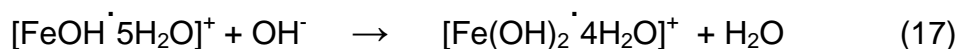
La figura 32 muestra los datos obtenidos a partir del segundo punto de equivalencia, donde se observa que este va en aumento con el tiempo y estabilizándose hacia los puntos finales, comportamiento similar al encontrado en figuras anteriores. Observando la figura 32 y de acuerdo a lo visto en otros trabajos [49], existe la posibilidad de que la variación de la concentración observada corresponda a la especie formada en la hidrólisis del hierro (ecuación 15) y que el segundo punto de equivalencia percibido en las curvas de neutralización se deba a la neutralización de dos protones generados por esta misma reacción, por lo cual suponemos que la reacción que se está llevando a cabo en el proceso de decapado para el segundo punto de equivalencia es la siguiente:



Donde podemos suponer que, si como se muestra en la figura 25 existe otro posible punto de equivalencia a un pH entre 5 y 7 éste estaría dado por la siguiente reacción:



Y el último punto de equivalencia, observado a un pH entre 8 y 10 estaría dado por la reacción:



Por lo que, para que el proceso se lleve a cabo de acuerdo a la reacción de decajado planteada en la ecuación 2, tomamos la suma de las dos reacciones anteriores, obteniendo por consiguiente la ecuación 15 antes mencionada, la cual rigiéndose se relaciona con el volumen de titulante gastado en el segundo punto de equivalencia.

Además de lo observado en la solución de decajado al final de la titulación, se encontraban precipitados suspendidos de color negro, que de acuerdo a la literatura , podrían atribuirse a la formación de algún óxido de hierro, lo que confirmaría la reacción global anterior.

Con los datos obtenidos de hierro generado del segundo punto de equivalencia (figura 32) podemos calcular su concentración en la solución en mg/l y compararla con el hierro generado por pérdida de peso de las placas de A36, para verificar la congruencia de los experimentos realizados. Estas curvas se presentan en la figura 33.

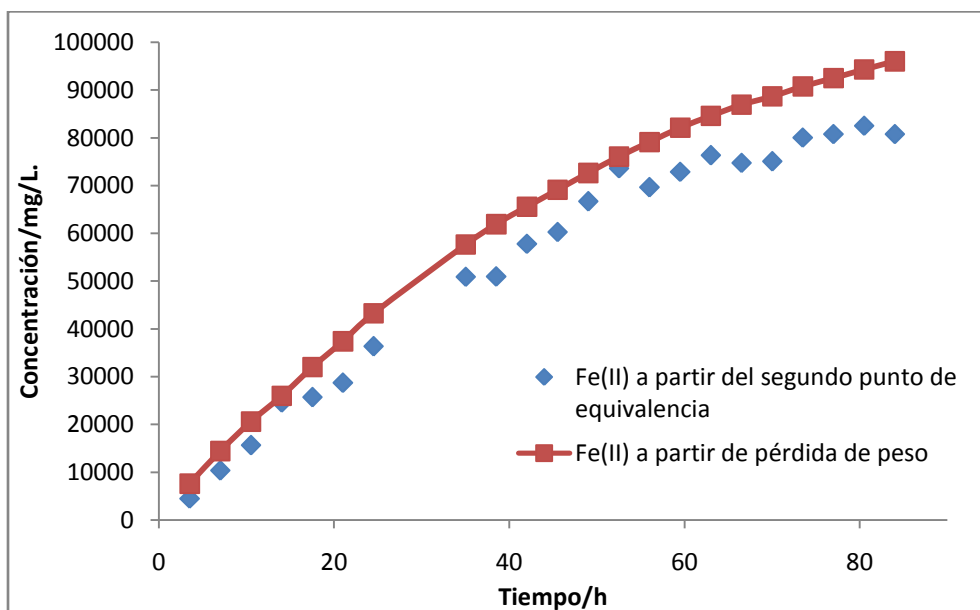


Figura 33. Comparación entre hierro generado por pérdida de peso y por el segundo punto de equivalencia.

Con lo obtenido en esta figura podemos decir que los experimentos realizados son confiables, ya que ambas curvas son parecidas y presentan la misma tendencia, hasta un tiempo de 50 horas aproximadamente las curvas tienen muy poca diferencia entre ellas. Sólo hacia el final del proceso se puede apreciar una diferencia apreciable, que se lo podemos atribuir a posibles errores experimentales en las titulaciones potenciométricas. Sin embargo, como ya se ha mencionado la tendencia que siguen son muy parecidas.

Partiendo de los datos obtenidos en la figura 32 (segundo punto de equivalencia), podemos calcular la cantidad de H^+ consumidos, obteniendo la cantidad de Fe^{2+} generado y nuevamente aplicando la ecuación 2 para obtener el dato de los H^+ consumidos, y con esto poder realizar la comparación y verificar que efectivamente estos concuerdan.

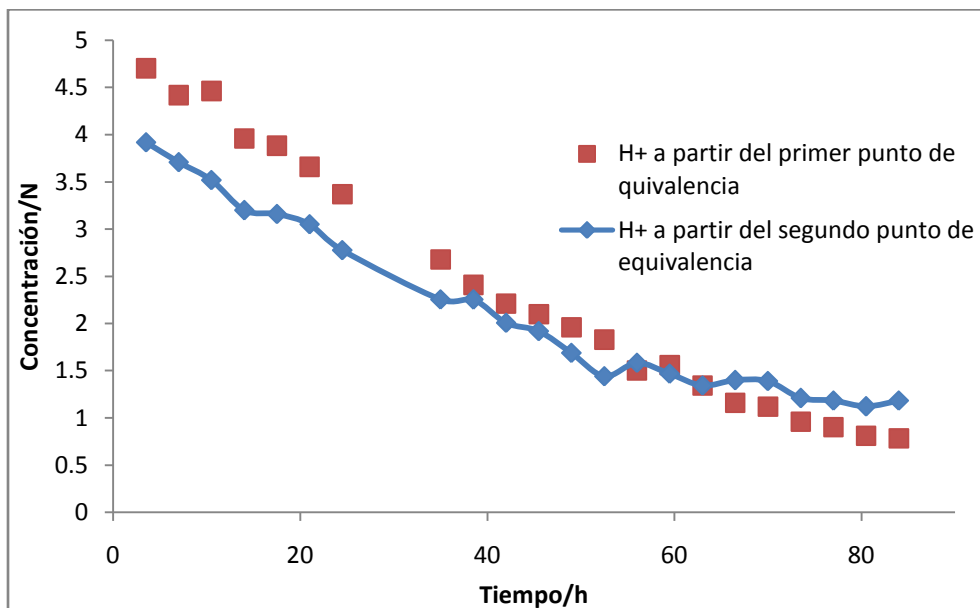


Figura 34. Comparación entre los protones consumidos obtenidos a partir del primero y segundo punto de equivalencia.

La figura 34 nos muestra la variación de los protones, obtenidos a partir del hierro generado, obtenido del segundo punto de equivalencia (curva azul) contra la variación de los protones remanentes obtenidos del primer punto de equivalencia (curva roja), y se constata que ambas curvas guardan una tendencia parecida entre ellas, observando una ligera separación entre estas hacia el final de las curvas, pudiendo observar una diferencia de 0.4N en el punto final del proceso de decapado, atribuido también a errores experimentales en las titulaciones potenciométricas.

De la misma manera, podemos obtener y comparar la cantidad de protones remanentes a partir del hierro generado con el segundo punto de equivalencia con los protones remanentes obtenidos por el hierro generado a partir de pérdida de peso y con los protones del primer punto de equivalencia que equivale a los protones obtenidos por titulaciones potenciométricas.

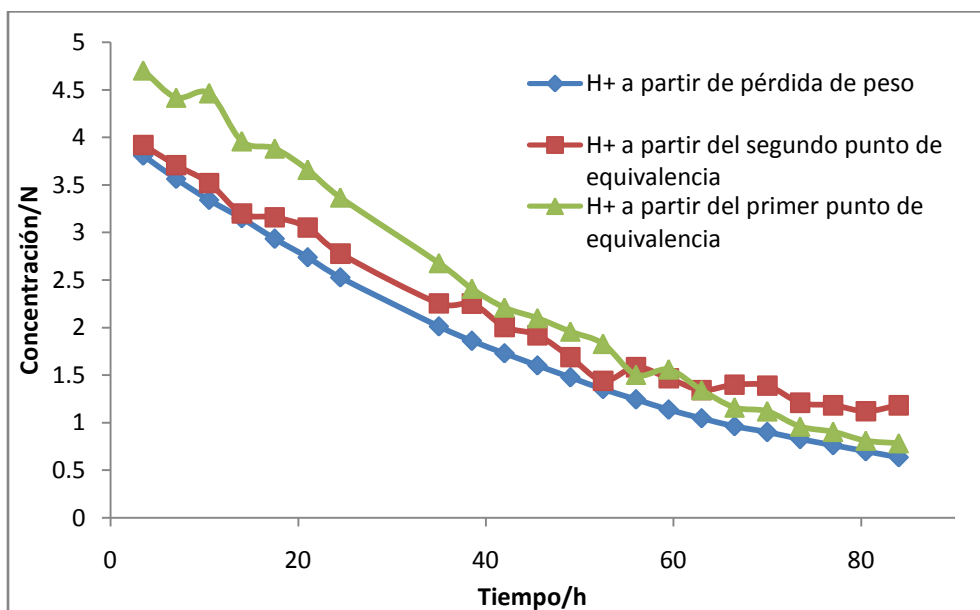


Figura 35. Comparación entre los protones consumidos obtenidos a partir de pérdida de peso y del primero y segundo punto de equivalencia.

La comparación entre estas tres formas de obtener la concentración de protones remanentes en la disolución validan la reacción del decapado presentada en la ecuación 2, ya que como se muestra en las curvas de la figura 35, éstas son parecidas, observándose la misma tendencia, a una diferencia aproximada de 0.2N entre ellas en el punto final de las curvas.

Como observamos en todas las comparaciones realizadas, las curvas obtenidas a partir de pérdida de peso, proporcionan un estimado más confiable que los datos obtenidos a partir de las titulaciones potenciométricas. Con base en estos resultados, se obtuvieron ecuaciones que pueden predecir la concentración total de hierro en solución y de H^+ en el baño a cualquier tiempo, lo que permitiría calcular el rendimiento teórico de la recuperación de H_2SO_4 en cualquier estado del baño.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos, también es posible predecir el tiempo que se requiere para llegar al punto en el que se considera agotado, a partir de una concentración inicial cualquiera del ácido. De esta forma, se calcula que para obtener 100 ml de la solución agotada, partiendo de una concentración inicial al 20% del ácido, se requieren 91.27 horas, lo cual es muy cercano al tiempo ocupado en el

experimento correspondiente. Así, la reproducibilidad de la preparación del baño de decapado alrededor de este volumen se garantiza.

Sin embargo, el tiempo es relativamente alto para una preparación de laboratorio, por lo que resulta de interés obtener un método que permita disminuir el tiempo de decapado, sin agregar sales adicionales al baño. Para ello se propuso acelerar el proceso de decapado mediante un proceso de electrooxidación de la placa de acero. Este proceso consiste específicamente en aplicar una corriente anódica a la placa de acero para acelerar su oxidación, que es el fenómeno inherente al decapado.

4.2. PREPARACIÓN POR ELECTROOXIDACIÓN DEL BAÑO MODELO DE DECAPADO

4.2.1. Obtención De Corriente Mínima Y Máxima A Aplicar

Para aplicar la electrooxidación se requirió determinar la corriente a aplicar. Ésta debe ser suficientemente alta para tener una velocidad de decapado mayor que la del proceso convencional, pero al mismo tiempo no tan elevada, para evitar reacciones secundarias, como la oxidación del Fe (II) a Fe (III).

Como se mencionó antes, en el proceso convencional la velocidad máxima de decapado ocurre al inicio del proceso, cuando el ácido está a su mayor concentración. Por lo tanto, esta velocidad debería ser la mínima a imponer al aplicar corriente, para lograr disminuir el tiempo del proceso de agotamiento. Dicha velocidad se puede estimar teóricamente de los parámetros cinéticos obtenidos, pero también se puede determinar experimentalmente a través de la determinación de la corriente de corrosión, la cual es directamente proporcional a la velocidad de decapado (o velocidad de corrosión):

Si introducimos la ec. 11 en la ec. 14, obtenemos la ecuación de velocidad de decapado (ecuación 18):

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = [H^+]_0 * -k'e^{-k't} \quad (18)$$

En donde $[H^+]_0$, es la concentración de protones iniciales; k' , es la constante de velocidad y t , tiempo.

Con los parámetros cinéticos obtenidos previamente se estimó la velocidad de decapado inicial a $t=0$, lo cual nos arrojó una corriente equivalente de 503 mA para una superficie de 32 cm². Los detalles de este cálculo se presentan en el anexo A.1.

Por otro lado, para conocer la corriente máxima que podía aplicarse al proceso se realizó una voltamperometría lineal, como la muestra la figura 36, obtenida para un barrido anódico, iniciando en el potencial de circuito abierto, para una solución de H₂SO₄ al 20%, donde observamos un pico que corresponde a la oxidación de la placa de acero al carbón (A36 de 1 cm²), a Fe²⁺, y la posterior pasivación de su superficie.

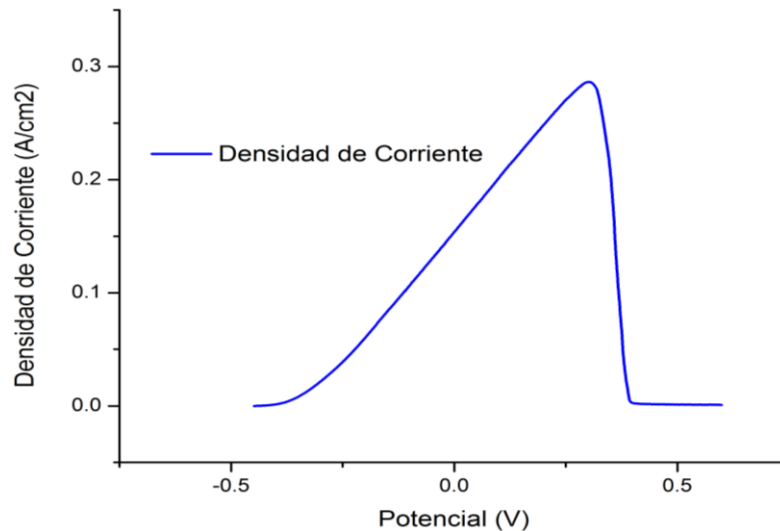


Figura 36. Voltametría hacia valores anódicos para H₂SO₄ al 20%.

En esta figura se observa como la corriente va en aumento, llegando a un máximo para posteriormente descender, este máximo se asocia a la corriente máxima que puede aplicarse al ánodo, nuestro caso la placa de acero al carbón, antes de que se pasive, la cual arrojó una corriente de 286.5 mA para un área de 1 cm².

De acuerdo a la densidad de corriente obtenida para el área de 1 cm^2 , podemos conocer la corriente necesaria para la placa de 32 cm^2 , que es con la que se trabajará, por lo que la corriente que se tendría que aplicar a esta placa para no llegar a pasivarla es de 9.168 A.

La corriente seleccionada fue de 900 mA de corriente (densidad de corriente de 28.125 mA/cm^2), basándonos en que la corriente para acelerar el proceso tendría que ser mayor a 503 mA y menor a los 9168 mA, y en que la corriente máxima que nos podría proporcionar el equipo a utilizar era de solo 1 A, por lo que de esta corriente máxima total, solo se tomó alrededor del 10% para aplicarla en el proceso.

Como el valor de corriente a utilizar es de 900 mA para un área de 32 cm^2 , que, comparado con la corriente estimada del estudio cinético para la velocidad de decapado inicial, es mayor; por lo que se esperaría que al aplicar esta corriente al proceso de decapado, se lleve a cabo en menor tiempo que el decapado natural.

Una vez conocida la corriente a aplicar y tanto la concentración inicial y final, se realizaron cálculos teóricos que permitieron encontrar el tiempo de agotamiento y conocer como varía la concentración con el tiempo de manera teórica, esto mediante la ley de Faraday.

4.2.2. Cálculo De Tiempos De Agotamiento

De acuerdo a cálculos teóricos realizados previamente, conociendo la corriente a aplicar (900 mA) y la concentración a la cual se quería llegar (0.5 M), fue posible saber el tiempo aproximado al cual detener el proceso de electrooxidación.

En la siguiente tabla se reportan los protones remanentes, de cálculos teóricos, con la corriente de 900 mA, cuando el baño de decapado se encuentra a diferentes tiempos.

Tabla 5. Cantidad de protones remanentes de cálculos teóricos a 900 mA.

Cálculos teóricos								
0.5 M								
Tiempo	Área 32 cm ²							
	j	i			Carga	Concentración H+ consumidos		H+ remanentes
Hrs	mA/cm2	A	mA	C/Hr	C	Mol	M	M
0	28.125	0.9	900	3240	0	0	0	4.08
2	28.125	0.9	900	3240	6480	0.06	0.33	3.74
4	28.125	0.9	900	3240	12960	0.13	0.67	3.40
6	28.125	0.9	900	3240	19440	0.20	1.00	3.07
8	28.125	0.9	900	3240	25920	0.26	1.34	2.73
10	28.125	0.9	900	3240	32400	0.33	1.67	2.40
12	28.125	0.9	900	3240	38880	0.40	2.01	2.06
14	28.125	0.9	900	3240	45360	0.47	2.35	1.72
16	28.125	0.9	900	3240	51840	0.53	2.68	1.39
18	28.125	0.9	900	3240	58320	0.60	3.02	1.05
20	28.125	0.9	900	3240	64800	0.67	3.35	0.72
22	28.125	0.9	900	3240	71280	0.73	3.69	0.38
<u>21.32</u>	<u>28.125</u>	<u>0.9</u>	<u>900</u>	<u>3240</u>	<u>69076.8</u>	<u>0.7158</u>	<u>3.5791</u>	<u>0.50</u>

Como observamos en la tabla 5, la densidad de corriente se mantiene constante durante todo el tiempo, con esta corriente a cada t transcurrido, obtenemos una carga distinta con la cual podemos calcular la cantidad de protones remanentes en la disolución a cada tiempo.

El tiempo de cálculos teóricos encontrado para agotar la solución de decapado fue de 21.32 horas, obteniendo con este tiempo una concentración final de nuestra solución agotada de 0.5 M.

Con estos resultados podemos saber qué concentración tiene el baño de decapado a cualquier tiempo o predecir en qué tiempo parar el proceso, para que el baño de decapado quede en la concentración deseada.

De esta manera podemos realizar nuestro baño modelo de decapado sabiendo que el tiempo aproximado para llegar a la concentración de 0.5 N será alrededor de las 21 horas de proceso con la aplicación de 900 mA de corriente.

4.2.3. Obtención Del Baño Modelo Por Electrooxidación

Basándonos en el tiempo teórico calculado anteriormente, se procedió a la obtención del baño modelo de decapado con la aplicación de corriente. Los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas con corriente se muestran a continuación. La figura 37 muestra la variación de la concentración de los protones con respecto al tiempo de aplicación de la corriente.

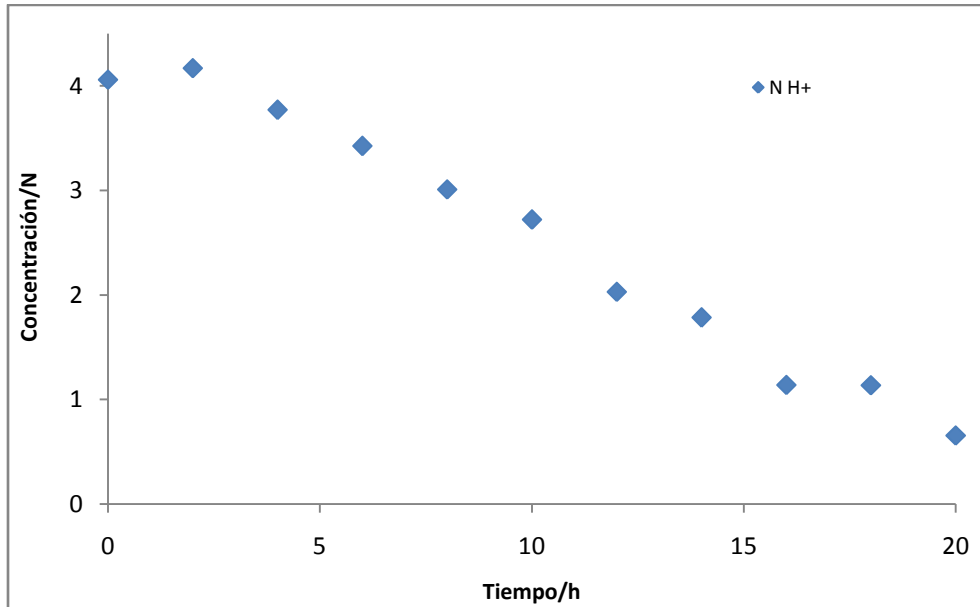


Figura 37. Variación de la concentración de H+ con el tiempo.

Se observa aquí que, al igual que en el decapado natural, sin la aplicación de corriente, la concentración de H^+ va disminuyendo conforme el tiempo avanza, como era esperado. No obstante, lo que hay que resaltar es que esto se logra en un tiempo mucho menor al decapado natural, logrando con esto reducir el tiempo de trabajo para llegar al baño agotado de H_2SO_4 .

Comparando los resultados de H^+ experimentales del decapado con corriente con los teóricos obtenidos anteriormente se obtuvo la siguiente figura.

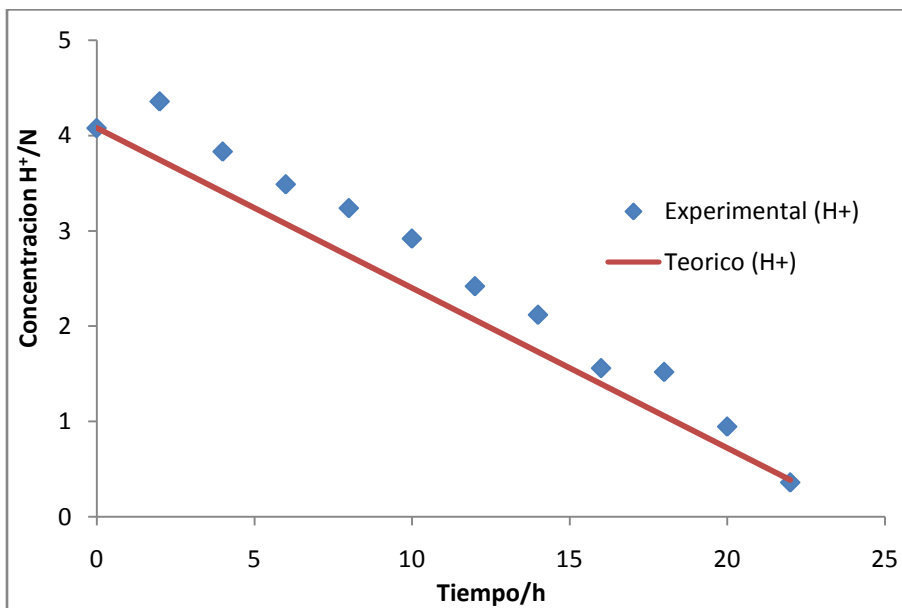


Figura 38. Comparación de la variación de la concentración de H⁺, teórica y experimental.

En el gráfico de la figura 38 se observa que la disminución de la concentración experimental de H⁺ en comparación con la teórica es un poco menor a lo esperado. Es decir, la concentración de H⁺ obtenidos experimentalmente en un principio es mayor conforme avanza el tiempo, igualándose en la parte final de éste, casi cuando se llega al agotamiento, además de que algo observado en pruebas experimentales con el decapado, es que al inicio de éstas la concentración de H⁺ aumenta ligeramente, para después empezar a disminuir. No se sabe aún qué causa este aumento inicial.

Aunque existe una diferencia entre estos datos (experimentales y teóricos), al tiempo final es muy poca esta diferencia, los datos obtenidos tanto experimentalmente como teóricos son muy parecidos. De cualquier manera la tendencia es similar, y lo más importante es que la concentración de los H⁺ disminuye y se llega al agotamiento, y los datos experimentales al final de la prueba concuerdan con los teóricos.

De acuerdo a lo visto en la gráfica anterior, se comprueba que los cálculos realizados dan una aproximación muy cercana de la corriente a utilizar y de los tiempos de permanencia total de la placa, además de que sí se puede aplicar una corriente para llegar al agotamiento de la solución.

A manera de comparación se presenta la siguiente figura donde se presenta lo obtenido en el decapado natural y en el decapado con aplicación de corriente.

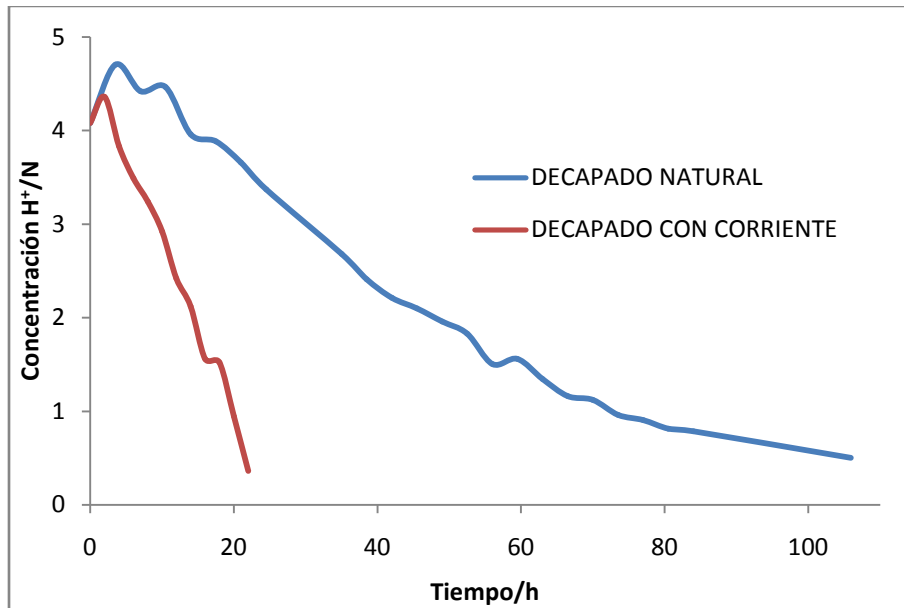


Figura 39. Comparación de la variación de la concentración de H⁺, entre el decapado natural y el electroquímico.

La concentración inicial de H₂SO₄ es de 4.08 N, y se espera que la concentración de éste vaya disminuyendo con el tiempo, tal y como se observa en la figura 39. En la figura 39 es de remarcar una clara tendencia a seguir gastando la solución de ácido con la electrooxidación y no a permanecer constante al llegar a cierto tiempo o cerca del agotamiento total, como el decapado natural, como sabemos a qué concentración el H₂SO₄ ya no decapa, podemos parar la electrooxidación a esta concentración mínima, y obtener una solución semejante que con el decapado natural, pero en mucho menos tiempo.

Comparando el decapado natural con la electrooxidación, podemos constatar fehacientemente que con la electrooxidación llegamos a nuestro baño modelo en mucho menos tiempo que con el decapado natural, casi en un 80% menos de tiempo (corriente aplicada 900 mA): Con el decapado natural se invirtió un tiempo de 105 horas y con la electrooxidación se logró obtener el baño de decapado agotado en solo 22 horas, lo que resulta muy eficaz y conveniente para la obtención del baño modelo.

En estas pruebas experimentales solo se obtuvo un volumen de 200 ml de solución del baño modelo de decapado agotado, estos experimentos ayudaron a verificar que efectivamente podíamos acelerar el proceso de decapado.

El fin de este baño modelo de decapado agotado es el de utilizarlo en el reactor de electrodiálisis para poder recuperar el ácido que todavía queda en este baño, pero los volúmenes necesarios para trabajar en el reactor de electrodiálisis ascienden a los 2 litros de solución, y tomaría demasiado tiempo y el uso de más material el estar realizando varias pruebas con 200 ml hasta llegar a los 2 litros, por lo que se tuvo que escalar la corriente y los tiempos para la obtención de una solución de decapado agotado de volumen mayor, esto para optimizar tanto en tiempo y material.

4.3. OBTENCIÓN DE UN BAÑO MODELO DE VOLUMEN MAYOR

Con los cálculos hechos teóricamente de los H^+ consumidos y Fe generado, reportados en el anexo A.4., se pudo obtener las siguientes figuras, que muestran la variación de ambos con el tiempo. Obteniendo resultados similares a los hechos anteriormente.

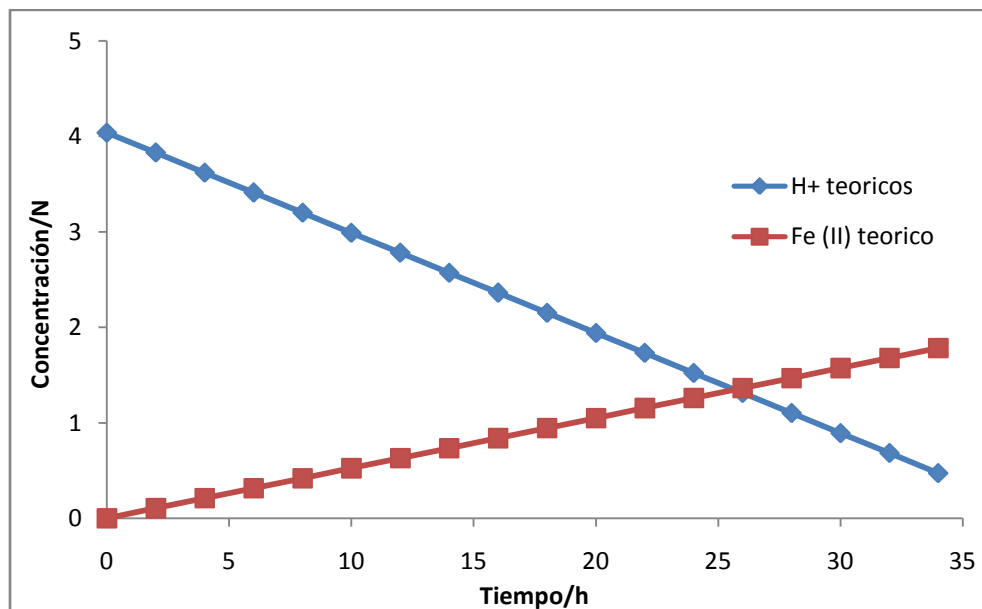


Figura 40. Muestran la variación de los H^+ consumidos y Fe generado de cálculos teóricos.

Comparando los resultados obtenidos de cálculos teóricos y de resultados experimentales, obtenemos la figura 40. En él se muestra con la línea roja cómo varía

la concentración teórica de los H^+ con el tiempo, para el decapado con corriente. De aquí se obtiene que para llegar a agotar la solución decapante de H_2SO_4 , se necesitaría un aproximado de 34 horas.

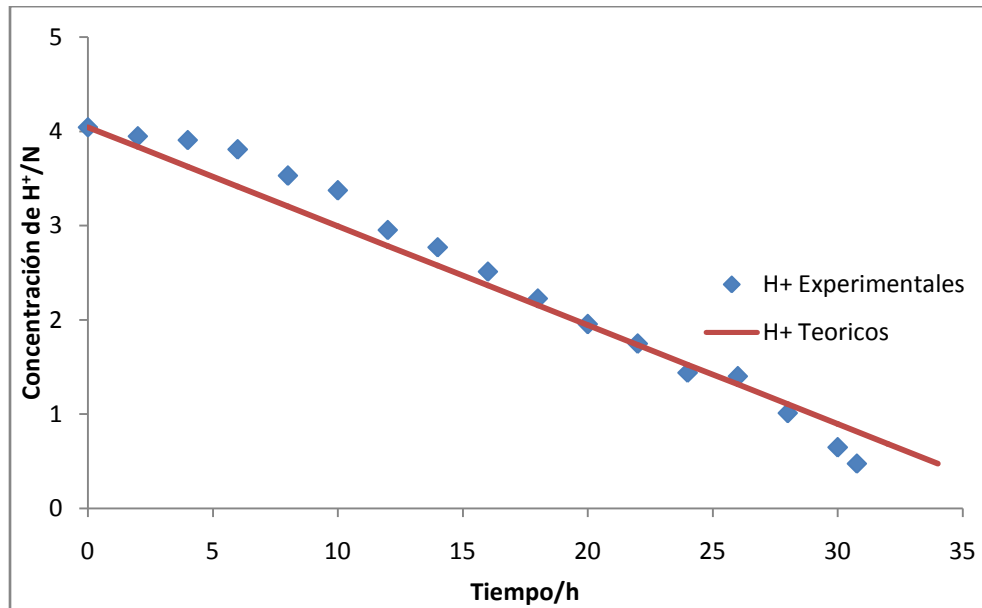


Figura 41. Comparación entre la concentración de H^+ teóricos y experimentales con el tiempo.

Los resultados obtenidos experimentalmente se muestran con una línea azul, figura 41. Aquí se nota una rápida disminución de la acidez del baño de decapado, y observamos que el tiempo en llegar al agotamiento es parecido a lo calculado teóricamente como lo muestra la línea roja, por lo que, los resultados esperados fueron satisfactorios ya que teóricamente se calculó el agotamiento en 34.12 horas y experimentalmente se llegó en un tiempo de 30 horas y 46 minutos.

En conclusión podemos decir que para estas condiciones se obtuvo una similitud entre los resultados teóricos y lo obtenido experimentalmente, ya que la diferencia entre estos es mínima, se pudo lograr el fin principal de este decapado con corriente, que era el de acelerar el proceso y obtenerlo en un tiempo mucho menor. Esto se logró en tiempos parecidos a lo calculado, por lo que la metodología seguida es buena para acelerar el proceso, pudiendo reducir el tiempo de agotamiento comparado con el decapado natural hasta en un 98% aproximadamente.

En cuanto a la concentración del Fe (II) en solución, ésta se obtuvo por pérdida de peso y mediante cálculos teóricos, donde se comprueba de acuerdo a la figura 42, que los cálculos teóricos realizados dan una buena aproximación de lo que se obtiene experimentalmente, ya que las líneas obtenidas son muy similares, variando muy poco al final. Tenemos que de cálculos teóricos el valor obtenido para la concentración de hierro en solución es de 1.67 M; de datos experimentales por pérdida de peso, un valor de 1.61 M; y por ICP obtenida de una muestra llevada a análisis químico de la solución ya agotada, se obtuvo un valor de 1.6 M, todas éstas para un tiempo total de 32 Hrs de decapado, tiempo total aproximado en el que se llegó al agotamiento de la solución decapante. Por lo que se puede concluir que los valores estimados y obtenidos son muy cercanos.

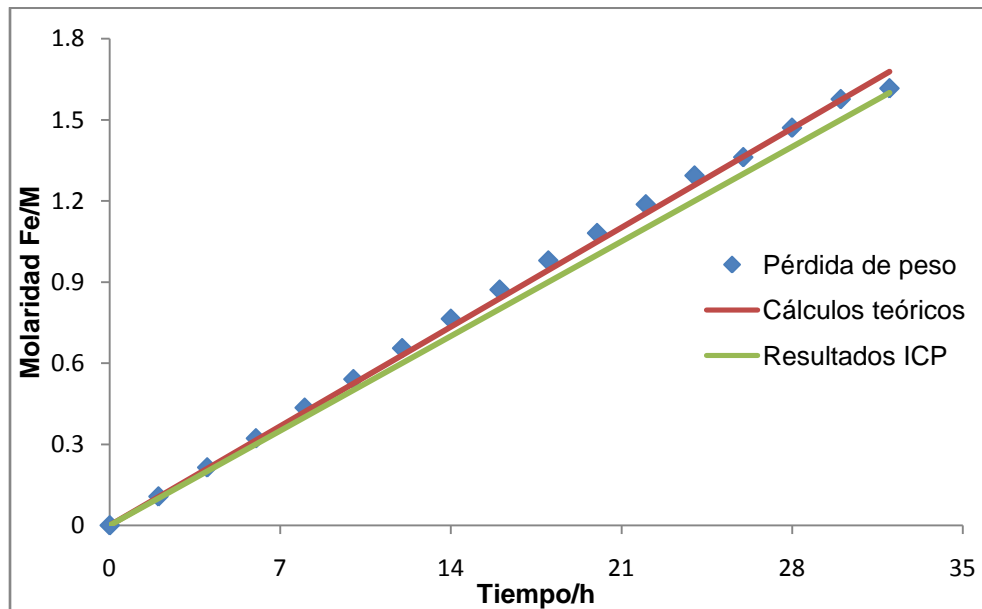


Figura 42. Comparación de la generación de hierro por pérdida de peso, de cálculos teóricos y por ICP.

Tratando de hacer una comparación entre el decapado hecho naturalmente y el decapado hecho con la aplicación de corriente y demostrar la efectividad y viabilidad de esta metodología, se muestra la figura 43, en donde se observa claramente que con la aplicación de la corriente el decapado se realiza a tiempos menores en contraste con el decapado natural.

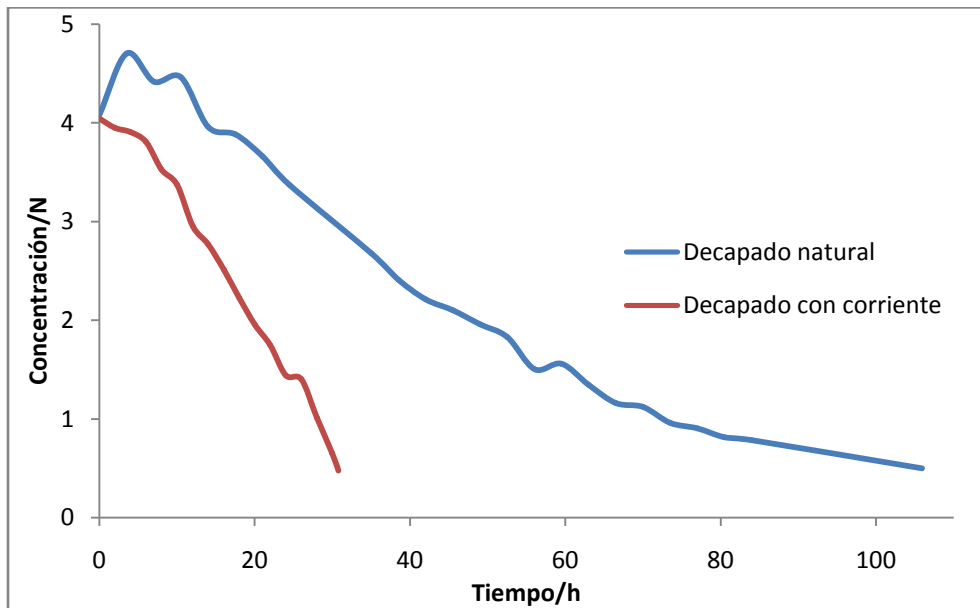


Figura 43. Comparación entre el decapado natural y con la aplicación de corriente.

De igual manera que lo observado en las pruebas anteriores hechas con corriente, se esperaba que la concentración de ácido fuera disminuyendo conforme avanzaba el tiempo, obtuvimos un comportamiento similar al obtenido en la prueba con corriente anterior, donde existe una tendencia a seguir gastando la solución y no encontrar una curvatura donde la concentración permanezca constante como sucede con el decapado natural.

Observamos claramente que el tiempo en llegar al agotamiento es significativamente menor con el decapado con corriente, obtenido solo en un tiempo de 31 horas, mientras que el decapado natural se obtuvo en 105 horas, ahorrándonos así, en tiempo aproximadamente un 70% menos, por lo que vuelve a ser muy eficaz la obtención de nuestro baño modelo aplicando corriente.

Es bueno recalcar que con el decapado natural solo se obtuvo un volumen de solución agotada de 100 ml en 105 horas y con el decapado con corriente (5.625 mA) se pudieron obtener 2 litros de solución de decapado agotada en 31 horas.

Ahora, comparando el decapado realizado a 900 mA con el de 5.625 mA, se observa en la figura 44 que el decapado realizado con la corriente más baja se obtiene en un tiempo menor que el realizado con la corriente más alta, esto no quiere decir que al

aplicar una corriente mayor el proceso sea ineficiente, lo que sucede es que con la corriente menor, solo se obtuvieron 200 ml de la solución agotada en aproximadamente 22 horas, en cambio en 31 horas con 5625 mA se obtuvo 2 L., entonces en realidad al aplicar la corriente mayor para la obtención de los 2 litros ahorramos un 86% de tiempo con la aplicación de 5625 mA. De igual manera con las dos corrientes aplicadas se llega al agotamiento de la solución y son mucho más eficientes que realizar el decapado natural.

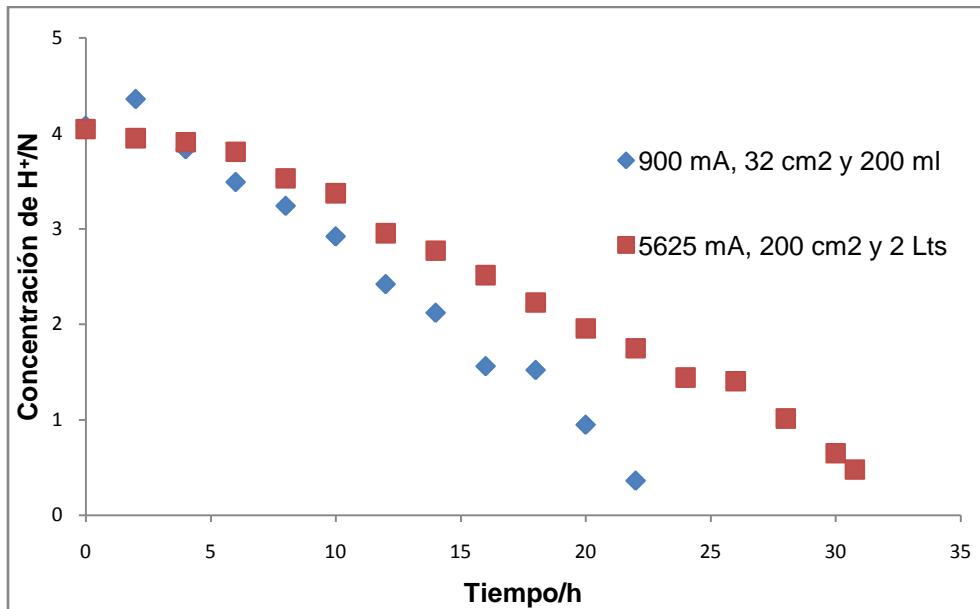


Figura 44. Comparación entre el decapado a 900 mA y el decapado a 5.6 A.

En conclusión, el aplicar corriente al proceso de decapado hace que este se acelere de manera significativa comparado con el decapado natural, obteniéndose la solución de decapado agotada en menor tiempo y con volúmenes de solución mayor. Por lo que es una buena manera de obtener el baño de decapado agotado y más cuando los volúmenes que se quieren obtener son altos.

Una vez obtenido el volumen necesario de baño modelo de decapado agotado necesario para experimentar con el reactor de electrodiálisis podríamos iniciar con la siguiente etapa del proyecto, pero antes de utilizar el baño modelo, teníamos que estar seguros de que el proceso de electrodiálisis iba a funcionar de acuerdo a lo investigado en la bibliografía, además de que todavía no conocíamos la corriente total a aplicar para el proceso de electrodiálisis, por lo que antes de experimentar con el baño modelo

se buscó la corriente a aplicar en el proceso de electrodiálisis (corriente límite) para lo cual se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico para no gastar nuestro baño modelo.

4.4. ELECTRODIÁLISIS DE BAÑO AGOTADO EN CELDA COMERCIAL

4.4.1. Obtención De La Corriente Límite

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

Si se trabaja por encima del valor de la corriente límite, se pueden presentar dos problemas importantes, la polarización por concentración y reacciones indeseables. En los procesos de electrodiálisis se requiere que este parámetro sea lo más alto posible ya que así se promueve una mayor tasa de conversión, pero su valor depende usualmente de la naturaleza de las especies químicas en la solución.

A continuación se presenta la curva i vs E obtenida para el arreglo de una membrana de intercambio aniónico empleando una solución de H_2SO_4 en ausencia de hierro, y sobre la celda de electrodiálisis completa.

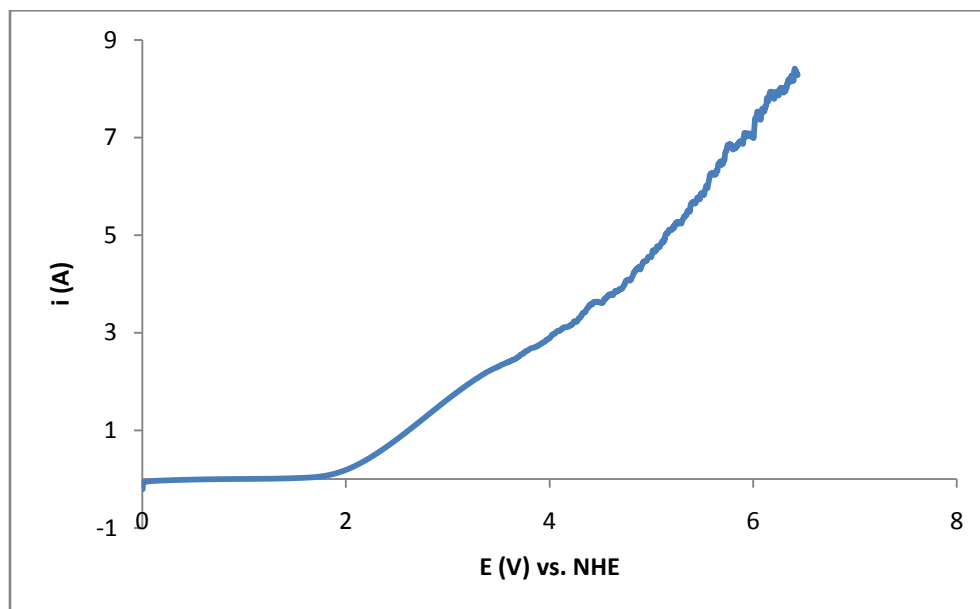


Figura 45. Voltamperometría lineal del proceso de ED.

La voltamperometría se realizó en régimen potenciostático en un intervalo de potencial de 0 a 7 volts. Como se aprecia, a partir de un potencial de 5 volts aproximadamente la curva comienza a distorsionarse, esto puede atribuírsele a la evolución de oxígeno e hidrógeno en los electrodos.

Si observamos la figura 45 nos podemos dar cuenta que aproximadamente a un potencial de 3 V se aprecia una inflexión en la voltamperometría, que esboza una ligera meseta. Si a ese potencial tomamos la corriente, ésta nos da de aproximadamente 2 A. es esta la corriente que podríamos identificar de inicio como la corriente límite.

Para tener un valor más observable y exacto del cambio que se busca en la voltamperometría el cual nos indica la corriente limite, se realizó un gráfico donde obtenemos la primer derivada, la cual graficamos contra el potencial, para tratar de apreciar mejor esta corriente. Se parte del supuesto que en la región de la meseta la pendiente tendera a cero.

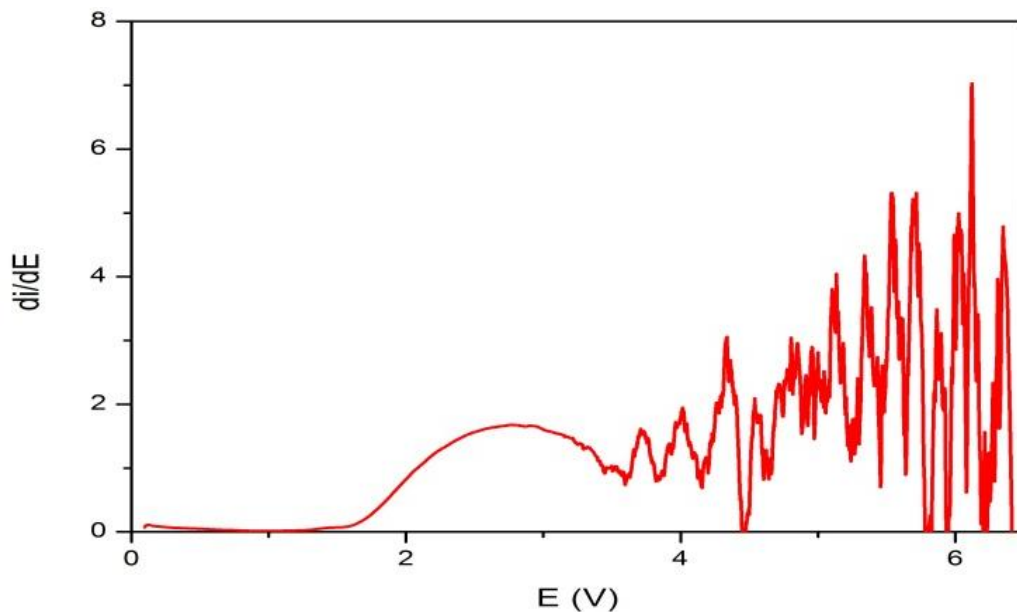


Figura 46. Muestra la di/dE vs E , para la obtención de la corriente límite.

En esta figura se puede apreciar una campana de tendencia regular en cuya parte derecha extrapolada a cero correspondería a la corriente límite. Si observamos el potencial al cual ésta se empieza a deformar, corresponde a 3.31 V. Si este valor lo

localizamos en la figura 45 y tomamos la corriente correspondiente, nos da un valor de 2.12 A.

Se consideró, sólo tomar el 70% de esta corriente total para obtener el valor de la corriente de operación en la electrodiálisis, y así evitar procesos indeseables, por lo que la corriente de operación se fijó a 1.5 A.

Por otro lado, se realizó el monitoreo de la variación de la corriente límite con el tiempo, mediante la construcción de las curvas de polarización cada hora, con estas curvas se determinó que la corriente límite se hace menos notoria. Posiblemente esto se le puede atribuir a que disminuye la especie que se difunde en el compartimento catódico, y posiblemente también a que la caída óhmica del compartimento anódico disminuye por el aumento de la concentración de iones, haciendo menos evidente la meseta.

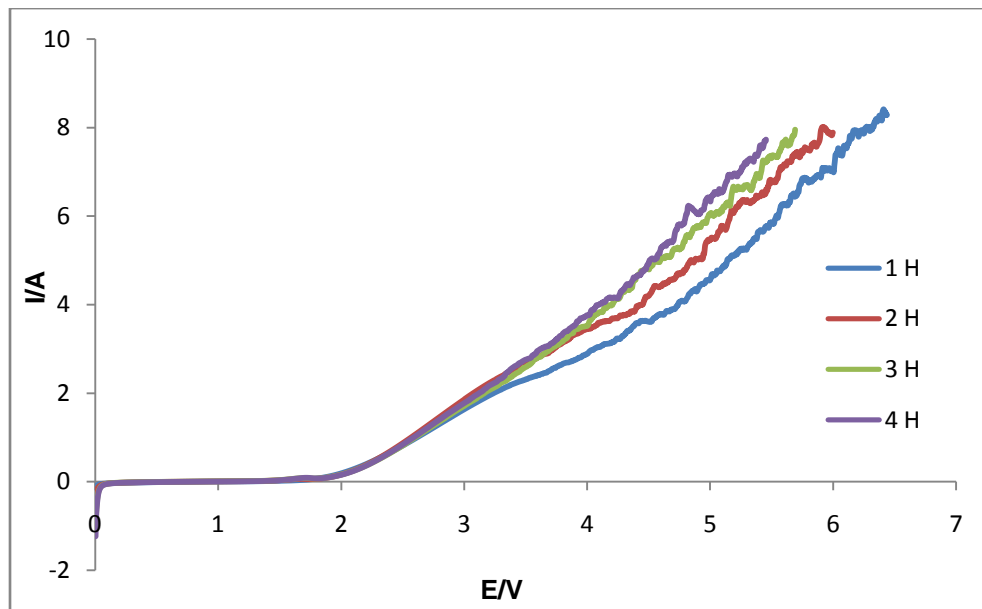


Figura 47. Gráficos de I vs E a diferentes tiempos para monitoreo de la variación de la corriente límite en H₂SO₄.

Una vez conocida la corriente a aplicar en el proceso de electrodiálisis, ya se podía realizar la electrodiálisis, sin embargo, aún no se tenía la certeza de que el proceso fuera a funcionar de acuerdo a lo esperado, es decir, que la solución contenida en el compartimento diluido se diluya y la del compartimento concentrado se concentre.

Con el fin de contar con un comportamiento ideal de referencia, se decidió realizar primeramente una prueba de electrodiálisis con soluciones de ácido sulfúrico no alteradas con hierro, a concentraciones de 0.02 N para el concentrado y de 0.5N para el diluido, que son las concentraciones a las cuales se trabajó después con el baño modelo agotado.

4.4.2. Electrodiálisis Del Baño De Decapado

4.4.2.1. Baño ácido sin hierro (comportamiento ideal)

De las titulaciones potenciométricas hechas cada hora, se obtuvieron las siguientes figuras.

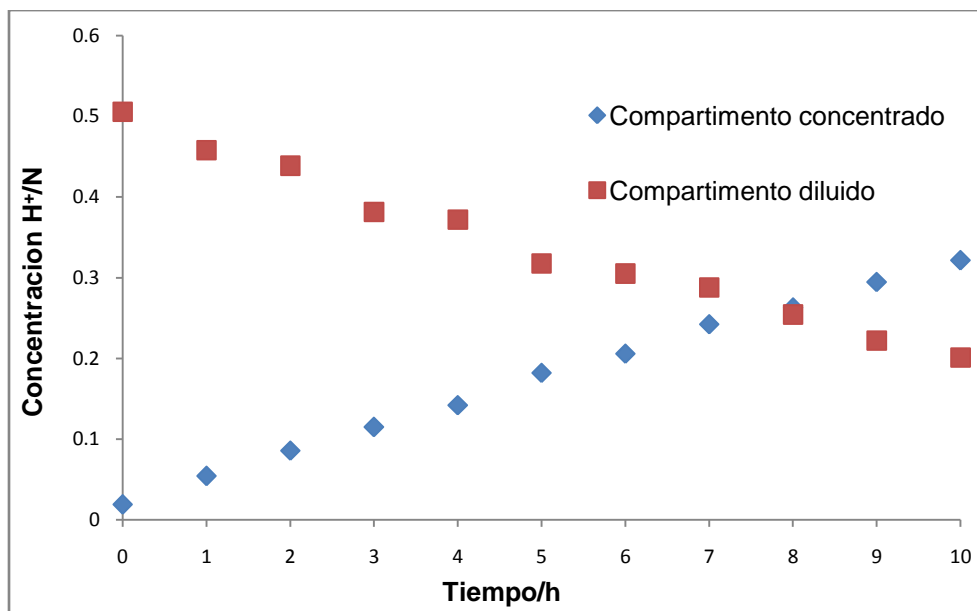


Figura 48. Concentraciones para el compartimento diluido y concentrado con el tiempo mediante titulaciones potenciométricas.

La figura anterior demuestra que el montaje y el proceso de electrodiálisis para concentrar el ácido en el ánodo en estas condiciones ideales funciona adecuadamente, ya que como se aprecia, la solución correspondiente al compartimento concentrado inició con 0.02 N aproximadamente y al cabo de 10 horas se concentró hasta 0.32 N,

análogamente en el compartimento diluido, éste inició con una concentración de 0.5 N aproximadamente y se diluyó hasta 0.2 N.

En cuanto a la conductividad, la tendencia es similar que la de concentración, es decir, el compartimento concentrado va aumentando su conductividad, mientras que en el compartimento diluido va disminuyendo, en ambos casos de manera lineal.

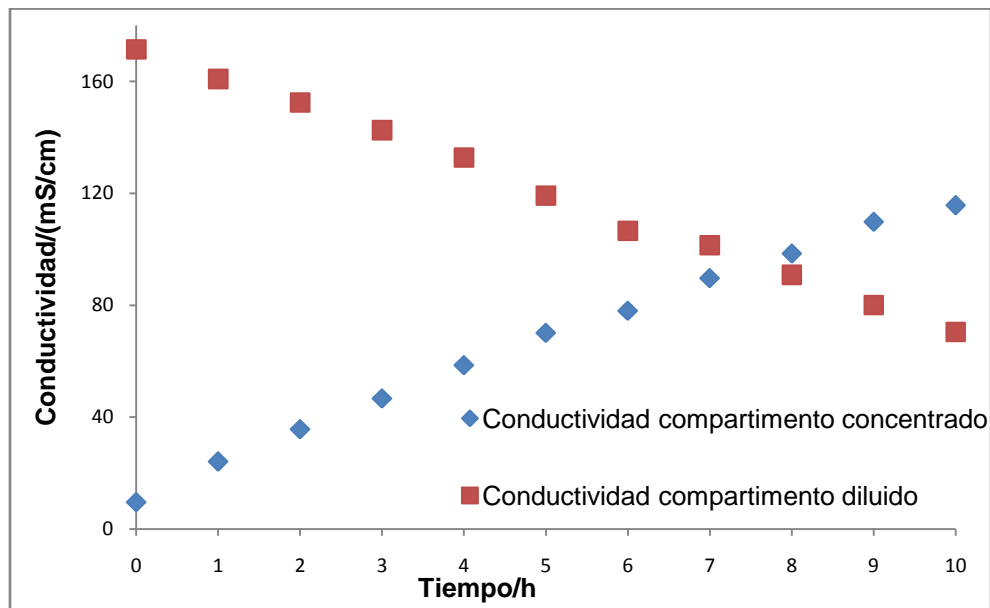


Figura 49. Conductividades para el compartimento diluido y concentrado con el tiempo.

Con estos resultados aseguramos el funcionamiento adecuado del montaje y el proceso de la electrodiálisis,

4.4.2.2. Baño agotado modelo (con hierro en la solución)

Las pruebas se realizaron a un tiempo total de 11 horas, que fue el tiempo al cual se detectó el pH tomado como criterio de paro del proceso.

En la siguiente figura se muestra la variación de la concentración de los protones con el tiempo para ambos compartimentos donde se observa que a un tiempo de aproximadamente 7 horas las concentraciones de ambas soluciones se igualan, para después cada una seguir con su tendencia correspondiente. De acuerdo a lo obtenido se cree que en aproximadamente 15 horas las concentraciones iniciales de cada una se invertirían con este proceso, pero debido a la condición de paro de la prueba, solo

se llegó a 11 horas. En esta condición, se obtuvo una concentración final en el compartimento diluido de 0.117 N y de 0.371 N para el compartimento concentrado.

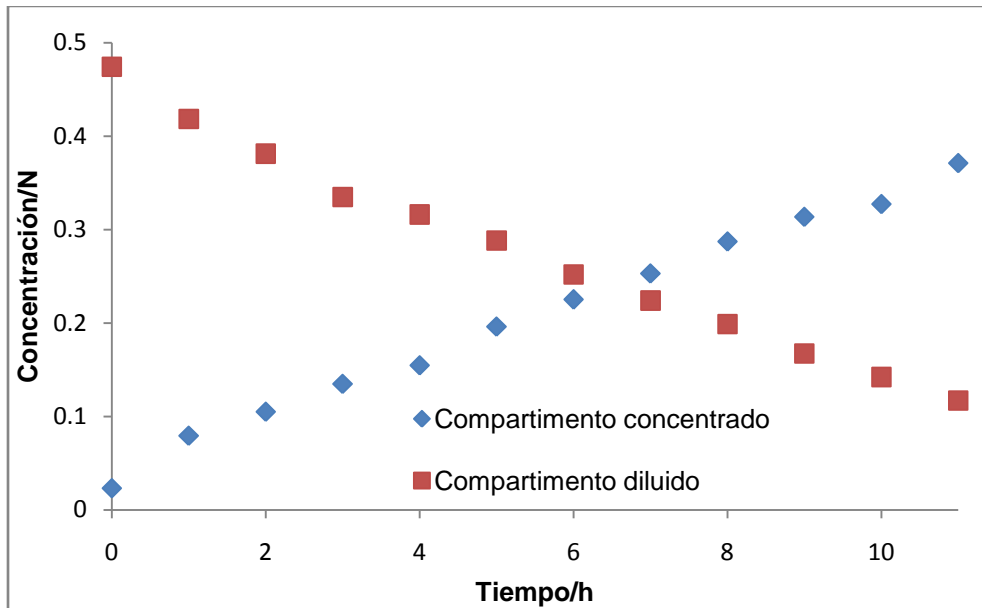


Figura 50. Variación de la concentración con el tiempo para ambos compartimentos.

De acuerdo a estos resultados, partiendo de la concentración inicial del compartimento diluido (0.5N), se pudo recuperar el ácido en el compartimento concentrado en un 73.33%, en un tiempo de 11 horas, de la concentración inicial del compartimento diluido.

La siguiente figura muestra la conductividad de ambos compartimentos, donde se aprecia la tendencia esperada, donde la conductividad del compartimento concentrado fuera aumentando y la del compartimento diluido fuera disminuyendo, observándose que para esta figura las conductividades se igualan a un tiempo de 8 horas.

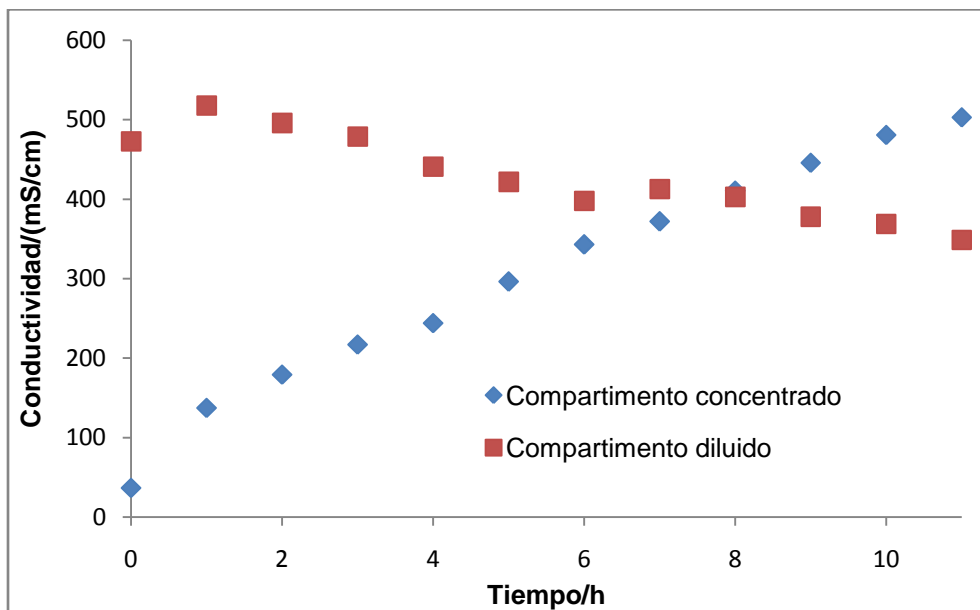


Figura 51. Variación de la conductividad con el tiempo para ambos compartimentos.

Una vez obtenidos los resultados experimentales para la electrodiálisis hecha sin hierro (ideal) y con hierro (baño modelo), se realizó una comparación entre ambas, mostrada en la figura 52.

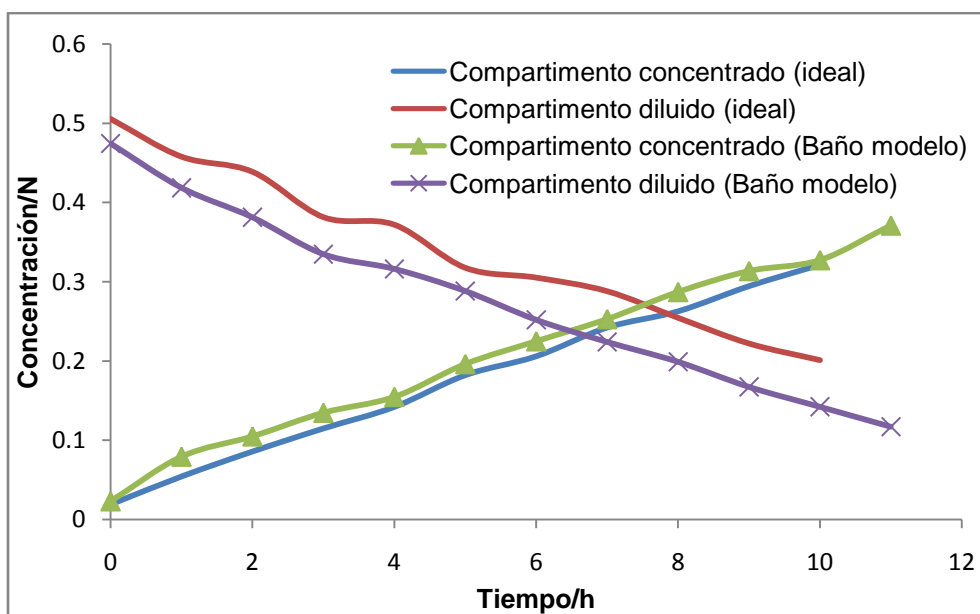


Figura 52. Comparación entre los resultados obtenidos para la electrodiálisis con hierro y sin hierro.

Comparando los compartimentos concentrados (línea azul y verde) de la figura anterior observamos que la tendencia de ambas es similar, ya que las dos tienden a aumentar con el tiempo, y los puntos tomados cada hora son cercanos entre ambas. Notamos

que a un tiempo de 10 horas que fue el tiempo máximo al que se realizó la electrodiálisis para la prueba ideal, observamos que ambas líneas se encuentran a valores muy cercanos, teniendo para la prueba ideal una concentración de 0.321 N y para la prueba con el baño modelo de 0,320 N.

Para los compartimentos diluidos (línea roja y morada) se observa que ambas líneas siguen una tendencia hacia cero, sin embargo se puede observar una pequeña diferencia entre ellas, si comparamos estas líneas al tiempo máximo de la electrodiálisis ideal (10 horas), tenemos una concentración para la prueba ideal de 0.0201 N y para la prueba con el baño modelo de 0.142 N.

La diferencia observada en la comparación de los compartimentos diluidos, se le puede atribuir a que no inician a las misma concentración, la prueba ideal (línea roja) inicia en 0.505 N y la del baño modelo (línea morada) en 0.474 N, por lo que tomando en cuenta que ambas presentan la misma tendencia y el resultado obtenido en los compartimentos concentrados (línea azul y verde), podemos decir que si las dos líneas del compartimento diluido hubieran iniciado a la misma concentración, posiblemente se tuvieran líneas iguales o con una mínima diferencia entre ellas, como sucede con el compartimento concentrado.

Con base en los resultados obtenidos podemos decir que la electrodiálisis funcionó de manera adecuada para los fines seguidos en este trabajo, logrando regenerar el ácido sulfúrico en uno de los compartimentos.

El realizar diferentes pruebas con el reactor de electrodiálisis Asahi a nivel piloto, tiene la desventaja de utilizar un volumen alto de solución para cada compartimento, ya que como se dijo, se necesitan 2 Lts. de solución para cada compartimento. Para nuestro caso el tener que realizar varias pruebas se ve limitado por la obtención del baño de decapado modelo, ya que el tiempo de obtención de este baño toma tiempo y gasto de material (placas A36 y H_2SO_4).

Tomando en cuenta lo anterior, se decidió realizar un escalamiento hacia abajo de la celda de electrodiálisis para obtener una celda de dimensiones menores que permita el

ahorro en volumen de las soluciones. De esta manera se realizó un escalamiento teórico de la celda Asahi, buscando cumplir con los requisitos necesarios para las similitudes geométricas, cinemática y química.

4.5. ESTUDIO DE ESCALAMIENTO DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

4.5.1. Similitud geométrica

La similitud geométrica de dos cuerpos de diferente escala es lograda por el arreglo correspondiente de las proporciones dimensionales. Este escalamiento es aplicado en la práctica solo en la forma y el área del electrodo, está considerada entre los criterios bajos. Se confina a establecer las áreas equivalentes específicas de los electrodos [59].

Para este caso, tenemos un electrodo original de 172 cm^2 y el escalamiento que deseamos realizar es de 1:4, por lo que nuestro nuevo electrodo deberá de tener una área de 43 cm^2 .

Primero se realiza el escalamiento del electrodo, y posteriormente el del promotor de turbulencia. Partiendo de las medidas originales del electrodo, seguimos la metodología que se menciona a continuación.

Primero, como nuestra escala va a ser 1:4, dividimos un lado entre 4 y obtenemos nuestro primer valor, después obtenemos un número adimensional del cociente de las dos partes a escalar (dividiendo siempre el valor menor entre el mayor), otorgándole a este una incógnita. Para obtener el otro valor se divide el resultado obtenido de la división entre 4, entre el valor de la incógnita.

Siguiendo un procedimiento similar, se obtuvieron las medidas para el promotor de turbulencia a escala. El procedimiento detallado seguido para obtener los datos se muestran en el anexo A.6.1.

Las medidas del electrodo original se muestran a continuación, de las cuales se partió para realizar el escalamiento geométrico.

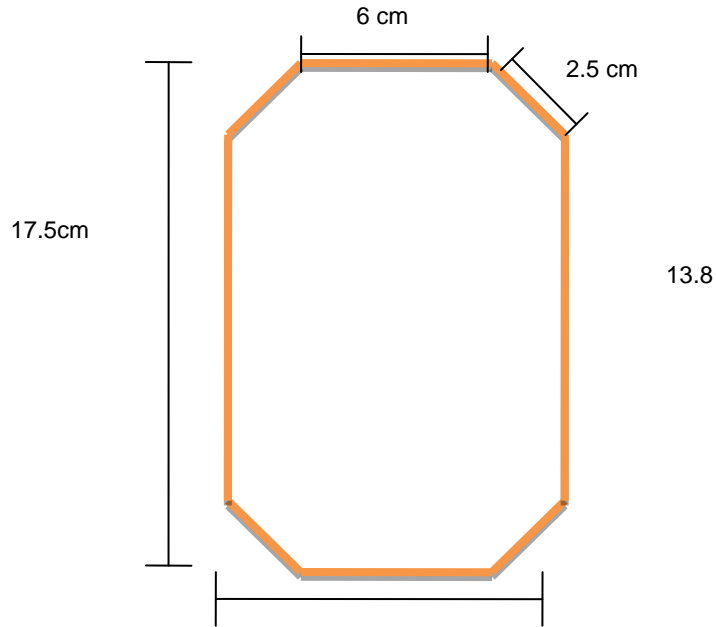


Figura 53. Medidas del electrodo original.

Después de la serie de cálculos realizados y mostrados en anexo el A.6.1., se obtuvieron las siguientes medidas para el electrodo nuevo de menor escala. Las nuevas medidas obtenidas son en relación 1:4 con el electrodo original.

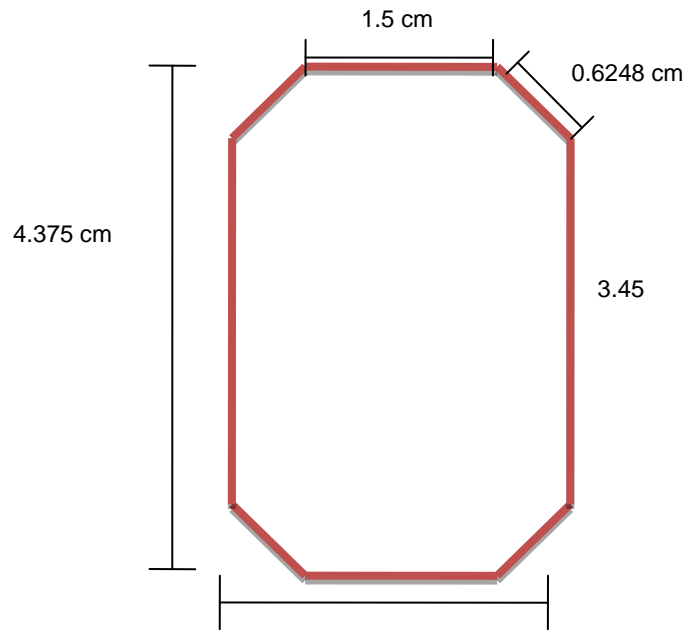


Figura 54. Medidas obtenidas para el electrodo de menor dimensión.

Este escalamiento solo nos permite saber las medidas que tendrá el electrodo de menor escala, y con las cuales tendrán que construirse. De la misma manera se realizó el escalamiento del promotor de turbulencia, primero se muestran las medidas del promotor original, de las cuales se inició a escalar.

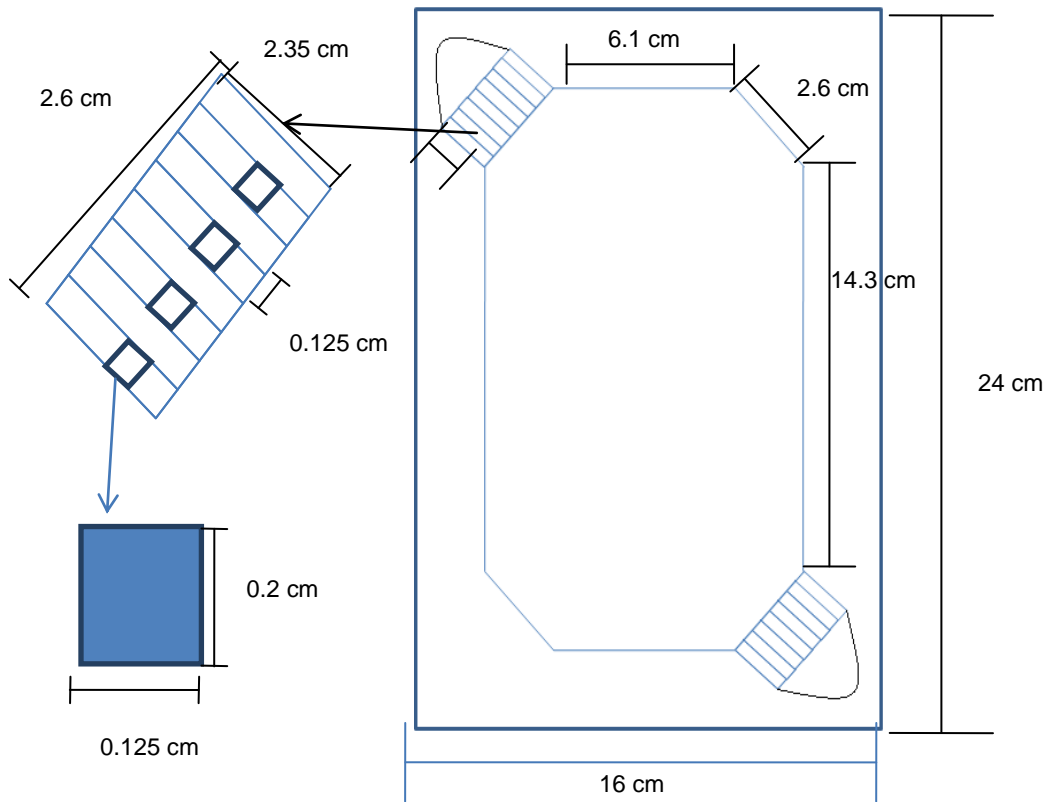


Figura 55. Medidas del promotor de turbulencia original.

El escalamiento realizado para el promotor también se hizo en relación 1:4, de la misma forma los cálculos realizados se presentan en el anexo A.6.1, aquí solo presentamos el nuevo promotor obtenido, presentando las nuevas medidas con que contará éste.

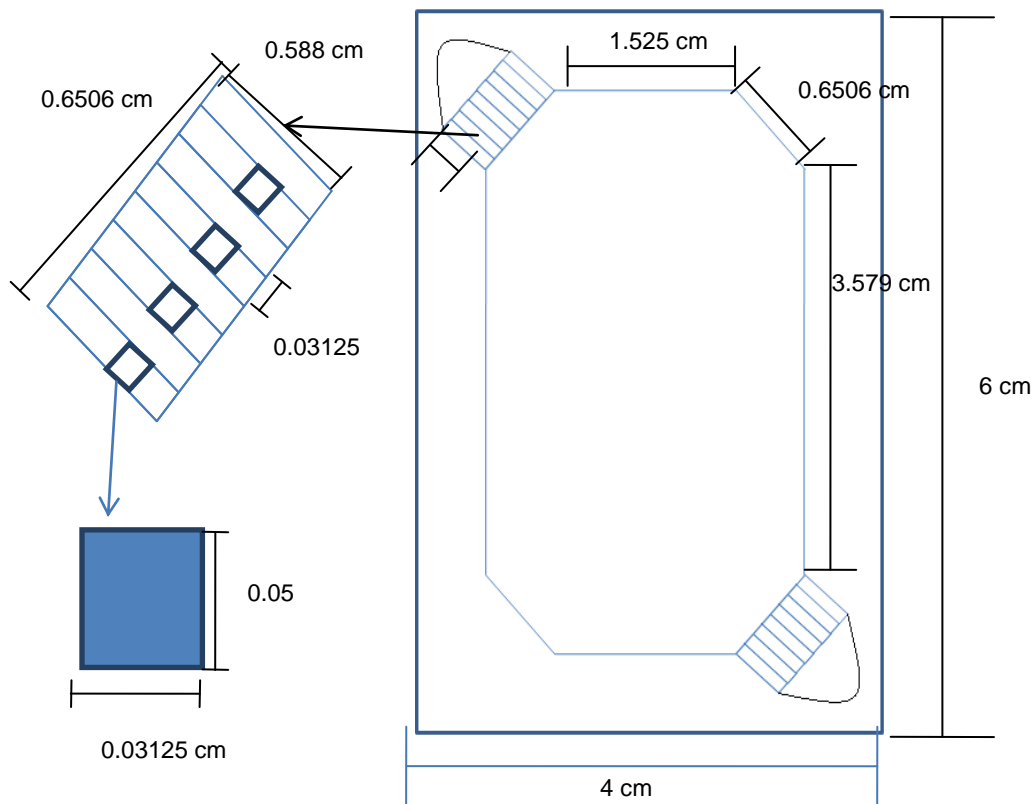


Figura 56. Medidas obtenidas para el promotor de turbulencia de menor dimensión.

Con las nuevas medidas obtenidas para el electrodo y promotor de menor escala, y cumplida la similaridad geométrica, se procede a determinar las condiciones en las que se cumplirán las otras similaridades.

4.5.2. Similaridad Cinemática

La similaridad cinemática está relacionada como el movimiento de fases a través de un sistema y las fuerzas que inducen tal movimiento. Si los puntos correspondientes en dos celdas de diferente tamaño muestran en tiempos correspondientes proporciones idénticas de velocidad de fluido, se dice que las dos unidades son similares cinemáticamente y los coeficientes de calor y transferencia de masa llevarán una relación simple en las dos celdas. Esto puede ser mostrado por medio de análisis adimensionales, que para un sistema cerrado bajo convección forzada, la ecuación de movimiento para un fluido se reduce a la función de Re , el número de Reynolds. Para preservar la similaridad cinemática bajo estas circunstancias, el número de Reynolds en las dos celdas debe ser idéntico [59].

Por lo tanto, en este tipo de escalamiento tratamos de mantener constante el número de Reynolds y obtener la nueva velocidad para la celda a escala a partir de la original.

Para esto partimos de la obtención del número de Reynolds para la celda original, con la siguiente manera ecuación: [60].

$$Re = \frac{u * de}{\nu} \quad (19)$$

Siendo

Re, el número de Reynolds
de, el diámetro equivalente.

$$\text{Donde, } de = \frac{2 * (w * d)}{w + d} \quad (20)$$

u , la velocidad.

$$\text{Donde, } u = Q / A_T * \varepsilon \quad (21)$$

ν , la viscosidad dinámica.

$$\text{Donde, } \nu = \mu / \rho \quad (22)$$

Los detalles de las ecuaciones se encuentran en el anexo A.6.2.

Como queremos que la celda escalada permanezca con el número de Reynolds igual a la original, a partir de este valor podemos obtener la nueva velocidad y el nuevo caudal para la celda pequeña.

De la ecuación 19 es de donde pretendemos obtener el valor de la velocidad, para la celda escalada. De esta ecuación conocemos el número de Reynolds y la viscosidad cinemática, que se mantienen iguales a los de la celda original y solo nos faltaría conocer el diámetro equivalente para la celda pequeña, que podemos calcularlo. Como lo único que nos queda en incógnita es la u , la despejamos y tenemos:

$$u = \frac{Re * \nu}{de} \quad (23)$$

Y de esta manera, obtenemos la velocidad para la celda escalada.

En esta similitud como se mencionó anteriormente, lo importante es saber el número de Reynolds y mantenerlo constante al momento de realizar el escalamiento. Los cálculos con su respectivo procedimiento se muestran en el anexo A.6.2.

Los datos utilizados y los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6. Datos iniciales para encontrar la similitud cinemática y resultados obtenidos.

Nombre	Formula	Valores Originales	Valores Obtenidos
Reynolds	$Re=(u*de)/\nu$	1273.24665	1273.24665
Viscosidad cinemática	$\nu=\mu/\rho$	0.00977 cm ² /s	0.00977 cm ² /s
Viscosidad dinámica	μ	0.00101 Kg/ms.	0.00101 Kg/ms.
Densidad	ρ	1033 Kg/m ³ .	1033 Kg/m ³ .
Diámetro equivalente	$de= (2*(w*d))/(w+d)$	0.283 cm	0.243 cm
Espesor	d	0.15 cm	0.15 cm
Ancho entrada	w	2.6 cm	0.6506 cm
Velocidad	$u=Q/AT*\epsilon$	43.89 cm/s	51.06 cm/s
Caudal	Q	13.8 cm ³ /s	4.017 cm³/s
Área transversal	AT	0.39 cm ²	0.09759 cm ²
Porosidad	ϵ	0.8062	-

De los cuales el dato más sobresaliente para nuestro escalamiento es el número de Reynolds, el cual es de 1273. Este valor lo mantendremos constante, utilizando las medidas obtenidas en el escalamiento geométrico y con el despeje realizado anteriormente para obtener el nuevo Reynolds, mostrado en la tabla anterior.

El parámetro más importante de los valores obtenidos mostrados en la Tabla 6 es el flujo, ya que este será el nuevo flujo que se aplicará al reactor escalado. Asimismo el flujo debe de comportarse de la misma manera en ambos casos dentro de la celda.

Para tener una idea de cómo es que se comportan estos flujos y para saber si los datos obtenidos en el escalamiento hidrodinámico son correctos y que efectivamente los dos

reactores de diferentes dimensiones se comportan de la misma manera, se simuló el comportamiento de ambos reactores en un software de simulación de fluidos.

4.5.2.1. Simulación en comsol

Para poder darnos una idea del comportamiento del flujo dentro de la celda y poder validar lo realizado anteriormente, se realizaron simulaciones (comsol). Para lograr las simulaciones en comsol, se realizaron con el modelo incompresible de Navier-Stokes, en estado estacionario.

Además se utilizó una porosidad de 0.8062, la cual simularía los espacios producidos por el mallado del promotor de turbulencia, ya que la simulación está hecha sin malla y sin peine, solo el área activa vacía, esto debido a que el equipo computacional utilizado carece de la memoria suficiente para realizar simulaciones tan complejas como la del promotor de turbulencia.

.

En el modelo de Navier-Stokes, cuando se estudia flujos de líquidos, a menudo es seguro asumir que la densidad de la solución es constante. Luego se tendrá un flujo de fluido incompresible. Usando este modelo, podremos resolver modelos transitorios y en estado estacionario.

Este modelo utiliza una versión generalizada de las ecuaciones de Navier-Stokes, las ecuaciones generalizadas en términos de propiedades de transporte y gradientes de velocidad son:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot [\eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (24)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (25)$$

La primera ecuación es la de transporte de momentum, y la segunda es la de continuidad para fluidos incompresibles. Las siguientes variables y parámetros aparecen en las ecuaciones:

η , es la viscosidad dinámica.

ρ , es la densidad.

\mathbf{u} , es el campo de velocidad.

p , es la presión.

F , es un volumen de campo de fuerza como la gravedad.

Con lo anterior, se pudo simular los campos de velocidades (figura 57 y 58) de los electrodos original y escalado y así poder realizar la comparación entre ellos y validar los cálculos realizados para la similaridad cinemática.

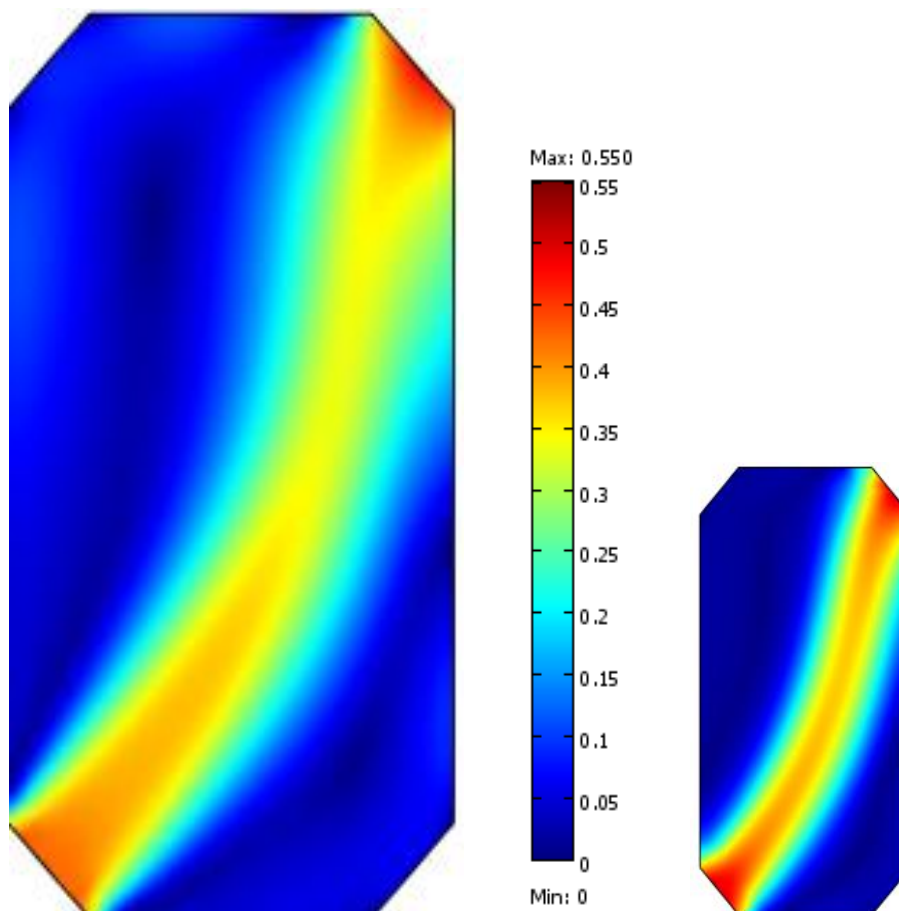


Figura 57. Campo de velocidad simulado para el escalado. Figura 58. Campo de velocidad simulado para el original

Comparando las simulaciones obtenidas, podemos observar que estas son muy parecidas en la forma que toma el camino preferencial del fluido, además de que las velocidades del campo de velocidad máximas fueron parecidas, teniendo para la original de 0.481 m/s y para el escalado de 0.505 m/s.

Con base en estas simulaciones podemos decir que los datos encontrados en la similaridad cinemática y geométrica son confiables y que la metodología seguida para ambas similaridades es correcta.

4.5.3. Similaridad Química

Este escalamiento o similaridad es para mantener constante apropiadamente los tiempos adimensionales utilizados, tiempos de residencia o tiempos de reacción en reactores batch o continuos [59].

Para realizar este escalamiento fue necesaria obtener datos sobre los tiempos de residencia (figura 59), los cuales se obtuvieron de un trabajo previo en el que se caracterizó el reactor Asahi empleado [41]. La figura 59 muestra el gráfico de tiempos de residencia obtenido en trabajos anteriores. Se observa que este gráfico tiene una forma de campana, pudiéndose observar que tiene una varianza pequeña, lo que significa que tiene una amplitud de distribución pequeña.

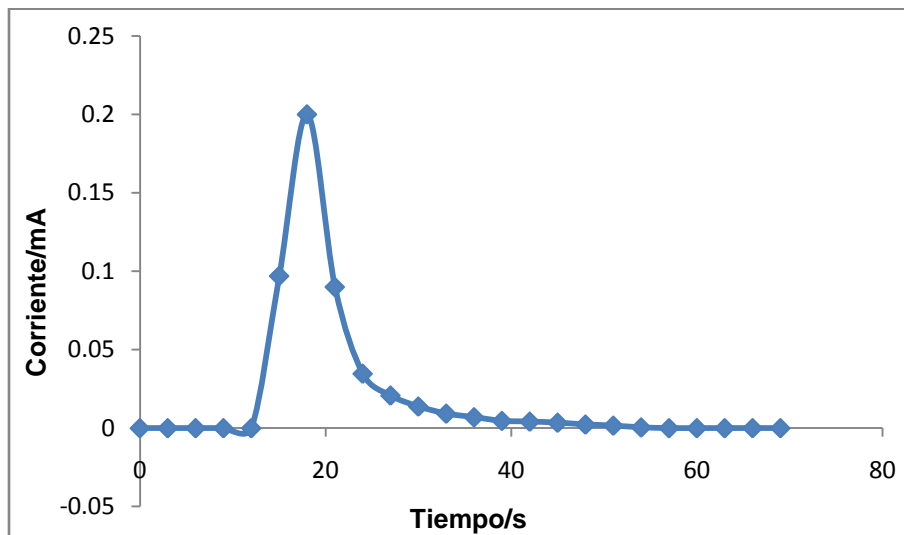


Figura 59. Muestra los tiempos de residencia del reactor de ED.

Es evidente que a los elementos del fluido que siguen diferentes caminos a lo largo del reactor les podría tomar tiempos diferentes en pasar a través de él. La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad de salida, E, o distribución de tiempos de residencia (RTD) del fluido. E tiene

unidades de tiempo⁻¹. Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, o sea:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (26)$$

Este procedimiento se denomina normalización, mismo que se ilustra en la figura 60. Se calcula la distribución de tiempos de residencia, a partir de los datos que se obtuvieron de la figura anterior, de donde obtenemos la siguiente figura conocida entonces como, curva E.

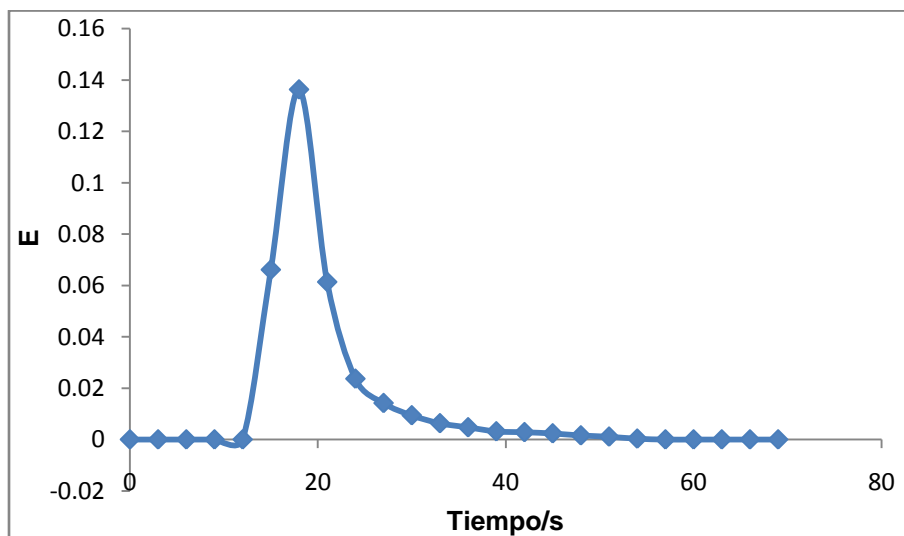


Figura 60. Muestra la distribución de tiempos de residencia.

Con los datos que se obtuvieron en ese estudio se obtuvo la curva de distribución de tiempos de residencia o curva E, la cual es una normalización de la curva de los tiempos de residencia. En la figura 60 se observa en el gráfico que presenta una curva temprana, además se puede notar una cola alargada, lo cual indica que posiblemente existen aguas estancadas [61].

A los datos de esta curva se le aplicó un modelo de dispersión, [61], es decir, si se consideró el flujo en pistón de un fluido al que le superponemos un grado de retromezcla o intermezcla. Esta condición implica que no existen zonas muertas ni hay desviaciones o cortocircuitos de fluido en el recipiente, y el modelo de flujo se llama **flujo disperso en pistón** o, abreviadamente, **modelo de dispersión**. Esto significa

que vamos a calcular el parámetro, C_θ en función del coeficiente de dispersión axial, la velocidad, la longitud y el promedio de tiempos, mediante la ecuación 27, con esta operación obtenemos la figura 61 para ambos reactores.

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right] \quad (27)$$

En la cual, D , es el coeficiente de dispersión; u , es la velocidad; L , es la longitud de la celda y θ , es un promedio de tiempos.

Para poder aplicar el modelo de dispersión debemos de conocer primeramente el valor del módulo de dispersión para el reactor, es decir, el grupo adimensional **(D/uL)** , que es el parámetro que mide el grado de dispersión axial. Por lo tanto si:

$\frac{D}{uL} \rightarrow 0$ (Dispersión despreciable), se tiende a flujo en pistón ($D/uL \leq 0.01$).

Y si

$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$ (Dispersión grande), se tiende a flujo en mezcla completa ($D/uL \geq 0.01$).

En general, este modelo representa satisfactoriamente el flujo cuando no se desvía demasiado del de flujo en pistón. Por lo que de acuerdo al valor obtenido para el módulo de dispersión, el cual fue mayor a 0.01, se utilizó el modelo de dispersión para dispersión grande. Los cálculos para la obtención del módulo de dispersión y del promedio de tiempos se encuentran en el anexo A.6.3.

Mediante esta ecuación se puede estimar si los tiempos de residencia en la celda van a converger tanto en la original como en la escalada. Una vez obtenida la curva E, con valores obtenidos a partir de esta figura, aplicamos el Modelo de dispersión, cuando la dispersión es grande. Con el cual obtenemos la siguiente figura.

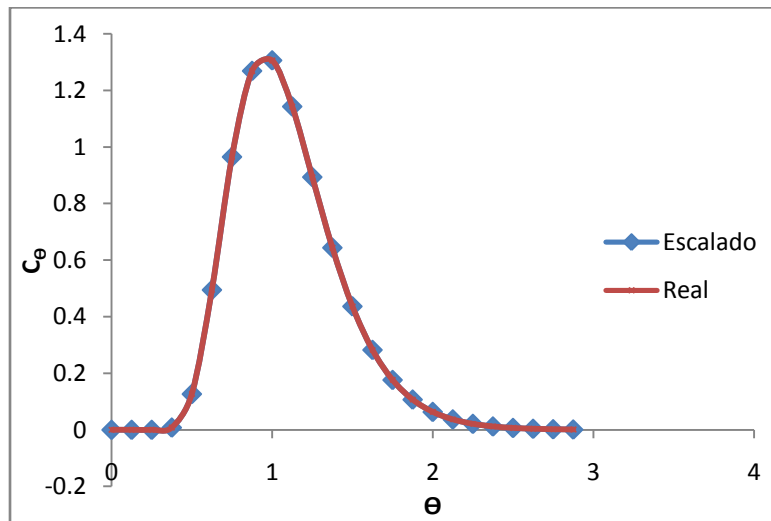


Figura 61. Comparación de los tiempos característicos para ambas dimensiones utilizando un flujo de 50 L/h y un gap de 1.5 mm.

En la figura 61 se realiza la comparación de los datos obtenidos con el modelo aplicado tanto para el original, como para el escalado. Se constata en efecto que las curvas son muy similares. Lo que nos lleva a concluir contundentemente, que de acuerdo a lo obtenido en esta última figura, asumimos que tanto el reactor original como el escalado van a conservar tiempos de residencia iguales al momento de realizar experimentos en ellos y por tanto se esperaría que los resultados obtenidos en la recuperación de H_2SO_4 con la celda de menor tamaño podrían escalarse adecuadamente a la celda original para aplicar la electrodiálisis.

Recapitulando, los resultados obtenidos con el software de simulación confirman que el escalamiento está hecho de manera adecuada, debido a la similitud en comportamiento de los dos reactores simulados.

De la misma manera los resultados obtenidos con la aplicación del modelos de Levenspiel demuestran que el escalamiento esta hecho de manera adecuada y satisfactoria.

De acuerdo a lo observado en los resultados obtenidos con los distintos escalamientos realizados, podemos decir que se sientan las bases para la obtención de un prototipo físico a nivel escala del reactor de electrodiálisis Asahi.

CAPITULO V.

*CONCLUSIONES GENERALES Y
PERSPECTIVAS*

5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ Con los resultados obtenidos en la determinación de la cinética del decapado fue posible obtener el orden de reacción del decapado y por consiguiente conocer la ecuación de velocidad del proceso de decapado. Asimismo, de acuerdo con el análisis hecho para las curvas de neutralización, se determinó que el primer punto de equivalencia observado corresponde a los protones del ácido sulfúrico y de los otros dos puntos observados a pH's mayores, uno correspondería muy probablemente a neutralización de los protones generados en la hidrólisis del hierro oxidado. Con lo anterior también fue posible obtener ecuaciones que pueden predecir la concentración total de hierro en solución y de H^+ en el baño a cualquier tiempo, lo que permite calcular el rendimiento teórico de la recuperación de H_2SO_4 en cualquier estado del baño.

- ✓ A partir de los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente, fue posible predecir el tiempo que se requiere para llegar al punto en el que se considera agotado el baño de decapado, a partir de una concentración inicial cualquiera del ácido. Con esto también fue posible la obtención de un baño de decapado agotado en menos tiempo, con la aplicación de una corriente externa, obteniendo el rango de valores de corriente mínima y máxima a aplicar. Además con el valor de corriente aplicada y las concentraciones inicial y final del ácido, fue posible calcular teóricamente por medio de la ley de Faraday, el tiempo de paro del proceso de decapado con corriente y asimismo conocer la concentración del baño a cualquier tiempo del proceso, los cálculos teóricos coincidieron con los obtenidos experimentalmente, por lo que esto valida las suposiciones teóricas utilizadas.

- ✓ Se determinó que el criterio de paro en el proceso de electrodiálisis es el inicio de la generación de precipitados, el cual inicia a valores de pH de 1.7.

- ✓ En la aplicación de la electrodiálisis, después de la determinación de la corriente necesaria para el proceso de electrodiálisis, se logró regenerar el ácido sulfúrico en el compartimento concentrado a partir de la solución de decapado modelo contenido en el compartimento diluido, migrando los sulfatos contenidos en el compartimento diluido hasta llegar al criterio de paro establecido.

- ✓ En cuanto al escalamiento de la celda de electrodiálisis, se lograron obtener los parámetros teóricos para la obtención de una celda de electrodiálisis a nivel laboratorio (scale-down), confirmando mediante modelado y simulación similitudes geométricas, cinemática y química.

- ✓ En conclusión, de acuerdo lo anterior, se cumple con los objetivos planteados el inicio de este trabajo, ya que se pudo modelar y reproducir las condiciones de decapado y la composición de los baños de decapado agotado, lo que permitió determinar el comportamiento electroquímico del mismo. Asimismo, se obtuvieron los parámetros óptimos para realizar la electrodiálisis eficientemente y escalar la celda de electrodiálisis, por lo que, lo anterior confirma la hipótesis planteada por el presente trabajo.

5.2. PERSPECTIVAS

En función de los resultados y las conclusiones obtenidas, para la continuación de este proyecto se sigue lo siguiente:

- ✓ Explorar más los puntos de equivalencia obtenidos de las titulaciones potenciométricas y definir claramente que complejo es el obtenido en el segundo punto de inflexión.
- ✓ Establecer un protocolo para la electrooxidación de acuerdo a los cálculos utilizados en este trabajo, el cual permita obtener un baño de decapado para cualquier ácido y a distintas condiciones (concentración inicial, final, tiempo, corriente.).
- ✓ Realizar un estudio de los potenciales de cada electrodo en la celda de electrodiálisis para obtener mayor información acerca de los fenómenos electroquímicos presentes dentro de la celda de electrodiálisis.
- ✓ Realizar estudios de electrodiálisis empleando muestras de ácido agotado provenientes de efluentes industriales y compararlos con lo obtenido en este trabajo.
- ✓ Desarrollar un prototipo físico a nivel laboratorio de la celda del reactor Asahi a partir de los cálculos obtenidos en el escalamiento de la celda original.
- ✓ Realizar estudios de distribución de potencial en la celda de electrodiálisis para complementar el estudio de escalamiento de la celda del reactor Asahi.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Samaniego Peña H (2006) Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Universidad de Cantabria, Cantabria, España
2. Andrew W (1989) Hazardous waste reduction in the metal finishing industry, vol 176. Pollution Technology Review, vol II. PRC Environmental Management, Inc., New Jersey, USA
3. Treviño B, Santillán AH, López S, Abdala L, Rodríguez J (2005) Recuperación Y Reciclamiento De Agua Residual Del Sistema De Decapado Difusión Diálisis. Paper presented at the International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology, Cartagena de Indias, Colombia, 8-10 June 2005
4. Sato J (1985) Recovery of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis Process. The Metal Finishing Society of Japan
5. IHOBE (2010) Daños para el medio ambiente y la salud humana IHOBE. Available via <http://www.ihobe.net/Publicaciones>. <http://www.istas.net/fitema/att/li5.htm>. Accessed 12/06/2010 2010
6. Frías C, Pérez. O (1998) Recuperación de ácidos y metales en baños agotados del decapado de aceros inoxidables. Rev. Metal, vol 34. CENIM, Madrid, España. doi:10.3989
7. Rausch W (ed) (1990) The phosphating of metals. Finishing Publications LTD, England
8. ASM (ed) (1996) Guide to Pickling and Descaling, and Molten Salt Bath Cleaning.
9. Yasuhiro K, Toshiyuki N, Kazunari M (2004) A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles. Elsevier, Hydrometallurgy Vol. 74:9. doi:10.1016
10. Belaustegi Y, Marquínez R, Murillo R, Valle B, Gómez N, Sasía P, Ochoa Gómez JR (2003) Extracción Selectiva De Zinc De Baños Residuales De Procesos De Decapado De La Industria De La Galvanotecnia. Tecnologi@ Y Desarrollo., vol Vol. I. SEPARATA, Madrid, España
11. Lloret Aimme G (2008) Mejores Tecnologías Aplicadas a los Decapados Sulfúricos. Paper presented at the Eurosurf, Barcelona, España,
12. Cerveró M (III trimestre, 2000) Aplicación y consecuencias de la Directiva IPPC en la industria:

permisos (segunda parte) vol 2010. FEMEVAL, Valencia

13. Ferrer Blanco LA (2006) Alternativa de Solución para los Residuales Líquidos del Taller de Decapado Químico (H₂SO₄) de la Fábrica de Alambre y Electrodo de Nuevitas. Ciudad Universitaria "José Antonio Echeverría" La Habana, Cuba.

14. Ormazabal F (1997) Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones. Galvanizado en caliente. IHOBE (Sociedad Pública de Gestión Ambiental), España

15. Cruz Ortega P (1997) Galvanoplastia, producción más limpia en el sector de la galvanoplastia. 1er edición edn. Tres Guerras, Mexico

16. Desarrollos Hidráulicos y Tecnología Ambiental (1985) Diagnostico General de la Industria de la Galvanoplastia en el país. vol Vol. I. Libros INE, Mexico, D.F.

17. Villalobos-Peñalosa M, Bejar-Moscona D, Gutiérrez-Ruiz ME, Cram-Heydrich S, Moreno-Añorve F (1990) Opciones para el tratamiento y la disposición de los licores ácidos agotados provenientes del decapado de hierro. Rev Int Contam Ambient 6:33-54

18. Hoak RD, Lewis CJ, Sindlinger CJ, Klein B (1948) Pickle liquor neutralization-economic and technologic factors. Ind Eng Chem 40:2062-2067.

19. Hoak RD, Sindlinger CJ (1949) New technique for waste pickle liquor neutralization. Ind Eng Chem 41:65-70

20. Hoak RD (1952) Liquid industrial wastes: steel industry. Ind Eng Chem 44:516-520

21. Hessenberg WCF (1956) The disposal of waste in the iron and steel industry. Society of Chemical Industry:59-62

22. Richmond JT (1956) Disposal of waste acid special reference to waste sulfuric acid. Paper presented at the Conference at Sheffield University, New York,

23. Lyman T (1964) Metals handbook, vol 2. 7a edn. ASM, Ohio

24. Nemerow NL (1977) Aguas Residuales Industriales: teorías aplicaciones y tratamiento. H. Blume, Madrid

25. U.S.E.P.A. (1978) Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations. EUA

26. Niecko J (1987) Recovery of ferrous sulfate and sulfuric acid from spent pickle liquor of the steel industry. Conservation & Recycling 10 (4):309-314. doi:10.1016/0361-3658(87)90061-0

27. Michalek R, Lombardo G, Chesnaye F (1996) Manual de Capacitación de Minimización de Residuos. World Environment Center (WEC). New York

28. Steward JM, Chan G (1992). Patente US 5.128.047

29. Nyman B, Koivunen T (1986) The Outokumpu process for pickling acid recovery. The Metallurgical Society of CIM, Ellis Horwood Ltd:520-536
30. Brown CJ (1990) Productivity improvements through recovery of pickle liquors with the APU process. Iron Steel Eng:6
31. (Aqualytics (EE.UU.), Tokuyama Soda (Alemania), Solvay (Francia), Ionics (EE.UU.), Asahi Chemical (Japón), (Japón)). AG (1996) Información técnica de los principales productores de membranas y equipos de electrodiálisis. .
32. Byszewski CH, Bogeatzs AS (1988) A commercial process to recycle spent pickle liquor. AISE Year Book:119-123
33. Sstat P, Pourcelli G (1997) Electrodialysis of acid effluents containing metallic divalent salts: recovery of acid with a cation-exchange membrane modified in situ. Journal of applied electrochemistry Vol. 27:65-70
34. Lantagne G, Velin. A (1992) Overview of the application of dialysis, electrodialysis and membrane cell electrolysis for the recovery of waste acids. Sixth International Forum on Electrolysis: Environmental Application of Electrochemical Technology edn. Electrosynthesis, Fort Lauderdale, FL
35. Baker RW (1991) Membrane separation system, recent development and future directions, vol Vol. 1. NDC, New Jersey, USA
36. Murray P (1995) AWWA Manual M38. Electrodialysis and Electrodialysis Reversal. 1era Edición edn. American Water Works Association, Denver, USA
37. Ochoa Gómez JR (1996) Electrosíntesis y Electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias. 1er. Edición edn. McGraw-Hill, España
38. Rousseau RW (1987) Handbook of Separation Process Technology. John Wiley & Sons,
39. Canongia C (2011) Procesos de Separación por membranas. In: Moreno JR (ed)
40. Grágeda Zegarra M (2006) Desarrollos Actuales En Tratamientos De Riles Por Metodos Electroquímicos, vol 29. Ciencia Abierta, Chile
41. López García UM (2005) Aplicación de la Electrodiálisis a la eliminación de Nitrato en Agua. CIDETEQ, Querétaro, Mexico
42. Rodríguez López A (2002) Diseño, Construcción y Caracterización de un Electrodializador para Tratamiento de Agua. CIDETEQ, Querétaro, México
43. Scott K (1995) Handbook of Industrial Membranes 2da Edicion edn. Elsevier Advanced Technology, Oxford

44. González Rodríguez D, Martínez Jaramillo L (2009) Síntesis y Caracterización de una Membrana de Intercambio Aniónico con Aplicación en Celdas de Combustible Alcalinas. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
45. Akgemci EG, Ersoz M, Atalay T (2005) Comparison of Commercial Anion-Exchange Membranes for Pickle Waste Treatment by Electro-Electrodialysis. *Separation Science and Technology* 40:9. doi:10.1081/SS-200064540
46. Akgemci EG, Ersoz M, Atalay T (2004) Transport of formic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electrodialysis. *Separation Science and Technology* 39 (1):165-184
47. Akgemci EG, Atalay. T (2003) The study of limiting current densities of components in waste effluent of pickle solutions used in waste effluent of pickle solutions used in leather industry with anion exchange membranes. *Energy Education Science and Technology* 11 (2):1-9
48. Corporation ASTOM (2004) Neosepta. Astom Corp. <http://www.astom-corp.jp/en/en-main2-neosepta.html>. Accessed 15-02-2011 2011
49. Torres Torres D (2010) Evaluación de Tecnologías de Recupeación de Productos con Valor Agregado a Partir de Soluciones Agotadas de Decapado Ácido. CIDETEQ, Queretaro, México.
50. Perry RH (1992) Perry, Manual del Ingeniero Químico. 3ra edn. McGraw-Hill, México
51. Vigneswaran S, Ban Aim R (1989) Water, wastewater and sludge filtration. 1er edn. CRC Press, USA
52. Smith L, Means J, Barth E (1995) Recycling and Reuse of Industrial Wastes. Battelle Press, USA
53. Lacey RE, Loeb S (1972) Industrial Processing with Membranes. Wiley-Interscience Huntington, N.Y.
54. AWWA, Mallevialle J, Odendaal PEA (2001) Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principios, procesos y aplicaciones. 5 edn. McGraw Hill,
55. Stocks C, Wood J, Guy S (2005) Minimisation and recycling of spent acid wastes from galvanizing plants. *Resources, Conservation and Recycling* 44 (2):153-166. doi:10.1016/j.resconrec.2004.11.005
56. Schoubye P (1995) Proceso para la regeneración de ácido sulfúrico agotado. 9202428,

57. Lailach G, Gerken R (1993) Procedimiento para concentrar acido sulfúrico que contenga sulfatos metálicos. Alemania Patent C01B17/90,
58. Gerhard A, Berndt-Ullrich K, Benno L (2008) Procedimiento para la regeneración de acido sulfúrico usado contaminado con hierro. C01G49/14, C01B17/90, C01G23/053,
59. Goodridge F, Scott. K (1995) Electrochemical Process Engineering: A guide to the Design of Electrolytic Plant. Plenum Press, New York
60. Walsh F (2000) Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica. Editorial Club Universitario., España
61. Levenspiel O (1990) Ingeniería de las Reacciones Químicas. 1ra edn. Editorial Reverté, S.A., Barcelona

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULOS TEÓRICOS.

A.1. Cálculo Para La Obtención De La Corriente Mínima A Aplicar En El Decapado Con Corriente.

Para saber que corriente aplicar se realizaron algunos cálculos a partir de la cinética de decapado antes obtenida, obteniéndose una serie de datos teóricos para diferentes corrientes y tiempos de permanencia de la placa, los cálculos se hicieron de la siguiente manera, Conociendo los siguientes datos:

$$[H_2SO_4] = 2.04M = 4.08N$$

$$[H^+]_0 = 4.08M$$

$$[H^+] = 0.5M$$

Para calcular la corriente a $t=0$, realizamos lo siguiente:

$$\text{Partiendo de: } [H^+] = [H^+]_0 e^{-0.023t}$$

Como

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = [H^+]_0 * -0.023e^{-0.023t}$$

Cuando $t=0$ y como $[H^+]_0 = 4.08M$.

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = 4.08M * -0.023e^{-0.023*0}$$

$$-\frac{d[H^+]}{dt} = 4.08M * -0.023 * 1$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = 0.09384 \frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{hr}}$$

Una vez obtenida la velocidad por ley de Faraday podemos obtener la corriente.

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{i}{nF}$$

$$i = \frac{d[H^+]}{dt} * (n * F)$$

Como.

$$\frac{d[H^+]}{dt} = 0.09384 \frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{hr}}$$

$$n = 2$$

$$F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Entonces.

$$i = 0.09384 \frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{hr}} * \left(2 * 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)$$

$$i = 18,111.12 \frac{\text{C}}{\text{L} * \text{hr}} * 0.1\text{L}$$

$$i = 1,811.112 \frac{\text{C}}{\text{hr}}$$

Lo pasamos a amperes.

$$i = 1,811.112 \frac{\text{C}}{\text{hr}} \left| \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} \right.$$

$$i = 0.503 \text{ A} = 503 \text{ mA}$$

Como el área es de 32cm^2 , se tiene una densidad de corriente de

$$j = 15.72 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

A.2. Calculo Teórico Del Tiempo De Agotamiento De La Solución De Decapado Natural A Partir De Datos Cinéticos.

Para calcular el tiempo al cual se llega al agotamiento del H_2SO_4 (0.5N), partimos de la siguiente ecuación:

$$[H^+] = [H^+]_0 \exp(-k \cdot A \cdot t)$$

Sabemos que:

$$[H^+]_0 = 4.08M$$

$$[H^+] = 0.5M$$

$$k' = k \cdot a$$

$$k' = 0.023$$

Entonces, despejando t, de la ecuación.

$$[H^+] = [H^+]_0 e^{-k't}$$

$$\frac{[H^+]}{[H^+]_0} = e^{-k't}$$

$$\ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0} = -k't$$

$$t = \frac{\ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0}}{-k'}$$

Por lo tanto.

$$t = \frac{\ln \frac{0.5M}{4.08M}}{-0.023}$$

$$t = 91.27 \text{ hr.}$$

De esta manera calculamos tiempos para diferentes concentraciones finales, para el decapado natural, es decir para $k = -0.023$, sabiendo que el área de la placa es de 32 cm^2 .

Tabla 7. Datos de Concentración y tiempos de permanencia total.

$[H^+]_0$	$[H^+]$	t
M	M	Hr
4.08	0.5	91.2714856
4.08	0.7	76.6422579
4.08	0.9	65.7155437
4.08	1.1	56.9907308
4.08	1.3	49.7275097
4.08	1.5	43.5057339
4.08	1.7	38.0638581
4.08	1.9	33.227961
4.08	2.1	28.8765062
4.08	2.3	24.9212115
4.08	2.5	21.2959242
4.08	2.7	17.949792
4.08	2.9	14.8428805
4.08	3.1	11.9432555
4.08	3.3	9.22497913
4.08	3.5	6.66669652
4.08	3.7	4.25061603
4.08	3.9	1.96175806

A.3. Calculo Teórico Del Tiempo De Agotamiento De La Solución De Decapado Con Electrooxidación.

Para calcular el tiempo al cual se llega al agotamiento del H_2SO_4 (0.5N) con electrooxidación sabemos que:

$$i = 900 \text{ mA} = 0.9 \text{ A} = 3240 \text{ C/Hr.}$$

$$A = 32 \text{ cm}^2$$

$$j = 28.125 \text{ mA/cm}^2.$$

$$[H^+]_0 = 4.08M$$

$$[H^+] = 0.5M$$

$$[H^+]_{cons} = 3.58 M$$

Con estos datos y a partir de los protones consumidos podemos saber el tiempo al cual parar el experimento para llegar a la concentración deseada (0.5 M).

$$[H^+]_{cons} = 3.58 M$$

Como el volumen de la solución era de 200 ml, podemos pasar esta molaridad a masa:

$$[H^+]_{cons} = 3.58 \frac{\text{mol}}{L} * 0.2L = 0.716 \text{ mol}$$

Con estos moles podemos obtener la carga, sabiendo el número de electrones transferidos y el valor de la constante de Faraday, por lo que tenemos que la carga es:

$$[H^+]_{cons} = 0.716 \text{ mol} * \left(1 * 96500 \frac{C}{\text{mol}}\right) = 69094 C = \text{Carga}$$

Como la corriente que aplicamos fue de 0.9 A que es igual a 3240 C/Hr y encontramos que la carga total es de 69094 C, entonces podemos obtener el tiempo que tardara en transferirse esta carga aplicando la corriente de 900 mA. Por lo tanto:

$$\text{Tiempo} = \frac{69094 C}{3240 C/Hr}$$

$$\text{Tiempo} = 21.32 \text{ Hrs}$$

Con el procedimiento anterior se pueden obtener los tiempos para distintas concentraciones.

A.4. Calculo De La Corriente Para Un Área De 200 cm², Un Volumen De 2L Y Una Concentración Agotada De 0.5 M (Baño Con Volumen Mayor).

Para poder obtener la corriente necesaria para una placa de distinta área y en un volumen diferente, podemos partir de lo siguiente

Conociendo los siguientes datos

$$[H_2SO_4] = 2.04M = 4.08N$$

$$[H^+]_0 = 4.08M$$

$$[H^+] = 0.5 M$$

Primero se convertirá la molaridad a masa de manera que la nueva ecuación sea

$$[m^+] = [m^+]_0 e^{-k't}$$

Sabemos que el volumen de solución será de 2 L, por lo tanto.

$$[H^+]_0 = 4.08M * 2L = 8.16 mol = [m^+]_0$$

$$[H^+]_{rem} = 0.5 M * 2 L = 1 mol = [m^+]$$

$$[H^+]_{cons} = 8.16 - 1 = 7.16 mol$$

Teniendo en cuenta que 7.16 mol de H⁺ se han consumido, estos los podemos convertir a carga, para posteriormente poder calcular el tiempo al cual se llega a esta concentración.

$$7.16 mol * \left(1 * 96500 \frac{C}{mol}\right) = 690,940 C$$

$$q = 690,940 C$$

Además de pruebas anteriores se sabe que la corriente óptima para realizar el decapado con corriente y poder acelerar el proceso es de 900 mA con una placa de 32 cm², una densidad de corriente de 28.125 mA/cm².

En este caso será un área de 200 cm², por lo que sabiendo la densidad de corriente aplicada para las pruebas a 900 mA, multiplicamos esta densidad por el área nueva.

$$28.125 \frac{mA}{cm^2} * 200 cm^2 = 5625 mA$$

Por lo que para un área de 200 cm² la corriente que se tendrá que aplicar será de 5625 mA.

Teniendo datos de carga (690, 940 C) y la corriente a aplicar (5.625 A), se puede obtener el tiempo al cual se llegara a la concentración de agotamiento establecida.

Para calcular el tiempo, sabemos que.

$$Q = 690, 940 C$$

$$i = 5625 mA = 5.625 A = 5.625 \frac{C}{seg}$$

$$t = \frac{q}{i}$$

Por lo tanto.

$$t = \frac{690, 940 C}{5.625 \frac{C}{seg}} = 122, 833.7778 seg = 34.12 Hrs$$

En conclusión, si aplicamos una corriente de 5.625 A, tardaremos un tiempo de 34.12 horas para llegar a una concentración de 0.5 M de acidez en el baño de decapado.

Con la placa de 32 cm² aplicándole una corriente de 900 mA se llegaba al agotamiento establecido en 20 horas, pero solo se obtenían 200 ml del baño modelo de decapado, si quisiéramos obtener 2 litros con estas condiciones, tardaríamos un tiempo total de 200 horas en llegar al agotamiento, comparado esto con el tiempo calculado para las

nuevas condiciones de área (200 cm^2), corriente (5.625 A) y volumen (2L) que fue de 34.12 horas, tenemos un tiempo menor.

Lo estamos obteniendo en menos de la mitad de tiempo, por lo que nos estamos ahorrando un 82.94% de tiempo en obtener la solución agotada.

A.5. Caracterización Del Baño Agotado

A.5.1 Estudio teórico

Para determinar la factibilidad de recuperar el H_2SO_4 de los baños agotados de decapado, los cuales contienen normalmente, aparte del hierro como especie principal, pequeñas cantidades de una variedad de metales y que pudieran interferir en el proceso de electrodiálisis, fue necesario identificar y cuantificar los metales presentes en los baños de decapado ácido agotados. La determinación del contenido de metales se realizó mediante espectroscopia de emisión por plasma (ICP) mediante la cual se cuantificó el contenido final de metales del baño modelo de decapado ácido agotado.

Además se realizó una prueba por pérdida de peso solo para el Hierro, obtenida de la medición de peso de las placas utilizadas en el decapado con corriente antes y después de meterlas en la solución, para tener una comparativa de lo obtenido por ICP.

A.5.2 Resultados del estudio.

El baño modelo agotado obtenido del decapado de la placa de A36 generó residuos que fueron caracterizados mediante ICP. De los resultados obtenidos de este análisis, se observó, como se esperaba, la presencia de hierro y sulfatos en altas concentraciones en comparación con los demás elementos. Estos datos son relevantes ya que constituyen una referencia para dar una noción de la cantidad máxima de subproductos que pueden ser recuperados.

Los resultados esperados para esta caracterización, era que en la solución existiera una concentración mucho mayor de hierro, esto debido a que la composición de la

placa A36, la cual se estaba decapando, tiene una composición del 97% de hierro. Efectivamente los resultados obtenidos de análisis químico, se observó, la presencia en mucho mayor concentración de Hierro comparado con los demás metales encontrados.

A continuación se muestra una tabla de los elementos encontrados en mayor proporción en la solución de baño modelo de decapado agotado.

Tabla 8. Elementos existentes en el baño modelo de decapado agotado.

Baño modelo	
Elemento	Concentración (mg/L)
Fe	88562.5
Cr	1009
B	255.8
Mn	136.4
K	41.5
Na	41.2

El resultado obtenido por este método para el hierro fue comparado con lo obtenido en los cálculos teóricos, y se encontró que estos valores son cercanos, ya que el valor presentado en la tabla para la concentración de hierro es de 88562.5 mg/L y el obtenido a partir de cálculos teóricos fue de 93000 mg/L, (una diferencia ligeramente menor al 5%), por lo que con esto podemos validar los cálculos teóricos realizados.

A.6. Escalamiento

A.6.1. Cálculos Para El Escalamiento Geométrico

A.6.1.1. Electrodo

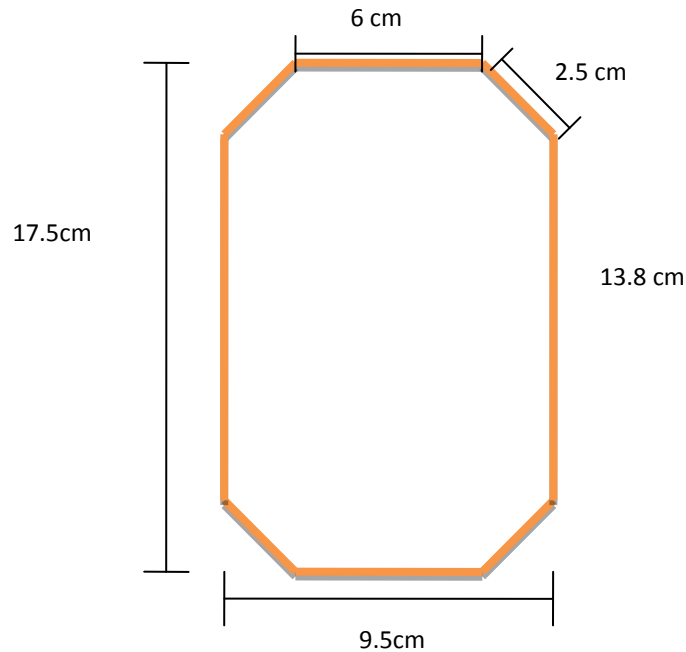


Figura 53. Medidas del electrodo a escalar.

Escalando 1:4

Partiendo de las medidas reales del electrodo, seguimos la siguiente metodología

Primero obtenemos un número adimensional del cociente de las dos partes a escalar, otorgándole a este una incógnita. Para obtener el alto y ancho se realiza de la siguiente manera:

Se divide el valor menor entre el mayor, obteniendo así el cociente.

$$\gamma = \frac{a}{l} = \frac{6}{13.8}$$

$$\gamma = 0.4348$$

Como lo queremos escalar 1:4, dividimos el valor de a entre 4

$$a = \frac{6}{4} = 1.5$$

Obteniendo así el valor para el ancho del electrodo.

Una vez obtenido esto, solo nos falta saber el valor de L , como sabemos el valor de A y de Y , solo despejamos L para obtener su valor.

$$l = \frac{a}{\gamma}$$
$$l = \frac{1.5 \text{ cm}}{0.4348 \text{ cm}} = 3.45$$

Por lo que las nuevas medidas serán para $a = 1.5 \text{ cm}$ y $l = 3.45 \text{ cm}$.

Para obtener la diagonal del electrodo de las esquinas se sigue un procedimiento similar.

$$\alpha = \frac{d}{l} = \frac{2.5}{13.8}$$
$$\alpha = 0.1811$$

Como ya se sabe el valor de l , anteriormente obtenido, se despeja d .

$$d = l * \alpha$$
$$d = 3.45 \text{ cm} * 0.1811$$
$$d = 0.6248 \text{ cm}$$

Para el contorno de este, como si fuera el rectángulo total.

$$\delta = \frac{A}{L} = \frac{9.5}{17.5}$$
$$\delta = 0.5428$$

Dividiendo A entre 4

$$A = \frac{9.5}{4} = 2.375$$

Despejando L

$$L = \frac{A}{\delta} = \frac{2.375}{0.5428}$$
$$L = 4.375$$

Por lo que las nuevas medidas serán:

$$A = 2.375 \text{ cm}$$

$$L = 4.375 \text{ cm}$$

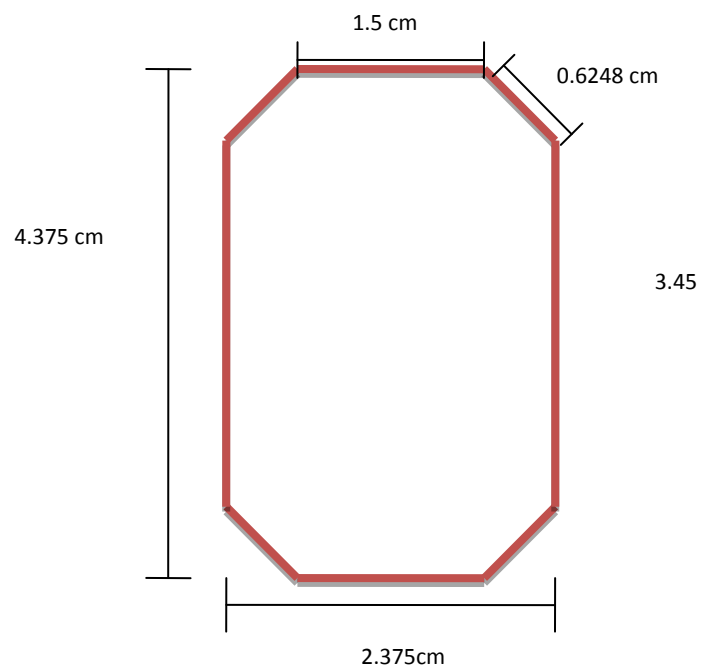


Figura 54. Medidas del electrodo escalado 1:4.

Obteniendo así el valor para el ancho del electrodo.

Una vez obtenido esto, solo nos falta saber el valor de L, como sabemos el valor de A y de ϵ , solo despejamos L para obtener su valor.

$$L = \frac{A}{\epsilon}$$
$$L = \frac{4 \text{ cm}}{0.666} = 6 \text{ cm}$$

Por lo que las nuevas medidas serán para **A= 4 cm y L= 6 cm**.

Para la parte interior del electrodo, se realiza de la misma manera.

$$I = \frac{a}{l} = \frac{6.1 \text{ cm}}{14.3 \text{ cm}}$$
$$I = 0.426$$

Como lo queremos escalar 1:4, dividimos el valor de a entre 4

$$a = \frac{6.1}{4} = 1.525$$

Obteniendo así el valor para el ancho del electrodo.

Despejando para obtener l,

$$l = \frac{a}{I}$$
$$l = \frac{1.525 \text{ cm}}{0.426} = 3.58 \text{ cm}$$

Por lo que las nuevas medidas serán para **a= 1.525 cm y l= 3.579 cm**.

Para obtener la diagonal del electrodo de las esquinas.

$$\lambda = \frac{v}{l} = \frac{2.6 \text{ cm}}{14.3 \text{ cm}}$$

$$\lambda = 0.1818$$

Como ya se sabe el valor de l , anteriormente obtenido, se despeja d .

$$v = l * \alpha$$

$$v = 3.579 \text{ cm} * 0.1818$$

$$v = \mathbf{0.6506 \text{ cm}}$$

Para el diámetro de la entrada de fluido, ubicado en la esquina del promotor, se realiza lo siguiente.

$$\theta = \frac{d}{D}$$

Siendo D , el diámetro de la entrada del fluido y d , la distancia entre los canales donde pasa el fluido después de pasar por la entrada.

$$\theta = \frac{0.125 \text{ cm}}{2.6 \text{ cm}}$$

$$\theta = 0.048$$

Como el diámetro es igual a v , anteriormente obtenida, y conociendo Θ , solo despejamos para obtener d .

$$d = D * \theta$$

$$d = 0.6506 \text{ cm} * 0.048$$

$$d = \mathbf{0.03125}$$

Para el contorno donde se encuentran los canales por donde pasa el fluido.

$$\zeta = \frac{a_2}{l_2}$$

$$\zeta = \frac{2.35 \text{ cm}}{2.6 \text{ cm}}$$

$$\zeta = 0.9038$$

Como l_2 , es igual a D, entonces conocemos los valores de l_1 y de ζ , por lo que solo despejamos para obtener a_2 .

$$a_2 = \zeta * l_2$$

$$a_2 = 0.9038 * 0.6506 \text{ cm}$$

$$a_2 = \mathbf{0.588 \text{ cm}}$$

Para el cuadro que se encuentra a la mitad del contorno donde se encuentran los canales por donde pasa el fluido.

$$\Psi = \frac{a_3}{l_3}$$

$$\Psi = \frac{0.125 \text{ cm}}{0.2 \text{ cm}}$$

$$\Psi = 0.625$$

Como el valor de a_3 es igual a d, antes obtenido, solo despejamos para obtener l_3 .

$$l_3 = \frac{a_3}{\Psi}$$

$$l_3 = \frac{0.03125 \text{ cm}}{0.625}$$

$$l_3 = \mathbf{0.05 \text{ cm}}$$

Por lo que las nuevas medidas son.

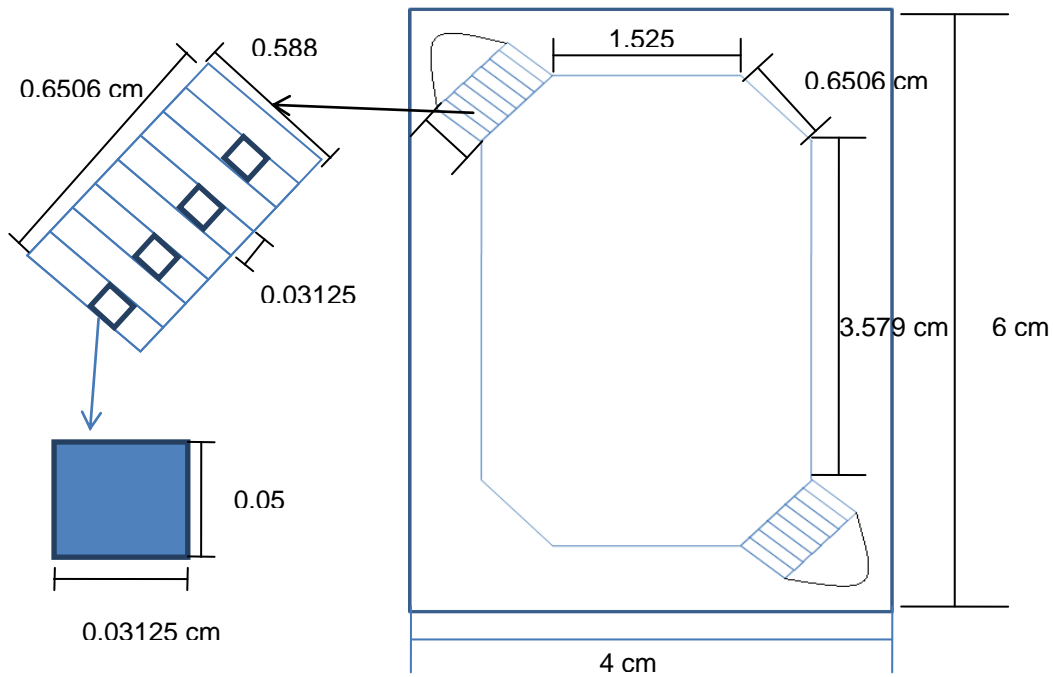


Figura 56. Medidas del Promotor de Turbulencia escalado 1:4.

A.6.2. Cálculo Para El Escalamiento Hidrodinámico.

En este tipo de escalamiento tratamos de mantener constante el número de Reynolds y obtener la nueva velocidad para la celda a escala a partir de la grande.

Para esto partimos de la obtención del número de Reynolds para la celda grande, de la siguiente manera.

$$Re = \frac{u * de}{\nu}$$

Siendo

Re, el número de Reynolds

de, el diámetro equivalente

u , la velocidad

ν , la viscosidad dinámica

El diámetro equivalente está dado por la siguiente ecuación

$$de = \frac{2(\delta * w)}{\delta + w}$$

δ , Espesor

H, Altura

Sabemos que

$$\delta = 1.5 \text{ mm} = 0.15 \text{ cm}$$

$$w = 2.6 \text{ cm}$$

$$de = \frac{2(0.15 \text{ cm} * 2.6 \text{ cm})}{0.15 \text{ cm} + 2.6 \text{ cm}} = 0.284 \text{ cm}$$

La viscosidad dinámica está dada por la siguiente ecuación

$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

Donde

μ , es la viscosidad cinemática.

ρ , es la densidad.

Sabemos que

$$\mu = 1.01 \times 10^{-3} \text{ Kg/mseg.}$$

$$\rho = 1033 \text{ Kg/m}^3.$$

Por lo tanto

$$v = \frac{1.01 \times 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{m} * \text{seg}}}{1033 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}} = 9.77735 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}} = 9.77735 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

La velocidad la obtenemos de la siguiente ecuación.

$$u = \frac{Q}{A_T * \varepsilon}$$

Siendo

Q, El caudal.

A_T , El área transversal.

ε , Porosidad.

Conocemos el caudal y la porosidad

$$Q = 50 \text{ L/Hr.} = 13.8 \text{ cm}^3/\text{seg.}$$

$$\varepsilon = 0.8$$

El área transversal viene dada por la siguiente ecuación.

$$A_T = \delta * w$$

Siendo

δ , el espesor.

h, el ancho por donde entra el fluido.

Sabemos que

$$\delta = 1.5 \text{ mm} = 0.15 \text{ cm}$$

$$w = 2.6 \text{ cm}$$

Entonces tenemos que el área transversal es

$$A_T = 0.15 \text{ cm} * 2.6 \text{ cm} = 0.39 \text{ cm}^2$$

De esta manera ya podemos obtener la velocidad, sustituyendo los valores ya conocidos

$$u = \frac{13.8 \frac{cm^3}{seg}}{0.39 cm^2 * 0.8062} = 43.89 \frac{cm}{seg}$$

Una vez conocidos todos los valores necesarios para obtener el número de Reynolds, solo sustituimos estos en la ecuación de Reynolds.

$$Re = \frac{u * dH}{\nu}$$

$$Re = \frac{43.89 \frac{cm}{seg} * 0.284 cm}{9.77735 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{seg}}$$

Por lo tanto el Reynolds es igual a

$$Re = 1274.86$$

Como queremos que la celda escalada permanezca con el número de Reynolds igual a la grande, este valor lo mantenemos y a partir de este podemos obtener la velocidad y el nuevo caudal para la celda pequeña. Esto lo realizamos de la siguiente manera.

Como ya sabemos la ecuación para obtener el Reynolds es la siguiente

$$Re = \frac{u * dH}{\nu}$$

De donde pretendemos obtener el valor de la velocidad nuevo, para la celda pequeña. De esta ecuación conocemos el número de Reynolds y la viscosidad cinemática, que se mantienen constantes de la celda grande y solo nos faltaría conocer el diámetro hidráulico para la celda pequeña, que podemos calcularlo.

Como ya sabemos el diámetro hidráulico está dado por la siguiente ecuación

$$dH = \frac{2(\delta * w)}{\delta + w}$$

δ , Espesor

w, Altura

Sabemos que para la celda pequeña

$$\delta = 1.5 \text{ mm} = 0.15 \text{ cm}$$

$$h = 0.6506 \text{ cm}$$

$$dH = \frac{2(0.15 \text{ cm} * 0.6506 \text{ cm})}{0.15 \text{ cm} + 0.6506 \text{ cm}} = 0.244 \text{ cm}$$

De esta manera como ya sabemos qué.

$$Re = 1286.77$$

$$v = 9.77735 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

$$dH = 0.244 \text{ cm}$$

$$u = ?$$

De la ecuación del número de Reynolds despejamos u, quedando

$$u = \frac{Re * v}{dH}$$

Entonces

$$u = \frac{1274.86 * 9.77735 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}}{0.244 \text{ cm}}$$

$$u = 51.06 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

Tenemos que la velocidad para la celda pequeña debe de ser igual a 51.56 cm/seg. A partir de esta podemos obtener el caudal para esta celda pequeña.

Como sabemos la velocidad es igual a

$$u = \frac{Q}{A_T * \varepsilon}$$

Despejando Q, tenemos

$$Q = u * A_T * \varepsilon$$

De esta se conoce

$$u = 51.08 \text{ cm/seg}$$

El área transversal la calculamos para esta celda pequeña.

$$A_T = 0.15 \text{ cm} * 0.6506 \text{ cm} = 0.09759 \text{ cm}^2$$

$\varepsilon = 0.8062$, esta porosidad para la celda pequeña no cambia, se supone que es la misma.

Entonces, sustituyendo los valores tenemos,

$$Q = 51.06 \frac{\text{cm}}{\text{seg}} * 0.09759 \text{ cm}^2 * 0.8062$$

$$Q = 4.017 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} = 14.5 \frac{\text{L}}{\text{Hr}}$$

A.6.3. Cálculos Para El Escalamiento De Tiempos Característicos.

Partimos de la curva de tiempos de residencia.

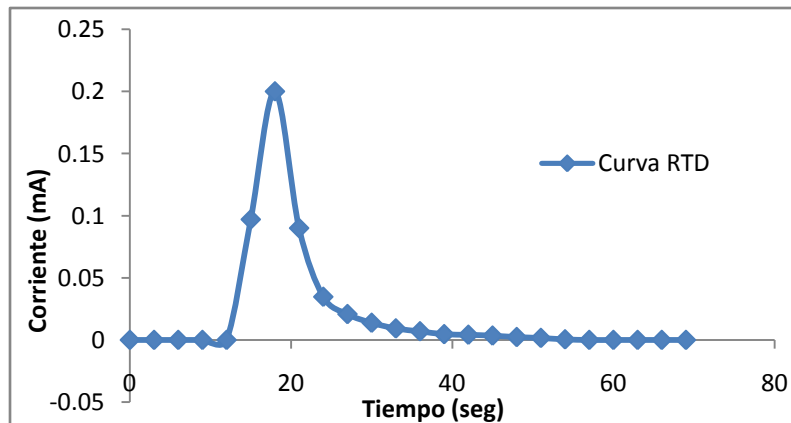


Figura 59. Muestra los tiempos de residencia del reactor de ED

Calculando la distribución de tiempos de residencia (RTD), a partir de los datos experimentales.

Primero obtenemos el área bajo la curva o la integral del grafico anterior.

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C}{Q} dt = 1$$

Siendo $Q = \int_0^{\infty} C dt$ ó $Q = \sum C \Delta t$

De esta manera

Q= 1.467399

Para determinar E o la RTD, tenemos que $E = \frac{C}{Q}$

Aplicando la ecuación para obtener E, tenemos el siguiente gráfico.

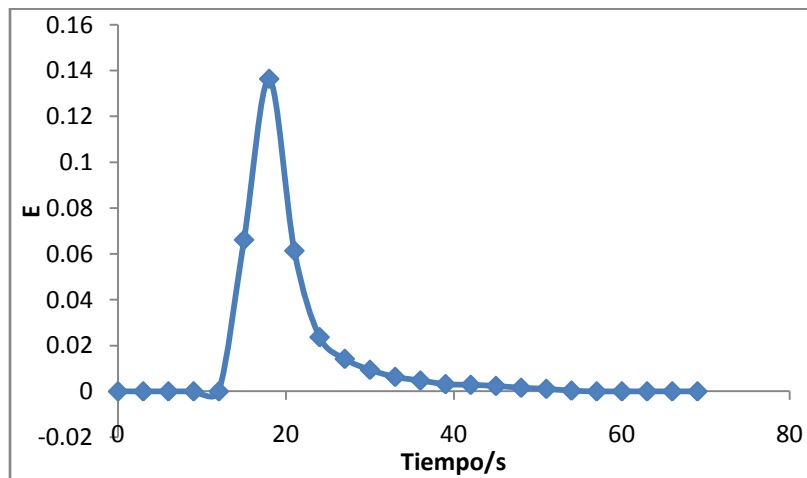


Figura 60. Muestra la distribución de tiempos de residencia.

Con los datos que se obtuvieron en ese estudio se obtuvo la curva de distribución de tiempos de residencia o curva E, la cual es una normalización de la curva de los tiempos de residencia, y a los datos de esta curva se le aplicó un modelo de dispersión, [61], es decir considerando el flujo en pistón de un fluido al que le superponemos un grado de retromezcla o intermezcla. Esta condición implica que no existen zonas

mueras ni hay desviaciones o cortocircuitos de fluido en el recipiente, y el modelo de flujo se llama **flujo disperso en pistón** o, abreviadamente, **modelo de dispersión**. Esto significa que vamos a calcular el parámetro, C_θ en función del coeficiente de dispersión axial, la velocidad, la longitud y el promedio de tiempos.

Para dispersión grande.

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right]$$

Del modelo anterior tenemos que obtener el valor de (D/uL) , ya que lo desconocemos. Este se puede obtener a partir de la varianza de la curva C.

$$\sigma_\theta = 2 \frac{D}{uL}$$

De esta manera, tenemos que conocer el valor de σ_θ , para conocer el valor de D/uL , por lo que.

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}$$

Para esto desconocemos el tiempo promedio, por lo que tendremos que calcularlo, de la siguiente manera.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tcdt}{\int_0^\infty cdt} \quad \text{Ó} \quad \bar{t} \cong \frac{\sum tc\Delta t}{\sum c\Delta t}$$

De esta manera, se conocen los datos de tiempo y concentración, por lo que solo aplicamos las ecuaciones, obteniendo

$$\bar{t} = \frac{30.113236}{1.467399}$$

$$\bar{t} = 20.52$$

Solo nos faltaría elevarla al cuadrado

$$\bar{t}^2 = 421.0704$$

Para obtener σ .

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 c dt}{\int_0^{\infty} c dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 c dt}{\int_0^{\infty} c dt} - \bar{t}^2$$

Ó

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t - \bar{t})^2 c \Delta t}{\sum c \Delta t} = \frac{\sum t^2 c \Delta t}{\sum c \Delta t} - \bar{t}^2$$

Después de despejar las ecuaciones anteriores se obtuvo lo siguiente.

$$\sigma^2 = 39.3462 \quad \text{Y} \quad \bar{t}^2 = 421.0704$$

Y como

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{39.3462}{421.0704}$$
$$\sigma_{\theta} = 0.0934$$

Ahora como

$$\sigma_{\theta} = 2 \frac{D}{uL}$$

Despejamos D/uL

$$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma_{\theta}}{2} = \frac{0.0934}{2}$$

Por lo tanto.

$$\frac{D}{uL} = 0.04665$$

Ahora para calcular el valor de Θ , que también se desconoce.

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}$$

Por lo que con esta ecuación se irá despejando a diferentes tiempos.

De esta manera podemos aplicar el modelo de Levenspiel para recipientes cerrados.

$$C_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/uL)}\right]$$

Para ir obteniendo los distintos puntos, se irá resolviendo este modelo para cada tiempo, es decir se irá obteniendo un θ diferente, ya que $\theta = t/\bar{t}$, donde se irá variando el tiempo. De esta manera se podrá obtener la curva C_{θ} .

Como la cinética de reacción de este proceso es de primer orden, tenemos que.

$$\tau_{real} = \frac{L}{u} = \frac{17.5 \text{ cm}}{43.89 \frac{\text{cm}}{\text{s}}} = 0.3987 \text{ s}$$

$$\tau_{escala} = \frac{L}{u} = \frac{4.375 \text{ cm}}{51.06 \frac{\text{cm}}{\text{s}}} = 0.085 \text{ s}$$

Si con estos tiempos de residencia obtenemos los diferentes valores de Θ , para el modelo de dispersión obtenemos el siguiente gráfico.

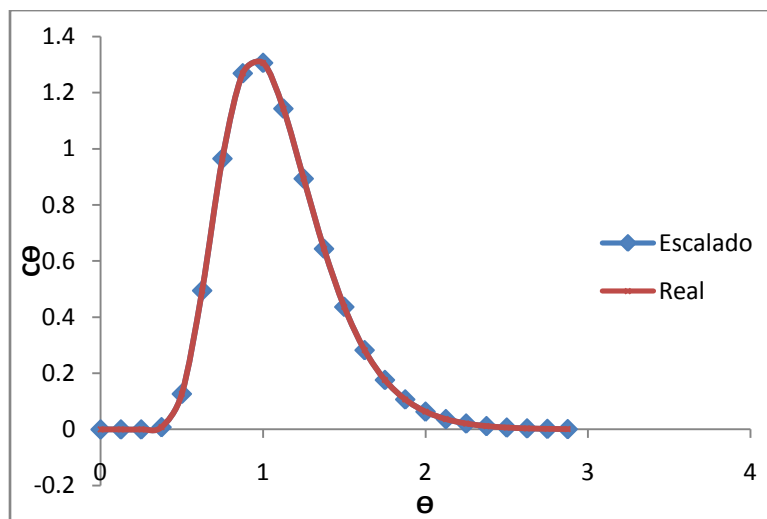


Figura 61. Comparación de los tiempos característicos para ambas dimensiones utilizando un flujo de 50 L/h y un gap de 1.5 mm

En el cual observamos que los gráficos son iguales.

Como se obtuvo el D/uL , para la celda real, a partir de esta, podemos obtener el coeficiente de dispersión, es decir D , ya que conocemos u , la velocidad, y conocemos L , la longitud.

$$\frac{D}{uL} = 0.04665$$

Despejando D .

$$D = 0.04665 * u * L$$

$u = 43.89 \text{ cm/s}$.

$L = 17.5 \text{ cm}$

$$D = 0.04665 * 43.89 \frac{\text{cm}}{\text{s}} * 17.5 \text{ cm}$$

$$D = 35.83 \text{ s}^{-1}$$

Como para la celda escalada queremos que D/uL se mantenga, tendremos un D diferente.

$$D = 0.04665 * u * L$$

$u = 51.06 \text{ cm/s}$.

$L = 4.375 \text{ cm}$

$$D = 0.04665 * 51.06 \frac{\text{cm}}{\text{s}} * 4.375 \text{ cm}$$

$$D = 10.42 \text{ s}^{-1}$$