

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS COMO  
ALTERNATIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS EN  
LA INDUSTRIA GALVÁNICA – ESTUDIO PARA NÍQUEL**

**ELDA JULIANA ARDILA PADILLA**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL  
BOGOTÁ  
2005**

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL PROCESO DE ELECTRÓLISIS COMO  
ALTERNATIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS EN  
LA INDUSTRIA GALVÁNICA – ESTUDIO PARA NÍQUEL**

**ELDA JULIANA ARDILA PADILLA**

**Tesis de Grado presentada como requisito para optar al título de  
Magíster en Ingeniería civil**

**Director**

**ING. MANUEL RODRÍGEZ SUSA**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL  
BOGOTÁ  
2005**

Dedicado a Dios, en quien siempre confío, a mi familia por su amor, apoyo, dedicación y paciencia, a mis abuelitos, a Mauricito y a mis amigos. Gracias a todos por estar siempre a mi lado y apoyarme en este sueño.

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus agradecimientos a:

El Ingeniero Manuel Rodríguez Susa por sus valiosas orientaciones y asesoría durante la realización de este proyecto.

Al Ingeniero Elías Rodríguez por su colaboración.

Al Laboratorio de Química de Colcerámica S.A. Negocio de Grifería.

Al Laboratorio Ambiental del Centro de Innovación Tecnológica de la Universidad de los Andes.

## CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. JUSTIFICACIÓN	3
3. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	5
3.1 Objetivo General	5
3.2 Objetivos Específicos	5
3.3 Metodología	5
3.4 Contexto de la Aplicación - Procesos de Galvanoplastia	6
4. NOMENCLATURA	10
5. MARCO TEÓRICO	11
5.1 Leyes que rigen el proceso	13
5.1.1 <i>Ley de Ohm</i>	13
5.1.2 <i>Ley de Faraday</i>	13
5.1.3 <i>Ley de Fick</i>	14
5.2 Parámetros que controlan el proceso	14

5.2.1	<i>pH</i>	15
5.2.2	<i>Densidad de corriente</i>	16
5.2.3	<i>Voltaje</i>	16
5.2.4	<i>Corriente</i>	16
5.2.5	<i>Temperatura</i>	17
5.2.6	<i>Naturaleza del Metal</i>	17
5.2.7	<i>Distancia entre electrodos</i>	18
5.2.8	<i>Concentración</i>	18
5.2.9	<i>Conductividad</i>	18
5.2.10	<i>Mezcla</i>	18
5.3	<i>Diseño de la celda</i>	19
5.3.1	<i>Tipo de Celdas Electrolíticas</i>	20
5.3.2	<i>Electrodos</i>	21
5.3.3	<i>Metal a recuperar</i>	22
6.	<b>MATERIALES Y METODOLOGIA</b>	24

6.1 Celda Electrolítica RETEC®	24
6.1.1 <i>Electrodos</i>	25
6.1.2 <i>Fuente de alimentación continua</i>	26
6.2 Celda Electrolítica Hull®	27
6.3 Electrolito	28
6.4 Procedimiento Metodológico	28
7. RESULTADOS Y ANALISIS	33
7.1 Efecto del pH en la remoción de níquel	33
7.2 Efecto de la densidad de corriente en la remoción de níquel	35
7.3 Efecto de la distancia entre electrodos en la remoción de níquel	38
7.4 Efecto de la temperatura en la remoción de níquel	40
7.5 Efecto de la concentración en la remoción de níquel	43
7.6 Efecto del tiempo de electrólisis en la remoción de níquel	45
7.7 Efecto de la mezcla en la remoción de níquel	46
7.8 Disminución de eficiencia en el proceso	49

7.9 Reutilización del metal recuperado y caracterización final del agua	50
8. CONCLUSIONES	53
9. PERSPECTIVAS	55
10. BIBLIOGRAFÍA	56



## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de precipitación	3
Figura 2. Esquema del proceso de electrólisis	4
Figura 3. Esquema del proceso de electro-deposición	8
Figura 4. Esquema pieza de galvanizado	8
Figura 5. Esquema celda electrolítica	11
Figura 6. Celda Electrolítica RETEC®	24
Figura 7. Bomba de recirculación	25
Figura 8. Barras anódica y catódica	25
Figura 9. Cátodos	25
Figura 10. Ánodos	26
Figura 11. Fuente de Alimentación Continua	27
Figura 12. Pinza Voltiamperimétrica	27
Figura 13. Celda Hull®	27
Figura 14. pH-Metro	29
Figura 15. Filtro Difusor	29
Figura 16. Conductímetro	29
Figura 17. Esquema del montaje del sistema para la celda RETEC®.	30
Figura 18. Montaje del sistema para la celda RETEC®	30

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla No. 1. Nomenclatura	10
Tabla No. 2. Balance económico para el níquel	23
Tabla No. 3. Combinaciones de Electrodo	26
Tabla No. 4. Parámetros evaluados y rangos de evaluación	31
Tabla No. 5. Matriz Experimental	32
Tabla No. 6. Valores usados para Número de Reynolds	47
Tabla No. 7. Valor de los parámetros de los ensayos de electrólisis	49
Tabla No. 8. Parámetros Fisicoquímicos del agua	52
Tabla No. 9. Valores de los parámetros para obtener la más alta remoción	54

## 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de electro-deposición, tratamiento de superficies y otros con trabajo de metales, causan contaminación a través de descargas de aguas de enjuagues, las cuales contienen substanciales cantidades de metales tóxicos.

El control de dichos residuos se ha convertido en algo extremadamente importante debido a las regulaciones ambientales concernientes a su disposición. Entre los metales que requieren un control cuidadoso están el cadmio, zinc, cobre, cromo, mercurio, plomo, níquel y cianuros de estos metales.

Los estándares propuestos por la EPA (Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos) para descargas en 10.000 galones por día son para el Cobre 4.60 ppm/día y para Níquel 3.6 ppm/día, en promedio en 30 días se puede descargar máximo 2.0 ppm/día de Cobre y 1.80 ppm/día de Níquel.

Para el caso de Colombia el decreto que regula la concentración de metales pesados en los vertimientos es el decreto 1594 del Ministerio del Medio Ambiente el cual estipula para el caso del níquel una concentración máxima en el vertimiento de 4.0 ppm.

Existen diversos procesos de tratamiento dentro de los cuales se encuentran la filtración por membranas, absorción por carbón activado, resinas de intercambio iónico y precipitación; sin embargo, estos métodos son procesos de concentración, en los cuales los metales no pueden ser destruidos, sino que se concentran en solución o en lodos, lo que genera altos costos por disposición de residuos y pérdida de metales.

La recuperación de los metales de las aguas residuales, es una alternativa que no solo podría llevar a una descontaminación de dichas aguas, sino que permitiría pensar en la reutilización de metales y agua de enjuagues, obteniéndose una reducción en los costos de manejo y disposición de residuos, debido a la disminución de lodos y ahorros asociados a la no pérdida de materia prima.

Una de las estrategias de tratamiento que cumple con los requerimientos antes expuestos son los procesos electrolíticos, los cuales presentan una mínima producción de lodos, no necesitan de la adición de otros agentes químicos y los materiales recuperados son de alta pureza (Juang & Ling, 2000).

Dentro de estos procesos se encuentra la electrólisis, la cual parece ser una herramienta interesante para evaluar, ya que no requiere de altos costos de inversión o difíciles técnicas de operación y teniendo en cuenta que los procesos en la industria de electro-platinado se basan en este sistema, sería una herramienta de fácil introducción y ajuste al proceso productivo.

Aunque estudios anteriores han demostrado que el proceso de electrólisis puede ser usado para recuperar metales (Aydin & Yavuz, 1998; Hunsom, Vergnes, Duverneuil, Pruksathorn, & Damronglerd, 2002; Juang & Wang, 2000; Mizuno, Ohmori, Azumi, Akimoto & Takahashi, 2000; Szpyrkowicz, Zilio-Grandi, Kaul & Rigoni-Stern, 1998; Tsai Wang, & Chun Yang, 2001) muchos puntos importantes no están totalmente clarificados.

¿Qué parámetros interfieren en el proceso con mayor relevancia? ¿Cómo es afectada la corriente por las características del electrolito? ¿Qué parámetros afectan la eficiencia de la corriente? ¿Qué eficiencia y tiempo de utilidad tienen los cátodos? ¿Cómo se comporta la recuperación de metal en el tiempo? Entre otros, son puntos que no han sido totalmente esclarecidos.

Por lo anterior la presente investigación, tiene por objeto valorar el uso del proceso de electrólisis como una herramienta para la recuperación de metales pesados de efluentes provenientes de procesos de industria galvánica, en este caso particular el níquel, y valorar en que medida diferentes parámetros pueden afectar el proceso.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Dentro de los procesos galvánicos uno de los problemas mas importantes que se presentan, es la producción de aguas residuales industriales y lodos con un alto contenido de metales pesados como níquel, cromo, paladio y cobre entre otros, lo cual dificulta en gran manera el manejo y disposición que se le dan a estos residuos.

Además del problema antes mencionado, otro tema que amerita atención, es el consumo de importantes cantidades de agua, que pueden estar en el orden de 3000 y 4000 m<sup>3</sup>/mes (Grival), este insumo es usado durante todo el proceso de fabricación de piezas recubiertas con metales, especialmente en procesos de enjuagues, terminando convertido en aguas contaminadas con los metales usados en el proceso.

Uno de los procesos que tradicionalmente es utilizado para descontaminar las aguas producto de los procesos galvánicos, es la precipitación seguida de una filtración (Figura 1), la cual produce un lodo que fácilmente puede ir a un sitio de disposición, sin embargo este proceso tiene asociado altos costos debido a los aditivos que se deben usar para que se lleve a cabo, además de los costos asociados a la disposición de residuos y la pérdida de metales valiosos que son usados como materia prima en el proceso productivo.

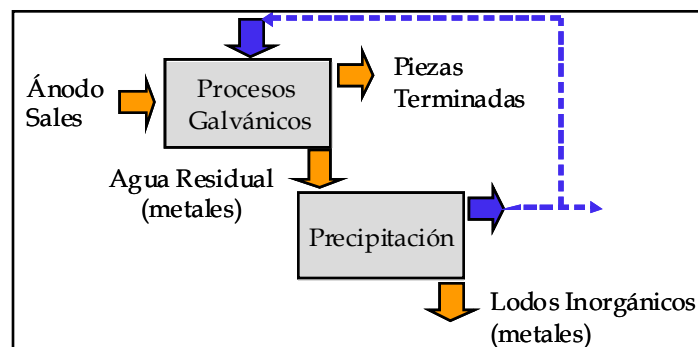


Figura 1. Esquema del proceso de precipitación

Por lo anterior el tratamiento de dichas aguas debe pensarse hacia como llevara cabo la recuperación de dichos metales de los efluentes del proceso, lo cual no solo daría como resultado la descontaminación de las aguas producto del sistema galvánico, sino que a la vez, permitiría la reutilización no solo de los metales sino

también del agua, obteniendo así un beneficio por ahorro en los costos de disposición y manejo de residuos, debido a la disminución de generación de lodos producto del tratamiento del agua, así como ahorros asociados a la reutilización de los metales y agua descontaminada, al poder introducirlos nuevamente al proceso.

Los Procesos Electrolíticos son una de las más importantes estrategias de reciclaje, los cuales permiten la concentración de metales con altos niveles de pureza y a diferencia de los procesos de precipitación las cantidades de lodos que se producen son mínimas.

Dentro de los procesos electrolíticos se encuentra la electrólisis, que no solo puede ser usada como un instrumento para la recuperación de metales, sino que también puede ser utilizada como una herramienta para la destrucción de sustancias tóxicas; por otro lado, esta tecnología no requiere de altos costos de inversión o difíciles técnicas de operación, y tomando en cuenta que los procesos en la industria de la galvanotécnica se basan en este sistema, la electrólisis debe ser considerada como una interesante herramienta para evaluar (Figura 2).

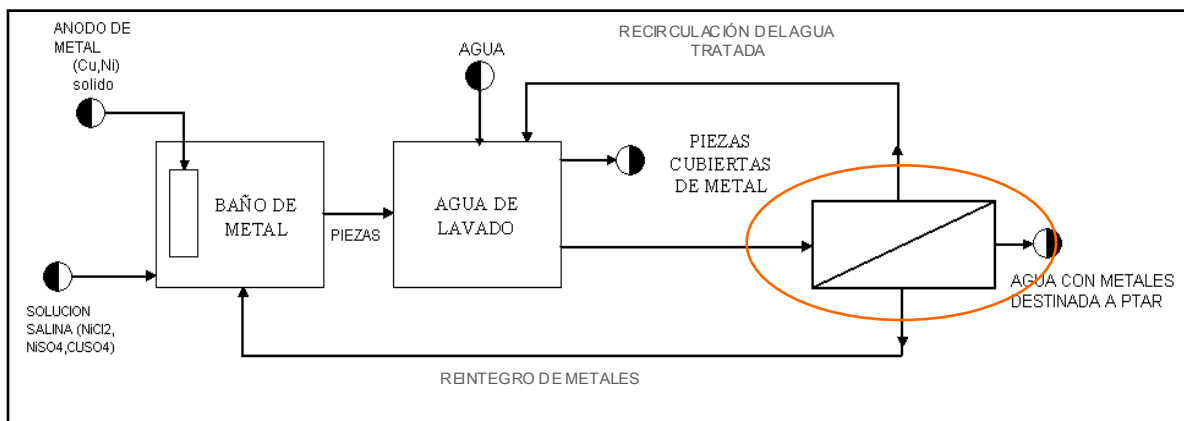


Figura 2. Esquema del proceso de electrólisis (Rodríguez, 2004)

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la presente investigación pretende evaluar el uso del Proceso de Electrólisis, como una herramienta para la recuperación y reutilización de metales pesados como Níquel de efluentes industriales provenientes de procesos galvánicos.

### 3. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

En este capítulo se realizará una descripción general del proyecto “Evaluación preliminar del proceso de electrólisis como alternativa para la recuperación de metales pesados en la industria galvánica – Estudio para Níquel”, especificando sus objetivos, metodología y contexto en el que se enmarca la aplicación de la tecnología.

#### 3.1 Objetivo General

Evaluar el proceso de Electrólisis, como una alternativa para la recuperación de metales pesados como el níquel, de efluentes industriales provenientes de procesos de galvanizado.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Realizar una documentación bibliográfica precisa de cada uno de los temas y conceptos a estudiar, que permita tener herramientas para desarrollar el análisis y evaluación del proceso de electrólisis como una herramienta para la recuperación y reutilización de metales pesados de efluentes industriales de procesos de galvanizado.
- Determinar y evaluar los diferentes parámetros a tener en cuenta para optimizar el proceso de recuperación de metales pesados (Níquel) por medio de electrólisis.
- Realizar el montaje y operación de una celda de electrólisis, la cual será utilizada para llevar a cabo el proceso de recuperación de metales pesados.
- Definir los parámetros ideales que permitan el mejor funcionamiento de la celda de electrólisis para alcanzar niveles de eficiencia altos en la recuperación de metales pesados (Níquel).
- Establecer conceptualmente metodologías de reutilización de los metales recuperados, además de una caracterización del agua resultante del proceso.

#### 3.3 Metodología

Para la realización de la etapa de documentación se utilizaron los recursos de la biblioteca de la Universidad de los Andes, como lo son libros referentes al tema,

bases de datos, investigaciones, documentos y publicaciones. Además se utilizaron herramientas computacionales como bases de datos y publicaciones que se encuentran en la Web.

Para el montaje y operación de la celda de electrólisis se tomaron en cuenta todos los conceptos y conocimientos obtenidos en la etapa de documentación, para así poder establecer los rangos entre los cuales se debían analizar y evaluar los parámetros de funcionamiento de la celda, para alcanzar óptimos resultados.

Para el desarrollo de la parte experimental de la investigación se utilizaron dos celdas de electrólisis: la celda Hull® y la celda RETEC®, de propiedad de Colcerámica S.A.

Se estableció una matriz experimental para analizar y evaluar los parámetros que intervenían de manera más crítica en el funcionamiento de la celda, encontrando de esta manera los valores que permitían un mejor funcionamiento de la misma y evaluando diferentes alternativas.

Se realizaron análisis de concentración de metales (Níquel) y se tomaron medidas de temperatura, conductividad, pH y densidad de corriente para así establecer las condiciones óptimas necesarias para la recuperación de los metales.

Con base en las experiencias recopiladas durante la operación de las celdas electroquímicas y tomando en cuenta los resultados obtenidos durante el análisis de las muestras, se realizó un estudio de resultados y se elaboró el presente documento, donde se muestran los resultados obtenidos en el desarrollo de la investigación.

En este documento se consignan gráficas, tablas, esquemas y todo tipo de herramientas que llevan a un claro entendimiento de los resultados obtenidos, presentan una descripción de cada uno de los fenómenos observados y la explicación conceptual a cada resultado que se presentó.

### **3.4 Contexto de la Aplicación - Procesos de Galvanoplastia**

En el país se encuentran registradas aproximadamente un total de 115 industrias relacionadas con procesos de galvanizado. (Convenio UIS-IDEAM, 1997). La



galvanoplastia es la técnica de obtención por vía electrolítica de depósitos metálicos en la superficie de los metales, aleaciones y cuerpos no metálicos, con el objetivo de modificar sus propiedades superficiales, aumentar su resistencia a la corrosión y al ataque de sustancias químicas e incrementar su resistencia a la fricción y al rayado. (Convenio UIS-IDEAM, 1997).

Las etapas de un proceso de galvanoplastia se dividen en preparación mecánica de la pieza, limpieza física desengrase, lavado de desengrase, decapado, lavado de decapado, electrólisis, lavado en caliente, secado y aceitado. La etapa de mayor interés para la presente investigación es la de electrólisis, específicamente el lavado después de la electro-deposición de los metales.

El cubrimiento metálico se realiza por medio del paso de corriente eléctrica a través de un electrodo el cual entra en contacto con la pieza, formando sobre ella una capa de metal. Antes del cubrimiento la pieza se somete a un proceso de preparación en el que se retiran las impurezas presentes en la superficie tales como grasas, óxidos y partículas del mismo material las cuales pueden hacer que el cubrimiento no sea homogéneo.

Las etapas de preparación de una pieza para el proceso de cubrimiento metálico se dividen en desengrase, decapado (desoxidado) y preparación mecánica de la pieza, es necesario un enjuague después de cada paso de la preparación, para remover las impurezas que quedan en las piezas después de cada proceso.

En la etapa de electro-deposición, la pieza entra en contacto con los iones del metal contenidos en un electrolito y con aplicación directa de corriente. Después de la deposición electrolítica de los metales, la pieza debe ser sometida a una etapa de lavado donde se retiran impurezas provenientes de las pilas de galvanizado (Figura 3). Por último la pieza es sometida a secado y aceitado lo que le da la apariencia final.

Los baños de galvanizado o electrolitos, son soluciones bastante concentradas de los metales a depositar junto con otros componentes que tienen funciones como eliminar burbujas de hidrógeno de la superficie de la pieza y aumentar el brillo superficial de la misma. (Convenio UIS-IDEAM, 1997).

Como se mencionó anteriormente, después de cada una de las etapas de limpieza es necesario realizar un enjuague de agua con el propósito de retirar partículas y sustancias que pueden dañar el proceso de electro-deposición de metales sobre

las piezas. Después del proceso de electro-deposición, también es necesario realizar un enjuague para retirar las partículas de metal sobrantes.

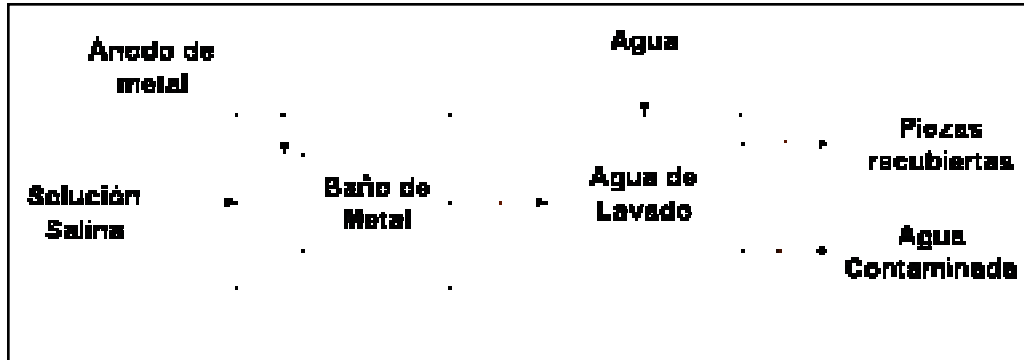


Figura 3. Esquema del proceso de electro-deposición

El agua dedicada a las etapas de enjuague, debe ser muy pura, sin calcio, magnesio y cobre, además es necesario que se encuentre a temperaturas del orden de los 60 grados centígrados, debido a que bajo esta temperatura el agua puede disolver sales y grasas.

Este insumo después del proceso queda totalmente contaminado y debe ser sometido a costosos procesos de tratamiento para su disposición final, el agua que se utiliza en el proceso de enjuague después de la etapa de electro-deposición es el principal interés de la presente investigación, debido a que es el agua que presenta mayores problemas de tratabilidad y donde se encuentran depositados la mayor cantidad de metales.

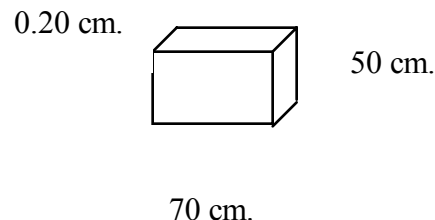


Figura 4. Esquema pieza de galvanizado

Los consumos de insumos en el proceso de galvanizado se dan de la siguiente manera para una pieza con las dimensiones especificadas en la figura 4:

- Lavado desengrase: 0.60 ton agua limpia.

- Lavado decapado: 0.80 ton de agua limpia.
- Electrólisis: 0.0021 ton de metal a depositar.
- Lavado en caliente: 0.35 Ton de agua limpia.
- Lavado final 0.75 ton de agua /ton de producto.
- Energía eléctrica: 105 – 120 Kw. / ton de pieza galvanizada.
- Combustible: 9 GAL / ton de pieza galvanizada

Aproximadamente se producen 2 kilos de lodos/ tonelada de producto después de todo el proceso de galvanizado. (Convenio UIS-IDEAM, 1997).

#### 4. NOMENCLATURA

En la tabla No. 1 se describe la nomenclatura que se tomó, en relación a todos los términos que se manejan en la presente investigación.

Descripción	Símbolo
Peso inicial del cátodo	Pi
Peso final del cátodo	Pf
Diferencia de peso en el cátodo al final del proceso	Pf-Pi
pH	pH
Temperatura	T
Corriente	C
Voltage	V
Densidad de Corriente	D.C
Caudal	Q
Volumen	V
Tiempo de Electólisis	t
Conductividad Inicial	Condi
Conductividad Final	Condf
Concentración de níquel inicial	(Ni) i
Concentración de níquel final	(Ni) f
Número de Reynolds	R
Porcentage de remoción	%R

Tabla No. 1. Nomenclatura

## 5. MARCO TEÓRICO

La electrólisis es el proceso de recubrimiento electrofítico con metales, se rige por el principio de conservación de la materia, siempre que exista una sustancia que ceda electrones (se oxide) existirá otra que los tome (se reduzca).

Un oxidante y un reductor completamente mezclados en una solución permiten el intercambio electrofítico entre ellos, el único nexo entre el agente oxidante y el reductor son los electrones ganados o perdidos, por lo que las reacciones de oxidación y reducción se pueden hacer en recipientes separados unidas por un conductor metálico que transporte electrones.

En el proceso de electrólisis los electrones se transfieren desde o hacia reactantes o productos, estos electrones son donados o aceptados por los electrodos y deben ser vistos como reactivos o productos también.

Una celda electrofítica contiene un ánodo (agente oxidante) y un cátodo (agente reductor) inmersos en un electrolito (Figura 5), cuando la electrólisis ocurre dentro de esta solución conductora, el anolito es la solución que abarca el ánodo, y así mismo el catolito es la solución que abarca el cátodo.

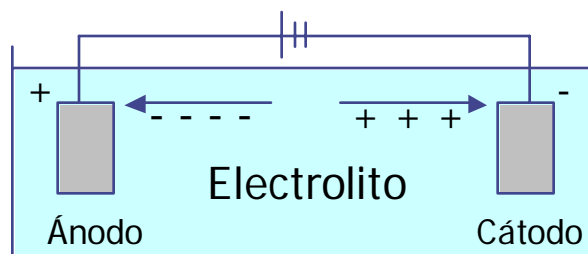


Figura 5. Esquema celda electrofítica

Después de un minuto o dos o si lo era originalmente la superficie del cátodo se empieza a comportar como el metal que se está depositando sobre ella, los iones o moléculas sin carga reaccionan con el electrodo y las moléculas orgánicas reaccionan con el ánodo para ser destruidas por oxidación.

El movimiento iónico es causado por el campo eléctrico existente entre electrodos y la corriente resultante consiste de iones cargados positivamente emigrando hacia el cátodo e iones cargados negativamente emigrando hacia el ánodo.

La solución de un baño contiene el metal a depositar en forma de iones, al pasar la corriente eléctrica por el electrolito, las partículas cargadas de electricidad se ponen en marcha dentro de la solución bajo la influencia de la tensión eléctrica y de esta manera los iones cargados negativamente van hacia el ánodo y los cargados positivamente hacia el cátodo.

La principal fuerza que atrae las partículas al electrodo es la difusión bajo un gradiente de concentración química o diferencia de potencial y no las fuerzas electroestáticas como comúnmente se piensa, por esta razón es importante maximizar la difusión en el proceso. (Hardinger, 1994)

Uno de los problemas más importantes en la aplicación de esta tecnología es la falta de conocimiento en los otros componentes aparte de los metales que se pueden encontrar dentro de los residuos.

Cuando las aguas industriales poseen agentes fuertemente complejos, esto hace más difícil el tratamiento y reduce la eficiencia de remoción de metales ya sea por precipitación convencional, por procesos electrolíticos u otros sistemas de remoción de metales.

Las sales de calcio y magnesio que pueden llegar a encontrarse en los baños compiten con los metales por los sitios de intercambio y reducen la capacidad en proporciones a la razón de su concentración en el agua.

Los metales pesados se pueden remover pero junto a ellos se remueven algunos cationes que no son tan útiles como sodio, calcio, magnesio entre otros, esto resulta en un problema cuando la concentración de estos es mas grande comparada con el contenido de metales.

Una solución a este problema es el uso de resinas selectivas para estas especies, estas proveen una fuerte esperanza para mejorar la concentración de un metal en soluciones fuertemente contaminadas con sales ionizadas.

Los métodos electroquímicos no necesitan la adición de agentes oxidantes externos, dependen del metal y de sus concentraciones y puede ser aplicado con muy buenos resultados en aguas diluidas. La mejor calidad de efluente, el equipo más pequeño y el mayor factor de concentración deben ser balanceados con los altos costos que se pueden presentar.

En los procesos de electrólisis es posible encontrar como productos finales de las reacciones gases como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  y lodos, también se ha podido detectar en algunos casos la presencia de  $\text{NH}_4$ , encontrándose que a mayor pH la cantidad de  $\text{NH}_4$  disminuye.

Durante la electrólisis también es posible que se formen cantidades considerables de calor, se ha encontrado que cuando se aumenta la entrada de voltaje, exceso de calor es generado, el cual se evidencia en el balance de calor, donde se han encontrado pequeños aumentos de calor a la salida de los sistemas con respecto a la entrada. Este exceso de calor es sensible a varios parámetros como por ejemplo el material del electrodo, la temperatura de la electrólisis, la entrada de voltaje y la forma del cátodo.

## 5.1 Leyes que rigen el proceso

El proceso de electrólisis se basa principalmente en tres leyes, la Ley de Ohm, la Ley de Faraday y la Ley de Fick, (Hardinger, 1994). A continuación se especificara cada una de ellas y la forma en que afecta el proceso.

### 5.1.1 Ley de Ohm

La ley de Ohm indica la relación entre corriente, voltaje y resistencia, factores que afectan el proceso de electrólisis, demostrando claramente que el potencial depende de la distancia entre electrodos, la corriente y la resistencia específica.

I = Corriente (Amperios)

U = Voltaje (Voltios)

R = Resistencia (Ohms)

X = Resistencia Especifica

d = Distancia entre electrodos

$$\begin{aligned} I &= U / R \\ U &= I * R \\ U &= i * d / X \end{aligned}$$

### 5.1.2 Ley de Faraday

La electrólisis también se basa en la Ley de Faraday, la cual describe la relación entre la carga total que pasa por el sistema y la cantidad de reacción química que se esta dando, permitiendo conocer el equilibrio teórico del proceso.

$$dm / dt = - M * I * \gamma / (Z * F)$$

Carga total (Corriente/ Tiempo)  $\propto$  Reacción química

$dm / dt$  = Tasa de transferencia de masa.

$M$  = Peso molecular (g).

$Z$  = Valencia del ion (Número de electrones requeridos).

$F$  = Constante de Faraday (96.487 Coulombs (Amp / Sg)).

$I$  = Corriente (Amperios).

$\gamma$  = Eficiencia de la corriente.

### 5.1.3 Ley de Fick

La Ley de Fick es otra ley importante que rige el proceso de electrólisis si tenemos en cuenta que la principal fuerza que produce la reducción de metal es la difusión.

$$dm / dt = - D * A * \Delta c / \delta$$

$dm / dt$  = Tasa de reacción (g/Sg).

$D$  = Coeficiente de difusión ( $cm^2/Sg^2$ )

$A$  = Área ( $cm^2$ )

$\Delta c$  = Gradiente de concentración a través de la capa de difusión ( $gm/cm^3$ )

$\delta$  = Grosor de la capa de electrolito.

## 5.2 Parámetros que controlan el proceso

Por medio del proceso de electrólisis se alcanzan remociones de metal de los efluentes del orden del 80% al 99.99%, con recuperación de metales de una alta pureza, sin embargo esto es posible solo si en el proceso se controlan todos los parámetros que pueden llegar a afectar la eficiencia del proceso.

El proceso de electrólisis es afectado por diversos factores como la densidad de corriente usada en el proceso, el movimiento o turbulencia aplicada del baño, la temperatura, la concentración de los iones metálicos, el pH, la distancia entre electrodos, el voltaje y la corriente aplicada, entre otros. A continuación se explicara brevemente como estos parámetros pueden afectar el proceso.



### 5.2.1 pH

La competencia entre la deposición del metal y la formación de hidrogeno depende del pH y de la naturaleza del metal sobre la superficie del cátodo. Operar al pH correcto es importante, ya que un valor de pH muy bajo puede causar reacciones indeseadas en el ánodo y un valor muy alto puede desmejorar la eficiencia de remoción del metal.

La electrólisis causa un continuo reemplazo de iones de metal por iones de Hidrógeno, por esta razón el pH disminuye y debe ser corregido constantemente. (Juang & Ling, 2000).

La electro-deposición se da de mejor manera a un pH igual a 2.5 o cercano a este valor, donde se obtiene una mayor eficiencia de corriente, una mayor eficiencia en el cátodo y la polarización se minimiza. Este efecto del pH es independiente de la concentración del metal y de la densidad de corriente. (Juang & Ling, 2000).

Cuando se tienen anolitos y catolitos por separado el pH cambia por la producción de  $H^+$  y  $OH^-$ . Durante la electrólisis, el pH en catolito aumenta debido a la producción de  $OH^-$ , y  $H^+$  son generados en el ánodo disminuyendo el pH en anolito.

Al revisar diferentes estudios realizados (Juang & Ling, 2000; Aydin & Yavuz, 1998; Hunsom, Vergnes, Duverneuil, Pruksathorn, & Damronglerd, 2002; Juang & Wang, 2000; Tsai Wang, & Chun Yang, 2001), se observa que el porcentaje de metal recuperado decrece con el aumento del pH inicial en el electrolito. A menor pH mayor es el porcentaje de metal recuperado y la eficiencia de corriente. Los valores de pH óptimos para los diferentes estudios encontrados estuvieron entre rangos de 2.0 y 3.0.

Sin embargo se encontró que dependiendo de las características y propiedades del agua es necesario manejar valores de pH muy diferentes, es el caso de efluentes con altas concentraciones de cianuros donde los valores de pH óptimo estuvieron en el orden de 12.5 a 13, esto debido a la necesidad de un proceso de descomposición de cianuros. (Szpyrkowicz & Zilio-Grandi, 1998)

El consumo de energía por unidad de peso de metal removido es función del pH, esto se debe parcialmente al incremento de la conductividad. La eficiencia de oxidación de Faraday depende del pH.

### **5.2.2 Densidad de corriente**

En el proceso de electrólisis es deseable que el equipo, en este caso la celda de electrólisis, transporte la más alta cantidad de corriente, este parámetro se llama densidad de corriente y sus unidades se dan en Amperios por unidad de área.

El aumento de la densidad de corriente, lleva a un monótono decaimiento de la eficiencia de la misma, sin embargo el porcentaje de metal recuperado aumenta a medida que lo hace la densidad de corriente, lo que significa que el efecto de la eficiencia de la corriente sobre la cantidad de material recuperado no es tan marcado como el efecto de la densidad de corriente sobre este porcentaje. (Szyrkowicz & Zilio-Grandi, 1998).

Existe una óptima densidad de corriente con respecto al porcentaje de recuperación de metal y a la eficiencia de la corriente, estos parámetros dependen del tiempo de electrólisis y del ambiente del catolito el cual esta representado por parámetros como el pH, la concentración de metal y la geometría entre otros.

Según diferentes estudios realizados los valores óptimos que se encontraron para el parámetro de densidad de corriente se encuentran entre uno y seis amperios por decímetro cuadrado, encontrando el valor óptimo para la densidad de corriente es de 2 Amp/dm<sup>2</sup>. (Szyrkowicz & Zilio-Grandi, 1998; Juang & Ling, 2000)

### **5.2.3 Voltaje**

El incremento de voltaje no tiene relación con la tasa de deposición, esto debido a que los iones metálicos son manejados en gran medida por fuerzas de difusión. El valor de voltaje depende mas del volumen de electrolito a tratar, sin embargo tomando en cuenta estudios realizados, la mayoría de los valores encontrados para el parámetro voltaje están entre 2 y 3 voltios, aunque en algunos casos se encontraron valores del orden de los 200 voltios. (Wang & Jang, 2001; Juang & Ling, 2000, Juang & Wang, 2000)

### **5.2.4 Corriente**

La corriente más alta que se puede usar, recibe el nombre de corriente limitante de difusión, cuando en un proceso de electrólisis se maneja como corriente, la corriente limitante de difusión, las especies reaccionan con la superficie del electrodo tan pronto como la alcanzan. La corriente que se debe introducir al proceso debe ser constante. (Hardinger, 1994).

Los factores más importantes que determinan la fracción de corriente tomada por una especie iónica son su concentración, el número de cargas positivas y negativas llevadas por cada ion y la velocidad con la cual los iones emigran a través del electrolito.

Mientras el líquido fluye a través de los electrodos permanece una delgada capa de electrolito en la superficie de estos; es la tasa de difusión a través de esta capa la que determina la magnitud de la corriente limitante de difusión.

Cuando la concentración en el electrolito decrece la corriente puede disminuir puesto que ya no es necesaria en igual magnitud que cuando se tienen altas concentraciones de metal.

La eficiencia de corriente es igual a la cantidad de metal depositado en el cátodo dividido en la cantidad de metales que teóricamente se debían depositar según la ley de Faraday. (Hardinger, 1994).

### **5.2.5 Temperatura**

La temperatura es importante no solo porque afecta la viscosidad de la solución, sino también por su efecto sobre la energía de activación y la cinética de las reacciones. La temperatura estándar que se usa en los procesos es 25°C, esta es la temperatura teórica a la cual se llevan las ecuaciones que rigen el proceso y se debe tratar de mantener con el fin de llegar a los resultados teóricos que se esperan.

La alta temperatura hace que los recubrimientos de metal que se dan sobre el cátodo sean de grano grueso, débiles y poco adherentes, es recomendable sin embargo realizar el proceso a temperaturas más altas que la del ambiente. La temperatura en la mayoría de los procesos estudiados se controla entre 24 y 30°C. (Aydin & Yavuz, 1998; Hunsom, Vergnes, Duverneuil, Pruksathorn, & Damronglerd, 2002; Juang & Wang, 2000; Mizuno, Ohmori, Azumi, Akimoto & Takahashi, 2000; Szpyrkowicz, Zilio-Grandi, Kaul & Rigoni-Stern, 1998)

### **5.2.6 Naturaleza del Metal**

La naturaleza del metal es importante ya que un metal más noble o electropositivo puede desplazar a uno menos noble. La recuperación de un metal es entonces más difícil entre menos noble sea este, es decir en tanto más electronegativo es un metal para su recuperación se necesita un pH más alto.

Este parámetro cobra bastante importancia en efluentes con presencia de varios metales en combinación, ya que si se desea recuperar el metal más electro-negativo será necesario realizar un pretratamiento al agua. (Hardinger, 1994).

### **5.2.7 Distancia entre electrodos**

El espaciamiento entre electrodos es un factor importante, si es muy amplio requiere energía excesiva para que se de el proceso y si por el contrario es muy pequeño se pueden presentar problemas de electro circuitos por la formación de dendritas y los limites del grosor del metal que es electro-depositado en los electrodos. (Hardinger, 1994).

### **5.2.8 Concentración**

La eficiencia del cátodo disminuye con altas concentraciones del metal, la pérdida de eficiencia del cátodo es directamente proporcional a la concentración de metal presente. Cuando las concentraciones de metal son bajas, concentraciones menores al 10%, se obtiene un grano fino y resistente en la deposición. (Tsai Wang & Chun Yang, 2001).

### **5.2.9 Conductividad**

Al aumentar la conductividad en la solución, aumenta la fuerza que mueve la transferencia de masa y esto facilita la deposición del metal y la eficiencia de la corriente, sin embargo esta es mayor cuando se manejan tiempos de electrólisis cortos. (Juang & Ling, 2000).

### **5.2.10 Mezcla**

Por efecto de la agitación del baño se facilita la difusión de los iones metálicos a través de la película que se forma en la superficie del cátodo y se puede reducir su grosor, haciendo posible el uso de altas densidades de corriente. Con la agitación también se igualan las diferencias de concentración del electrolito. (Hardinger, 1994).

Sin embargo, cuando se presentan altas concentraciones de metal, con una buena agitación los iones de metal pueden ser reoxidados en el ánodo, lo que indica que en el caso en que los iones de metal puedan tomar diferentes valencias la agitación eficiente puede ser una desventaja. (Juang & Wang, 2000)

En algunos casos se podría pensar que la mezcla obtenida solo por la evolución de los gases que se forman en la celda, es suficiente para aportar la cantidad de agitación necesaria en un proceso de electrólisis, sin embargo, según diferentes estudios realizados se encontró que no es suficiente para asegurar adecuadas condiciones de transferencia de masa, por otro lado, se debe tener en cuenta que una mezcla muy vigorosa puede prevenir la deposición del metal. (Juang & Wang, 2000).

### **5.3 Diseño de la celda**

El diseño de la celda de electrólisis debe ser tal que maximice la densidad de corriente y la relación espacio – tiempo, además tiene que tener en cuenta un volumen y diseño para la sedimentación de material en el fondo de la misma, ya que estos residuos si no se manejan de la manera correcta pueden causar cortos circuitos.

El equilibrio entre la deposición y la redisolución es también un tema de importancia, el cual hace que el diseño de la celda sea muy difícil, teniendo en cuenta que al manejar altos caudales se puede alcanzar una buena transferencia de masa pero también facilitan la redisolución.

El pretratamiento del efluente en la celda de electrólisis es muy importante, esto debido a que junto con el metal que se quiere remover, pueden existir varios metales en la concentración, lo que cambiaría el comportamiento de los procesos y de la misma forma se pueden presentar sustancias orgánicas las cuales pueden afectar la eficiencia del sistema.

En la mayoría de los diseños se maneja grandes áreas de ánodo con pequeñas áreas de cátodo, esto resulta en una mayor densidad de corriente en el cátodo lo que hace que los metales se depositen allí, se recomiendan relaciones ánodo / cátodo del orden de 3/20. (Juang & Wang, 2000)

Dentro del montaje y diseño de la celda de electrólisis a utilizar en el proceso, los temas más importantes a tener en cuenta son la caracterización del efluente, los electrodos que se van a utilizar en el proceso, de los cuales depende en gran manera el éxito del mismo y el tipo de diseño de la celda de electrólisis a usar.

### 5.3.1 Tipo de Celdas Electrolíticas

Existen diferentes tipos de diseños de celdas de electrólisis, los cuales presentan diferentes características y propiedades, éstas se deben revisar, evaluar y adecuar de acuerdo a las propiedades del efluente que se pretende tratar. A continuación se especificaran las propiedades de tres tipos de celdas.

- *Celda Swiss Roll:*

En esta celda se presenta un alto grado de turbulencia en la superficie del electrodo, lo que mejora notablemente la transferencia de masa en el proceso; presenta un área superficial bastante amplia, dando como resultado un grosor pequeño en la capa de material adherido a los electrodos, esto produce una mejora en la difusión en el sistema, sin embargo tiene un espacio muy pequeño entre electrodos, por lo que se debe prestar especial atención al grosor de la capa de material sobre los electrodos, ya que debe ser pequeño para evitar corto circuitos. El material electro-depositado en esta celda solo puede ser removido por métodos químicos. (Hardinger, 1994).

- *Celda "Packed Bed":*

Tiene una cama que puede ser de partículas de grafito de 1 a 1.5 mm de diámetro, este material puede ser también de plomo, magnetita u otros elementos conductores. El caudal en la celda se mantiene constante a pesar de que la altura de la capa aumenta de entrada a salida, esto permite un decrecimiento en la densidad de corriente y en la concentración del metal mientras el electrolito fluye por la celda. Esta celda maximiza el rendimiento espacio – tiempo, esto sucede debido al diafragma que separa el ánodo y el cátodo. Como en la celda tipo "Swiss Roll", el material electro depositado solo se puede remover por métodos químicos o por corriente inversa. (Hardinger, 1994).

- *Celda "Fluidised Bed":*

En esta celda el constante movimiento entre partículas sirve para reducir el grosor de la capa de difusión a un valor muy pequeño, los electrodos y las partículas deben ser de un material que no sufra daños por abrasión, el ánodo esta separado de la cama fluida por un diafragma o membrana. Con esta tecnología el cobre puede ser removido con una relación costo - eficiencia bastante buena. (Hardinger, 1994).

### 5.3.2 Electroodos

Los electrodos conducen la corriente eléctrica al electrolito produciéndose en ellos fenómenos electroquímicos de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo. Para que la eficiencia de los electrodos se mantenga es importante prestar especial atención a su desempeño, ya que como se dijo anteriormente existe una capa de electrolito que se va formando a medida que pasa el tiempo en la superficie de los electrodos, la cual disminuye la eficiencia de los mismos, es importante minimizar el grosor de esta capa de difusión y maximizar el área superficial de los electrodos, para obtener un alto porcentaje de metal recuperado.

- *Cátodo:*

Los cátodos normalmente vienen en láminas, partículas o papel de aluminio o del material que se quiere electro depositar, pueden ser también de acero inoxidable, hierro, carbón poroso, grafito, entre otros. Después de un minuto o dos o si lo era originalmente la superficie del cátodo se empieza a comportar como el metal que se esta depositando sobre el.

Es importante prestar especial atención al cambio en la estructura de la superficie del cátodo, ya que este proceso da como resultado un decaimiento en la cantidad de metal recuperado y en la eficiencia de la corriente. Los Principales materiales que se pueden utilizar como cátodos son el mismo metal que se deseaba recuperar, acero inoxidable y platino.

- *Ánodo:*

La vida del ánodo depende de la composición de la solución y de la densidad de corriente, normalmente es el elemento mas costoso, por esta razón debe ser aprovechado al máximo. La selección del material del que esta hecho el ánodo depende de los siguientes parámetros:

- Comportamiento del sobre voltaje para reacciones particulares de un material dado.
- Corrosión.
- Propiedades mecánicas y formas en las que el material es adquirido.
- Precio.

Los materiales que se pueden usar en la fabricación de ánodos son Ebonex® que es un material cerámico conductivo, Óxido de Iridio con Titanio, Platino y Acero

Inoxidable. La forma en la que se encuentra el ánodo también es muy importante, cuando el ánodo es de fibras de acero inoxidable y no un área superficial completa, las remociones de metal presentan una mejoría.

En algunos casos se puede encontrar la formación de lodo u óxidos de metales sobre el ánodo, esta capa de óxido normalmente se forma a los 15 minutos de haber iniciado el proceso, puede causar disminución en la eficiencia del ánodo y no es removible hidráulicamente, solo por abrasión mecánica.

### **5.3.3 Metal a recuperar**

Los metales mas utilizados en los procesos de galvanizado son el cromo, cobre, paladio y níquel. El metal escogido para evaluar el proceso de electrólisis en la presente investigación fue el níquel.

Dicho metal fue escogido por varias razones, primero es el metal mas utilizado y que maneja los más altos volúmenes dentro de los procesos galvánicos, segundo la regulación de la que es objeto por parte de las autoridades ambientales y en general es el metal que mayores perdidas económicas ocasionan dentro del tren del proceso productivo.

El níquel es un metal blanco, plateado, duro, resistente al desgaste y a la corrosión, su densidad es igual a  $8.9 \text{ g/cm}^3$  a 20 grados centígrados. Su punto de fusión es a  $1453^\circ\text{C}$ , no es altamente toxico como metal ni tampoco sus compuestos orgánicos.

Si el níquel es electrolíticamente recuperado con reutilización en mente, se debe tener en cuenta una etapa de purificación después de la electrólisis como por ejemplo precipitación usando carbón activado para remover impurezas orgánicas.

El níquel es un metal de gran estabilidad química, decorativo, sirve como herramienta contra la corrosión. Experimenta fuertes polarizaciones tanto en el ánodo como en el cátodo, se recomienda que se maneje a temperaturas  $60 - 70^\circ\text{C}$  ya que esta elevada temperatura mejora la corriente catódica del níquel reduciendo la producción de hidrógeno. (Convenio UIS-IDEAM, 1997). A continuación se presenta un balance económico realizado para el níquel tomando como referencia los datos la planta de procesos galvánicos de Colcerámica S.A.



	ENTRADA			SALIDA (Agua Residual)		
	\$/kg	kg/mes	\$/mes	kg/mes	\$/mes	
Anodo	52.089	1000	52.089.000	76,8	4.001.407	88,2%
NiSO <sub>4</sub>	13.696	387	5.300.352	6,4	87.325	1,9%
NiCl <sub>2</sub>	15.144	83	1.256.952	29,7	450.213	9,9%
			58.646.304		<b>4.538.946</b>	<b>7,7%</b>
					<b>Pérdida Anual</b>	<b>54.467.349</b>

Tabla 2. Balance económico para el níquel (Rodríguez, 2004)

## 6. MATERIALES Y METODOLOGIA

El montaje y operación de la celda electroquímica se realizó en el laboratorio químico de Colcerámica S.A. – Negocio de Grifería, localizado en el municipio de Funza, Cundinamarca. Su operación se llevo a cabo durante 3 meses.

### 6.1 Celda Electrolítica RETEC®

Una de las celdas electrolíticas utilizada para la realización de la presente investigación fue una Celda Electroquímica RETEC® 02 (Figura 6), la cual consistía en un compartimiento en forma rectangular de 32 cm de largo por 16.5 cm de ancho y 32 cm de alto, con una capacidad para almacenar 12 litros de electrolito, dentro del cual se encontraban inmersos sin ningún tipo de separación los ánodos y cátodos.



Figura 6. Celda Electrolítica RETEC®

Su utilización se llevó a cabo en recirculación, para lo cual contaba con válvulas de entrada y salida, por medio de las cuales se podía regular el caudal entre 0 y 5 litros por minuto, y con un tanque de almacenamiento con capacidad para 10 litros de electrolito adicional.

Dicho tanque se encontraba acoplado a la celda por medio de mangueras y una bomba Pan World Magnet®, Modelo NH-10PX (Figura 7), que transportaba el agua del tanque de almacenamiento a la celda.



Figura 7. Bomba de recirculación

La celda electroquímica contaba con una barra anódica y otra catódica en la cual se podían utilizar hasta 8 ánodos y 6 cátodos en serie (Figura 8). Dichas barras permitían variar la separación entre electrodos desde 1.7 cm hasta 11 cm.

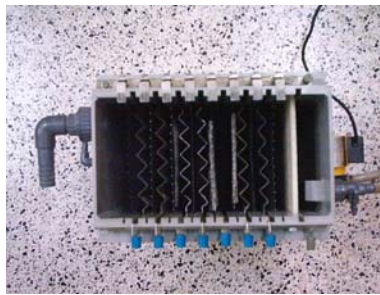


Figura 8. Barras anódica y catódica

### 6.1.1 Electrodo

Los cátodos utilizados consistían en láminas de acero inoxidable de 22.5 cm de alto por 16 cm de ancho (Figura 9), las cuales tenían forma de zigzag para ampliar su área superficial y así aumentar la recuperación de metal, presentando en total un área superficial de 4.73 dm<sup>2</sup>.



Figura 9. Cátodos

Los ánodos utilizados fueron mallas de titanio, de 22.5 cm de alto por 16 cm de ancho (Figura 10). Este material fue escogido debido a que presenta una alta resistencia y su forma en malla produce un aumento en las remociones de metal.



Figura 10. Ánodos

Los electrodos se utilizaron simétricamente separados uno del otro y en una combinación ánodo - cátodo – ánodo, la cual se eligió después de evaluar distintas opciones en los ensayos preliminares, encontrándose que presentaba un mejor comportamiento, ya que permitía obtener una densidad de corriente aceptable y una alta remoción de metal. Los resultados de los diferentes arreglos de electrodos se encuentran descritos en la tabla No. 3.

Combinación	Cátodos	Ánodos	% Remoción	Corriente (Amp)
C-A-C-A-C	3	2	77,1	17
C-A	1	1	77,7	11
A-C-A	1	2	87,6	19

\* C: Cátodo, A: Ánodo

Tabla No. 3. Combinaciones de Electrodos

### 6.1.2 Fuente de alimentación continua

La fuente de alimentación utilizada permitía la salida de corriente continua en un rango entre 1 y 24 amperios, con un voltaje entre 0 y 15 voltios, permitiendo variar el voltaje de la celda para llevar a cabo la electrólisis a una corriente constante (Figura 11).

La conexión de la fuente a los electrodos se realizó por medio de cables de cobre # 12, los cuales llevaban la corriente hasta las barras anódicas y catódicas, las cuales transmitían a su vez la corriente a los electrodos.



Figura 11. Fuente de Alimentación Continua

El valor de la corriente se medía por medio de una Pinza voltiamperimétrica marca Kyoritsu®, modelo 2009A, lo que permitía corroborar la calibración de la fuente de alimentación.



Figura 12. Pinza Voltiamperimétrica

## 6.2 Celda Electrolítica Hull®

Paralelamente a los procesos de ensayo llevados a cabo en la celda electrolítica RETEC® 02, se realizaron ensayos bajo las mismas condiciones en una celda electroquímica Hull® (Figura 13).



Figura 13. Celda Hull®

Dicha celda tenía una capacidad de 250 ml, usaba como ánodo una canastilla de titanio y como cátodo se utilizaba una lámina de latón en la cual se podía observar claramente el depósito del metal.

Los resultados de esta celda no se evaluaron por medio del porcentaje de recuperación de níquel del agua, como es el caso de la celda RETEC®; para esta celda los resultados se expresaron en términos de diferencia de peso en el cátodo y porcentajes de penetración del metal en la lámina de latón.

### **6.3 Electrolito**

El electrolito utilizado para llevar a cabo el proceso, fue agua residual industrial tomada de los enjuagues del baño de *Níquel Satín* de la planta de cromado de Colcerámica S.A. – Negocio de Grifería.

El electrolito presentaba concentraciones que variaban entre 111 y 1097 ppm, su temperatura inicial siempre se encontraba entre 19 y 21 °C y la conductividad del electrolito variaba dependiendo de la concentración de níquel en el agua, manteniéndose en un rango entre 0.8 y 6.0 mS/cm.

El pH inicial del electrolito se encontraba cercano a 7.0, razón por la cual, para ajustarlo al valor necesario para llevar a cabo el proceso de electrólisis, se realizaron adiciones de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sodio (NaOH).

### **6.4 Procedimiento Metodológico**

El proceso de ensayo empezaba tomando una muestra de 22 litros de agua residual industrial, la cual previamente se almacenaba en un tanque de 500 litros, con el fin de tener estandarizadas las propiedades del electrolito por varias corridas de electrólisis.

Una vez el agua era introducida en la celda electrolítica y el tanque de almacenamiento, se procedía a medir su pH por medio de un pH-metro marca Metrohm®, modelo 704 (Figura 14) y se ajustaba al valor necesario para cada corrida por medio de la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio.



Figura 14. pH-Metro

Después de ajustar el pH, se procedía a pesar el cátodo e instalarlo en la barra catódica de la celda electrolítica, de la misma manera eran instalados los ánodos en la barra anódica; después de lo anterior se colocaba un filtro difusor en la celda justo antes de los electrodos, el cual permitía retirar material indeseado y mejorar la transferencia del agua (Figura 15).

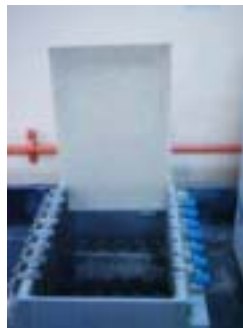


Figura 15. Filtro Difusor

Posteriormente se medía la conductividad del electrolito por medio de un conductímetro marca Hach®, modelo Sension 5 (Figura 16), se tomaba nuevamente el valor de pH y temperatura y se encendía la fuente de alimentación continua, revisando que la corriente y voltaje que llegaba a la celda fuera el deseado.



Figura 16. Conductímetro

Se realizaron medidas de pH, conductividad y temperatura cada 10 minutos con el fin de establecer su comportamiento.

Finalmente después de transcurrido el tiempo de electrólisis establecido, se tomó una muestra del electrolito con el fin de ser analizada por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica, para conocer la concentración de níquel final en el electrolito.

De igual manera el cátodo era pesado para conocer la diferencia de peso con respecto al inicio del proceso. Cada ensayo fue duplicado bajo las mismas condiciones al menos una vez. La figura 17 descrita a continuación muestra un esquema de todo el sistema.

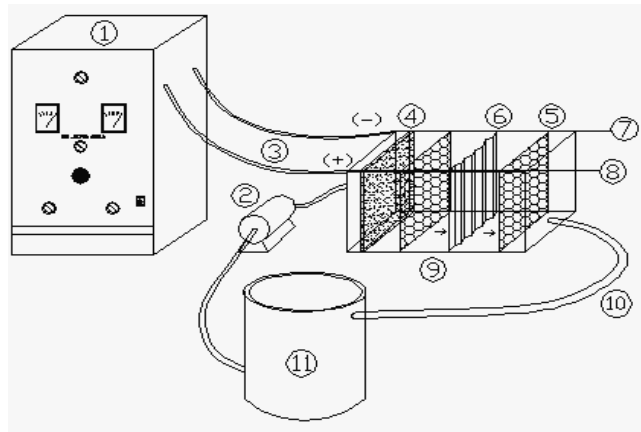


Figura 17. Esquema del montaje del sistema para la celda RETEC®. 1.-Fuente de Alimentación, 2.-Bomba, 3.-Cables de Cobre, 4.-Filtro Difusor, 5.-Ánodo, 6.-Cátodo, 7.-Barra Catódica, 8.-Barra Anódica, 9.-Celda Electroquímica RETEC®, 10.-Manueras y 11.-Tanque de Almacenamiento.



Figura 18. Montaje del sistema para la celda RETEC®



En el desarrollo del proceso metodológico de la presente investigación se realizaron 64 ensayos de electrólisis, bajo las condiciones que se encuentran descritas en la tabla No. 5, con el objetivo de evaluar el efecto de cada uno de los parámetros que se pensó podía influir en el proceso.

Después de realizar un análisis de la bibliografía encontrada, se determinó que los parámetros que influían de manera más importante en el proceso y por lo tanto debían ser evaluados serían los especificados en la tabla No. 4.

<b>Parámetro</b>	<b>Rango de evaluación</b>
pH	1.0 - 7.0
Densidad de corriente	0.6 - 2.4 Amp/dm <sup>2</sup>
Distancia entre electrodos	1.7 - 11 cm
Temperatura	15 - 40 °C
Concentración	100 - 1000 ppm
Tiempo de electrólisis	30 - 240 min
Mezcla	275 - 1376 Número de Reynolds

Tabla No. 4. Parámetros evaluados y rangos de evaluación

Muestra	pH	T (°C)	C (Amp)	V (Voltios)	D.C (Amp/dm <sup>2</sup> )	D (cm)	Q (L/min)	V (L)	t (min)	# Catodos	# Anodos	Estado	Parámetro
1	2,08	22	5,0	17,0	1,00	5	5	22	65	1	1	Recirculación	Preliminares
2	2,08	22	5,0	17,0	1,00	5	5	12	65	1	1	Bach	
3	2,02	22	17,0	12,2	0,76	5	5	22	65	3	2	Recirculación	
4	2,09	22	11,2	12,3	2,60	1,7	5	22	65	1	1	Recirculación	
5	1,95	21	19,3	11,5	2,20	1,7	5	22	65	1	2	Recirculación	
6	1,00	22	19,7	5,0	2,20	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	pH 1
7	1,95	21	19,3	11,5	2,20	1,7	5	22	65	1	2	Recirculación	
8	2,95	21	10,1	12,5	1,14	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
9	5,07	20	9,0	12,0	1,02	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
10	7,00	20	10,1	12,6	1,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
11	1,98	21	24,0	11,0	2,70	1,7	5	20	30	1	2	Recirculación	Densidad de Corriente 1
12	2,05	20	21,0	11,5	2,40	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
13	1,99	21	16,0	9,0	1,80	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
14	2,03	21	9,7	6,8	1,10	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
15	1,97	20	5,0	5,0	0,60	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
16	1,95	21	18,0	10,5	2,10	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	Caudal 1
17	1,95	21	18,0	11,0	2,00	1,7	4	20	60	1	2	Recirculación	
18	1,96	22	17,5	11,4	2,00	1,7	3	20	60	1	2	Recirculación	
19	1,95	20	18,0	10,3	2,10	1,7	2	20	60	1	2	Recirculación	
20	1,95	20	17,6	10,1	2,00	1,7	1	20	60	1	2	Recirculación	
21	1,94	20	19,0	10,5	2,15	1,7	5	20	30	1	2	Recirculación	Tiempo de Electrólisis
22	1,93	20	19,0	10,2	2,15	1,7	5	20	90	1	2	Recirculación	
23	1,93	20	19,0	10,3	2,15	1,7	5	20	120	1	2	Recirculación	
24	1,93	21	19,0	10,1	2,15	1,7	5	20	180	1	2	Recirculación	
25	1,95	21	5,0	15,0	0,56	11	5	20	60	1	2	Recirculación	
26	1,95	20	6,3	13,5	0,70	8	5	20	60	1	2	Recirculación	
27	1,95	21	10,2	13,8	1,20	5	5	20	60	1	2	Recirculación	
28	1,95	21	21,3	11,0	2,40	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
29	1,94	15	19,0	10,0	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	Temperatura
30	1,93	20	19,0	10,1	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
31	1,93	25	19,0	9,5	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
32	1,92	30	19,0	8,6	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
33	1,93	35	19,0	8,6	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
34	1,93	40	19,0	8,5	2,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	pH 3
35	7,05	22	10,1	12,6	1,15	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
36	6,01	22	10,0	13,0	1,14	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
37	5,02	22	11,0	12,7	1,25	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
38	4,00	21	10,0	12,5	1,14	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
39	3,00	21	11,5	12,5	1,31	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	pH 2
40	2,00	22	21,0	11,0	2,39	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
41	1,03	24	21,0	4,5	2,39	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
42	7,00	21	6,0	15,0	0,68	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
43	6,10	21	6,0	15,0	0,68	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
44	5,07	21	6,0	14,5	0,68	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	Concentración
45	4,08	20	6,0	15,0	0,68	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
46	3,01	19	8,0	12,9	0,91	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
47	2,00	19	18,0	11,2	2,05	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
48	0,99	21	21,7	5,0	2,47	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
49	1,91	22	17,6	11,0	2,00	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	Densidad de Corriente 2
50	1,91	22	17,5	9,0	2,00	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
51	1,92	21	17,6	9,0	2,00	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
52	1,91	21	17,6	8,2	2,00	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
53	1,91	21	17,6	8,2	2,00	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
54	1,95	20	5,0	5,5	0,57	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	Caudal 2
55	1,96	20	11,0	6,8	1,25	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
56	1,92	19	16,0	9,2	1,82	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
57	1,96	19	20,0	10,5	2,27	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
58	1,94	19	17,5	9,5	2,00	1,7	1	20	60	1	2	Recirculación	
59	1,94	20	17,0	10,0	1,93	1,7	2	20	60	1	2	Recirculación	Óptimo 1
60	1,95	20	17,5	10,5	2,00	1,7	3	20	60	1	2	Recirculación	
61	1,95	20	17,5	10,0	2,00	1,7	4	20	60	1	2	Recirculación	
62	1,96	19	20,0	10,5	2,27	1,7	5	20	60	1	2	Recirculación	
63	1,95	20	20,0	10,0	2,27	1,7	5	22	240	1	2	Recirculación	
64	1,98	21	20,0	10,0	2,27	1,7	5	22	240	1	2	Recirculación	Óptimo 2

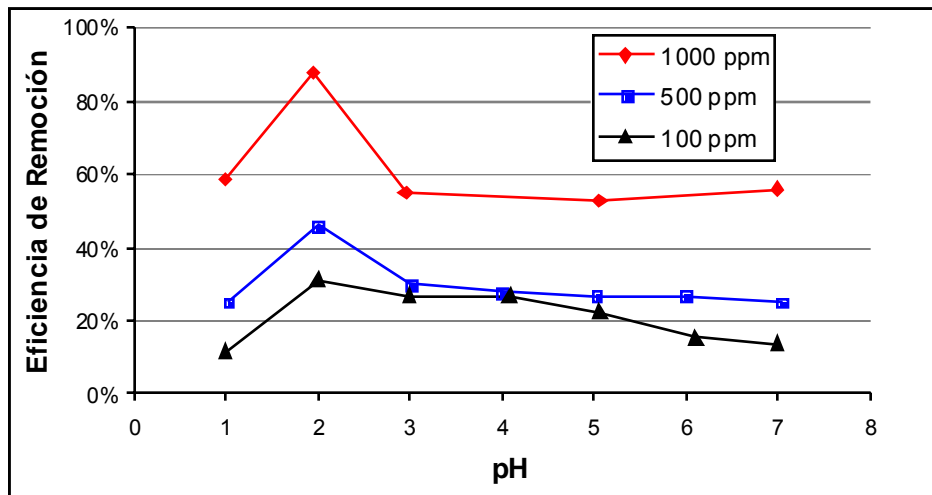
Tabla No. 5. Matriz Experimental

## 7. RESULTADOS Y ANALISIS

La eficiencia del proceso se evaluó para todos los parámetros, en términos del porcentaje de remoción de níquel del agua y la cantidad de metal depositado sobre el cátodo.

### 7.1 Efecto del pH en la remoción de níquel

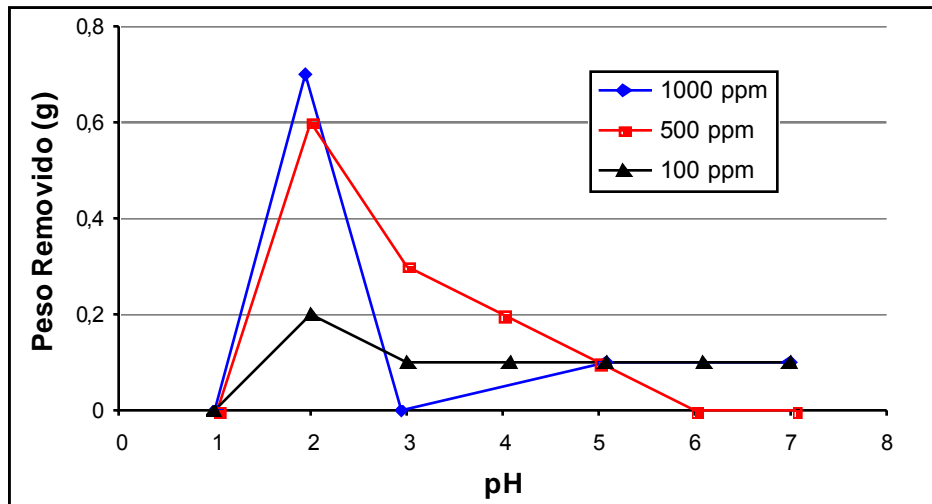
Se examinó el efecto del pH en la remoción de níquel del agua midiendo las concentraciones antes y después del proceso. Este efecto se midió para valores de pH entre 1.0 y 7.0, encontrándose que para un valor de pH cercano a 2.0 se alcanza la máxima remoción, obteniéndose un porcentaje de remoción del 88%, después de una hora de electrólisis (Gráfica 1).



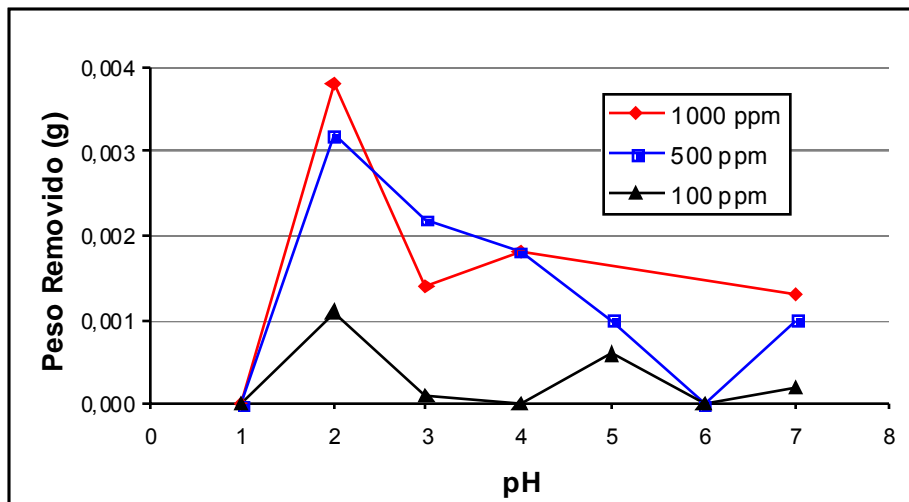
Gráfica 1. Efecto del pH en el % de Remoción. Parámetros: T=21°C, D=1.7 cm, R=1376, t=60 min.

La cantidad de metal depositado se midió por medio de la diferencia de peso en el cátodo antes y después del proceso; se pesaron los cátodos de acero inoxidable para el caso de la celda RETEC® y las laminas de latón para la celda Hull®.

Esta diferencia presenta una tendencia muy similar a la observada en la grafica 1, para ambos tipos de cátodo, encontrándose que para un pH cercano a 2.0, se recupera la mayor cantidad de metal, (Gráficas 2 y 3).



Gráfica 2. Efecto del pH sobre la cantidad de metal recuperado, Celda RETEC®.  
Parámetros: T = 21°C, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min.



Gráfica 3. Efecto del pH sobre la cantidad de metal recuperado, Celda Hull®.  
Parámetros: T = 21°C, t = 10 min.

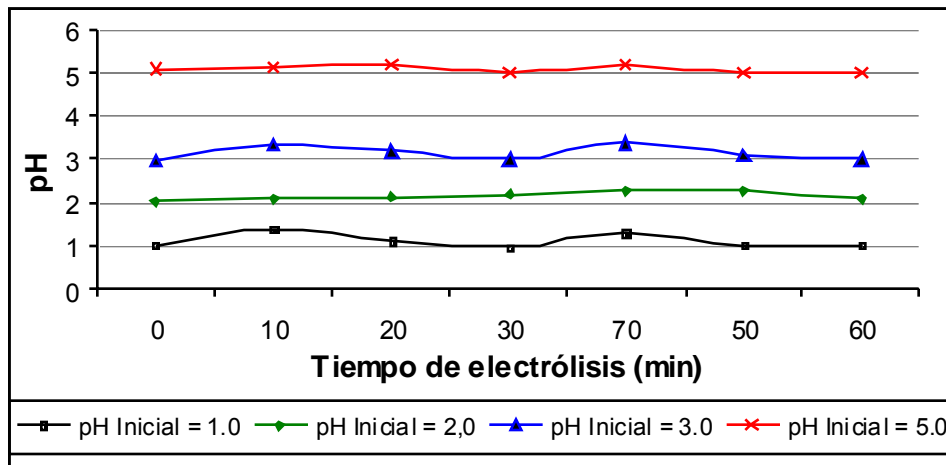
Este comportamiento puede ser debido a que la competencia entre la deposición de metal y la formación de hidrógeno depende del pH.

La oxidación del agua produce iones  $H^+$  que por acción del cátodo se convierten en  $H_2$ , la disminución en la recuperación de metal a un pH por debajo de 2.0 esta relacionada con la gran cantidad de iones  $H^+$  que se esta descargando hacia el cátodo y por consecuencia produciendo burbujas de gas de  $H_2$ , lo que evita la recuperación del metal sobre el cátodo (Juang & Ling, 2000).

Por otro lado, con un pH mayor, el porcentaje de metal recuperado disminuye, esto debido a que la conductividad se reduce haciendo que el electrolito seamos resistivo, lo que disminuye la densidad de corriente, por lo que es mas difícil la deposición del metal; a menor pH se obtiene una mayor eficiencia del cátodo, una corriente mas alta y la polarización se minimiza.

Otro fenómeno observado y posible responsable también de la disminución en el porcentaje de recuperación, fue la formación de sales de níquel a un pH alto. Dichas sales se adherían al cátodo formando una capa que puede llegar a evitar la deposición de metal. Estas sales no fueron identificadas en este estudio.

En este punto de la investigación también se evaluó el comportamiento del pH durante la electrólisis, ya que se esperaba una variación con respecto al pH inicial del electrolito debido a la producción  $H^+$  y  $OH^-$ , sin embargo, este parámetro no tuvo cambios importantes, manteniéndose estable. (Gráfica 4).



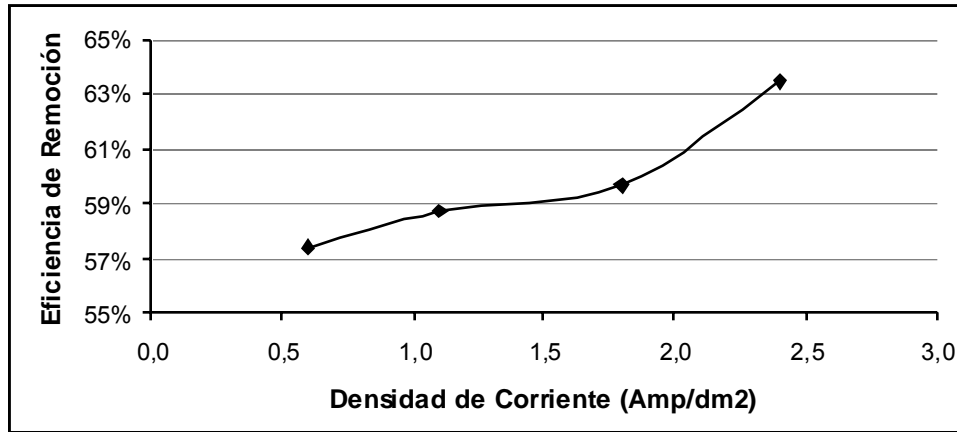
Gráfica 4. Comportamiento del pH durante la electrólisis

## 7.2 Efecto de la densidad de corriente en la remoción de níquel

El efecto de la densidad de corriente en la remoción de níquel se evaluó para valores de densidad de corriente entre 0.6 y 2.4 amp/dm<sup>2</sup>.

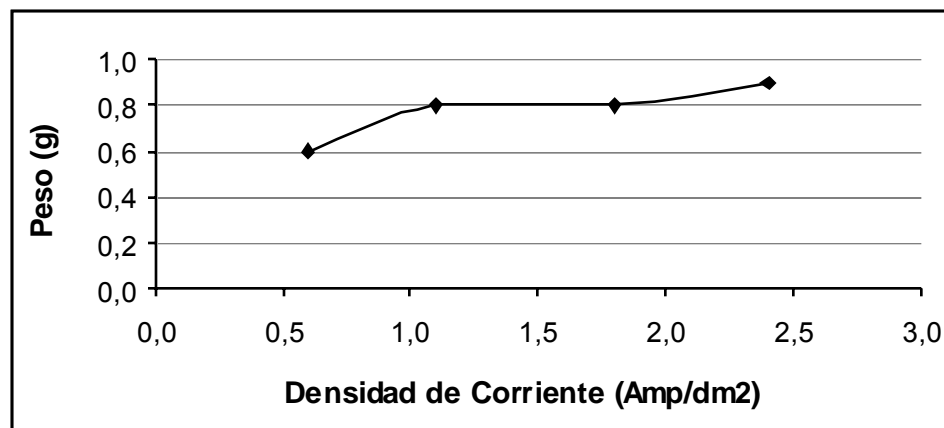
Se observó que a medida que se aumentaba la densidad de corriente a la cual se trabajaba el sistema, el porcentaje de recuperación aumentaba, sin embargo, solo

se pudo evaluar hasta un valor igual a 2.4 amp/dm<sup>2</sup> debido a que la fuente de alimentación no tenía capacidad para entregar una corriente más alta. (Gráfica 5).



Gráfica 5. Efecto de la Densidad de Corriente sobre el % de remoción.  
Parámetros: T = 21°C, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni)<sub>i</sub> = 1092 ppm.

La cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable (Celda RETEC®) y los cátodos de latón (Celda Hull®), fue medida de la misma manera que se usó para el parámetro pH, encontrándose una tendencia similar a la que se observa en la gráfica 5; a medida que la densidad de corriente aumenta, la cantidad de metal depositado sobre los cátodos también lo hace. (Gráficas 6 y 7).

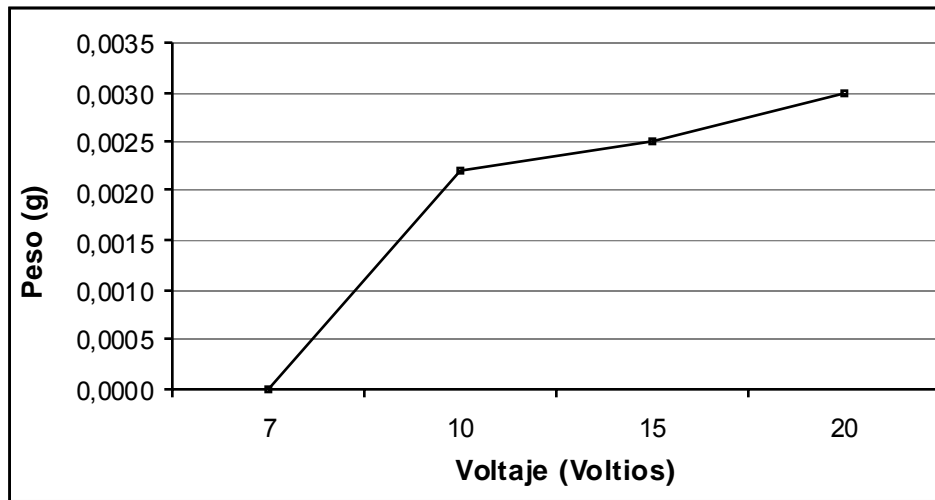


Gráfica 6. Efecto de la Densidad de Corriente sobre la cantidad de metal recuperado, Celda RETEC®. Parámetros: T = 21°C, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni)<sub>i</sub> = 1092 ppm.

Para el caso de la celda Hull®, los valores de corriente y por consiguiente de densidad de corriente, eran muy difíciles de medir debido a que su valor era muy

pequeño, razón por la cual la cantidad de metal recuperado se expresa en función del voltaje utilizado para el funcionamiento de la celda.

Este parámetro se utilizó teniendo en cuenta que la relación entre la corriente y el voltaje es directamente proporcional y que las condiciones en el electrolito para todas los ensayos de electrólisis fueron iguales, haciendo que la relación entre la corriente y el voltaje no cambiara entre ensayos, presentando una tendencia similar de recuperación. (Gráfica 7)



Gráfica 7. Efecto de la Densidad de Corriente sobre la cantidad de metal recuperado, Celda Hull®. Parámetros: T = 21°C, t = 10 min, pH = 2.0, (Ni) = 500 ppm.

Durante el desarrollo de los ensayos de electrólisis se observó que el voltaje necesario para mantener un valor de corriente dado, decrecía al pasar el tiempo; esto puede ser debido a que la conductividad en el electrolito aumentaba durante el proceso. (Gráfica 14).

El aumento en la recuperación de metal al aumentar la densidad de corriente era algo que se esperaba de acuerdo a las experiencias encontradas en otras investigaciones (Wang & Jang, 2001; Juang & Ling, 2000, Juang & Wang, 2000). Este efecto es debido a que la corriente es la encargada de transportar los iones metálicos hacia el cátodo, lo que conduce a que al aumentar la densidad de corriente, es decir la cantidad de corriente pasando a través del cátodo, un mayor número de iones metálicos sean transportados hacia éste, depositándose por acción de fuerzas de difusión.

Tomando en cuenta lo anterior, es importante pensar en qué factores podrían disminuir la eficiencia de la corriente, evitando que los iones metálicos se depositen finalmente al cátodo.

La evolución del gas de H<sub>2</sub> es uno de los temas más importantes en cuanto a las reacciones que ocurren en el cátodo, ya que puede reducir la eficiencia de la corriente, evitando que el material sea depositado por acción de la turbulencia que genera al rededor del cátodo (Juang & Ling, 2000).

Otro fenómeno importante a tener en cuenta es la formación de una delgada capa de electrolito sobre la superficie del cátodo (Hardinger, 1994); la densidad de corriente óptima en el proceso sería entonces aquella que permita vencer dicha capa y hacer que los iones metálicos alcancen el electrodo.

Pensando en esto se esperaría tener una curva de densidad de corriente con dos comportamientos; en una primera parte se observaría un aumento en el porcentaje de metal recuperado a medida que aumenta la densidad de corriente y en una segunda parte, después de un valor de densidad de corriente dado, esta curva alcanzaría un punto límite, encontrándose que no es mucha la diferencia en la cantidad de metal que se recupera al aumentar la densidad de corriente, debido a que ya fue alcanzada la corriente que vence el efecto de la capa de electrolito.

En la presente investigación no se pudo observar este efecto debido a que la fuente de alimentación de corriente no permitía aumentar el valor de la densidad de corriente más allá de 2.4 Amp/dm<sup>2</sup>, lo que solo permitió observar un aumento en la recuperación de metal a medida que se aumenta la densidad de corriente.

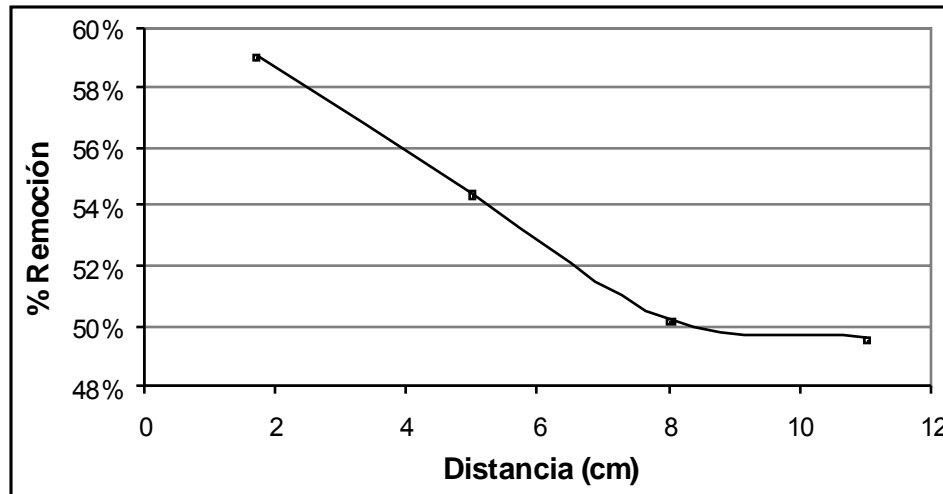
### **7.3 Efecto de la distancia entre electrodos en la remoción de níquel**

El efecto de la separación entre electrodos en la remoción de níquel se evaluó para distancias entre 1.7 cm y 11 cm. En la evaluación de este parámetro se observó que a medida que la distancia entre electrodos se hacía menor, el porcentaje de recuperación de metal aumentaba, llegando a alcanzar en una hora de electrólisis un 59 % de remoción de metal del agua. (Gráfica 8).

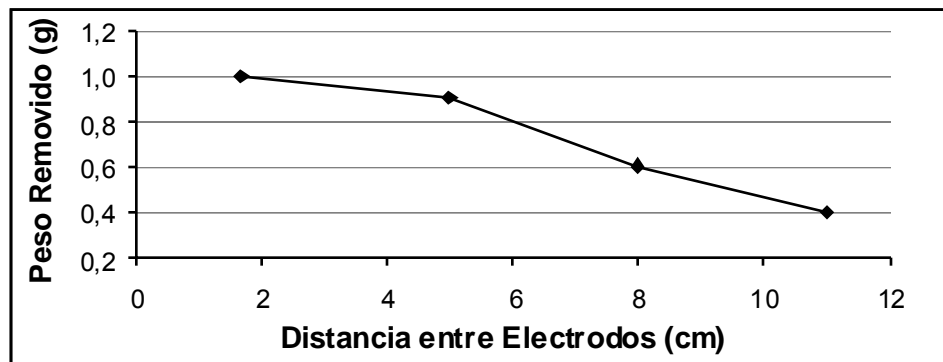
La cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable (Celda RETEC®) fue medida de la misma manera que para el parámetro pH, encontrándose una tendencia similar a la que se observa en la figura 9; a medida



que la distancia entre electrodos es menor, la cantidad de metal depositado sobre los cátodos aumenta. (Gráfica 9).



Gráfica 8. Efecto de la distancia entre electrodos sobre el porcentaje de remoción de metal. Parámetros: T = 21°C, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni) i = 476 ppm.

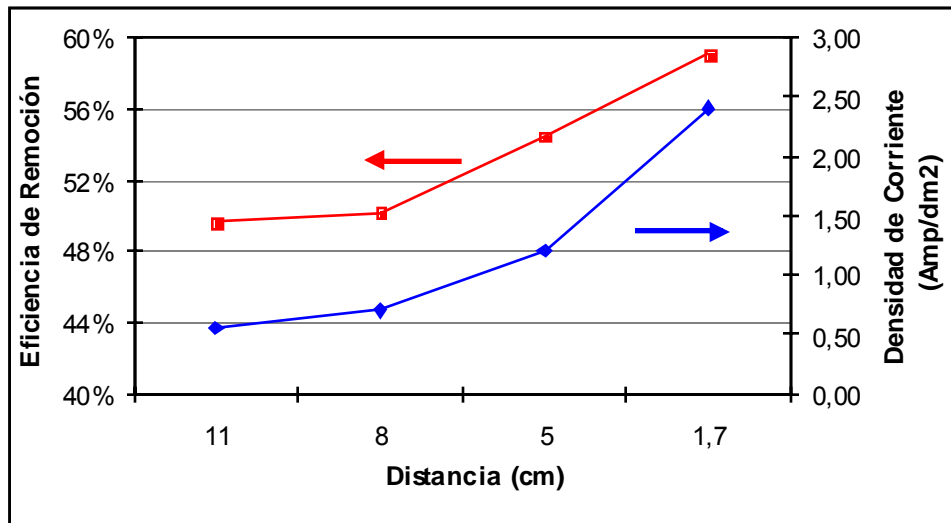


Gráfica 9. Efecto de la distancia entre electrodos sobre la cantidad de metal recuperado, Celda RETEC®. Parámetros: T = 21°C, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni) i = 476 ppm.

Este parámetro no se midió para la celda Hull® debido a que tenía una distancia entre electrodos fija; sin embargo, la celda permitió establecer que a menor distancia entre electrodos el metal se recupera más fácilmente ya que todo el metal se depositaba en la zona de alta corriente de la lámina, en la cual la distancia entre electrodos es mínima.

La tendencia que se observa en las gráficas 8 y 9, puede presentarse debido a que la cantidad de corriente máxima que se puede obtener en el proceso depende de la separación entre electrodos.

Al tener una mayor separación entre electrodos, la resistencia que opone el electrolito al paso de la corriente es más grande, debido a que la masa de agua entre electrodos es mayor, lo que ocasiona que la corriente disminuya haciendo que la recuperación de metal se reduzca. (Gráfica 10).



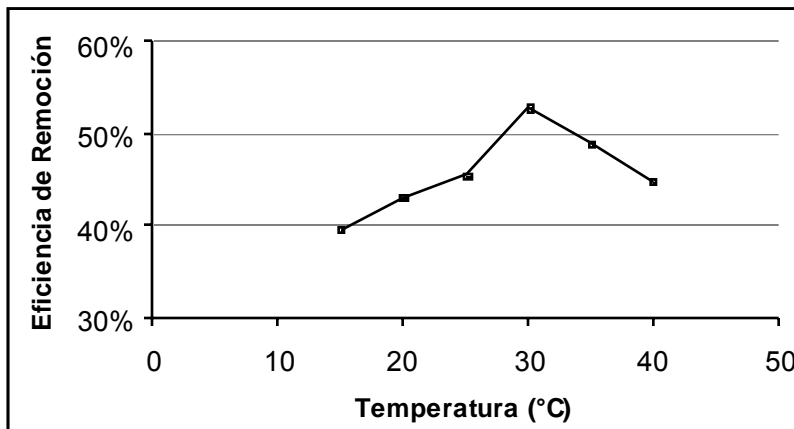
Gráfica 10. Efecto de la separación entre electrodos sobre la densidad de corriente y el % de recuperación del metal. Parámetros: T = 21°C, R = 1376, t = 60 min, pH = 2,0, (Ni) i = 476 ppm.

#### 7.4 Efecto de la temperatura en la remoción de níquel

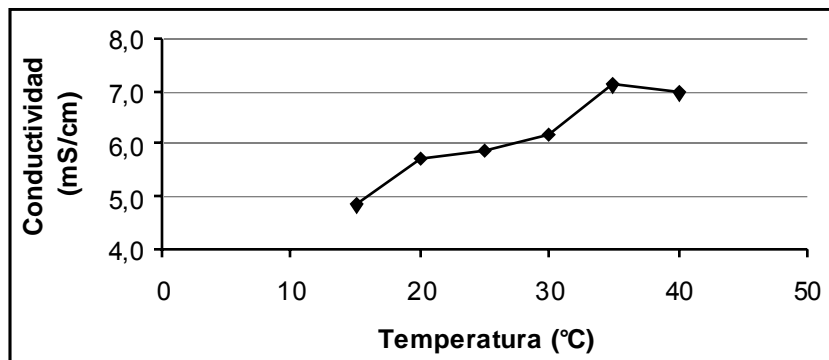
El efecto de la temperatura sobre la eficiencia de remoción de níquel del agua residual se evaluó para valores entre 15 y 40 °C, observándose que el porcentaje de remoción de metal recuperado aumentaba a medida que la temperatura lo hacía, hasta llegar a un valor de 30 °C donde se alcanzó un porcentaje de remoción del 53 %; después de esta temperatura se observó un decaimiento en la remoción del metal. (Gráfica 11).

Este efecto de aumento y descenso en la remoción puede ocurrir debido a dos fenómenos. El primero es que se presenta un aumento en la conductividad del electrolito por consecuencia del aumento de la temperatura (Gráfica 12), lo que hace que la resistencia que ejerce el agua a la corriente disminuya alcanzándose

una densidad de corriente más alta. Por otro lado existe un efecto de evaporación del electrolito que se presenta de forma más notoria después de una temperatura mayor a 30 grados centígrados, lo que hace que la cantidad de metal remanente en el agua se concentre presentando una disminución en el porcentaje de remoción del metal.



Gráfica 11. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de remoción de metal. Parámetros: D.C = 2.15 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni) i = 288 ppm.

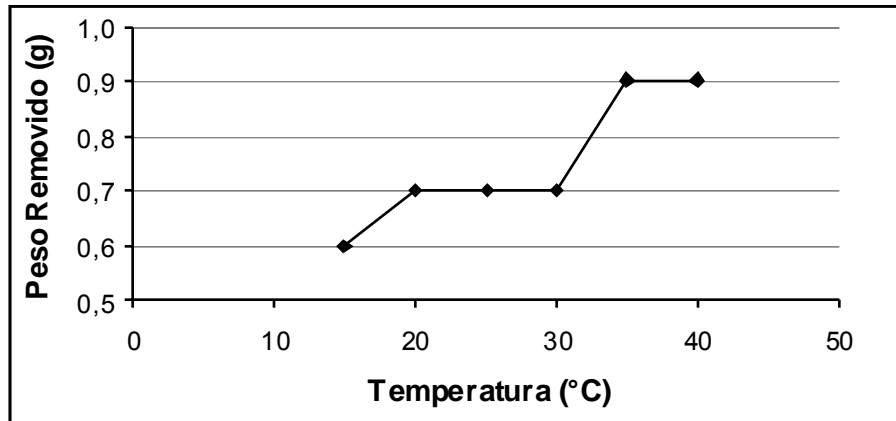


Gráfica 12. Comportamiento de la conductividad frente al aumento de temperatura en el electrolito.

La cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable presentó una tendencia un poco diferente a la de la gráfica 11; a medida que la temperatura aumentaba, la deposición de metal también lo hacía, alcanzándose a 40 °C, 0.9 gramos de metal recuperados en el cátodo. (Gráfica 13).

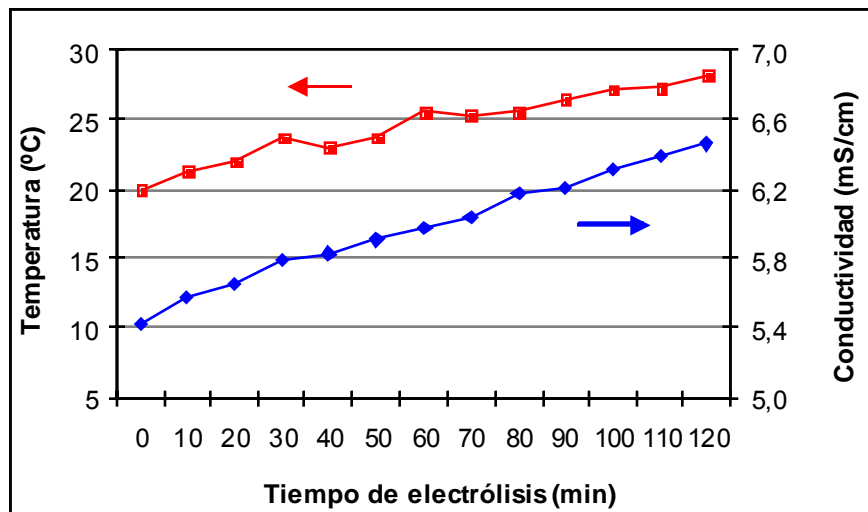
Esta tendencia corrobora la idea de que la disminución en el porcentaje de remoción, después de una temperatura igual a 30 °C, se debe a efectos de

evaporación en el agua y no a que la recuperación del metal no se de satisfactoriamente a temperaturas altas, ya que se observa claramente que a medida que aumenta la temperatura, mayor cantidad de níquel se esta depositando sobre el cátodo.



Gráfica 13. Efecto de la temperatura sobre la cantidad de metal recuperado, Celda RETEC®. Parámetros: D.C = 2.15 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, (Ni)<sub>i</sub> = 288 ppm.

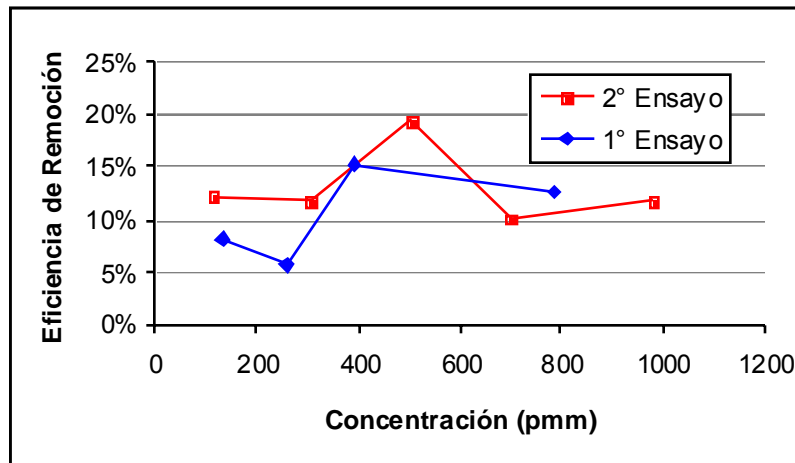
En este punto de la investigación se evaluó el comportamiento de la temperatura durante el tiempo de electrólisis, observándose que a medida que pasaba el tiempo, aumentaba la temperatura en el electrolito debido a la continua disipación de la energía eléctrica, lo que hacía que también aumentara la conductividad (Gráfica 14).



Gráfica 14. Comportamiento de la temperatura y la conductividad a través del tiempo de electrólisis. Parámetros: D.C = 2.15 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, pH = 2.0, (Ni)<sub>i</sub> = 476 ppm.

## 7.5 Efecto de la concentración en la remoción de níquel

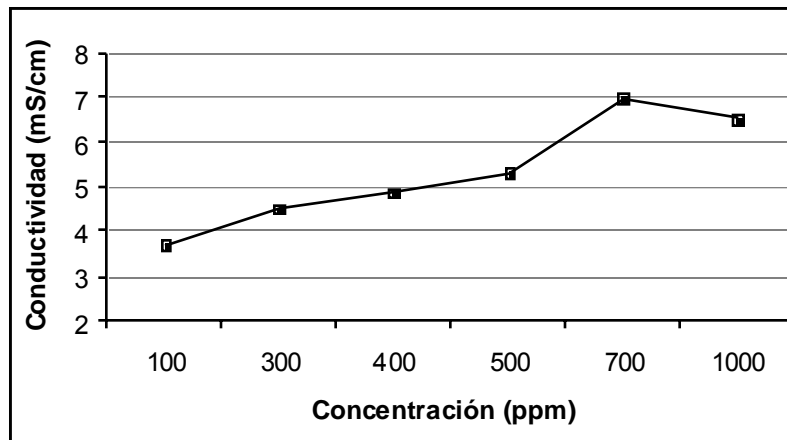
El efecto de la concentración inicial de níquel en el agua residual sobre el porcentaje de remoción de metal se evaluó para valores entre 100 y 1000 ppm, observándose que el porcentaje de remoción más alto se alcanza con una concentración cercana a 500 ppm, para concentraciones más bajas o más altas se observó un decaimiento. (Gráfica 15).



Gráfica 15. Efecto de la concentración sobre el porcentaje de remoción de metal.  
Parámetros: D.C = 2.0 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, T = 22°C.

Al aumentar la concentración de metal en el electrolito aumenta la conductividad (Gráfica 16), lo que a su vez aumenta la transferencia de masa y por lo tanto se facilita el depósito de metal sobre el cátodo. No obstante lo anterior, la eficiencia del cátodo y de la corriente disminuye con el aumento de la concentración; dicha pérdida de eficiencia es directamente proporcional a la concentración de metal presente. (Juang & Ling, 2000).

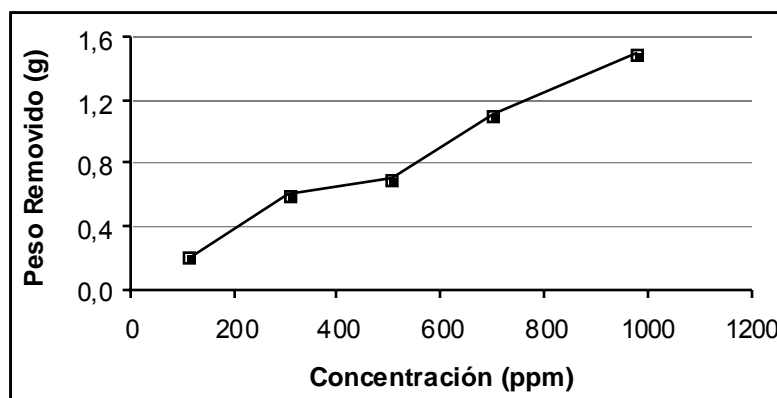
Teniendo en cuenta lo anterior, se puede suponer que para concentraciones cercanas a 500 ppm el efecto del aumento de la conductividad es bastante importante, y por otro lado el efecto de la pérdida de eficiencia en el cátodo y corriente no es tan marcado, lo que hace que el porcentaje de remoción de metal sea alto. Para concentraciones diferentes a 500 ppm la baja conductividad o la pérdida de eficiencia en corriente y cátodos no permite alcanzar el óptimo de remoción de níquel del agua residual.



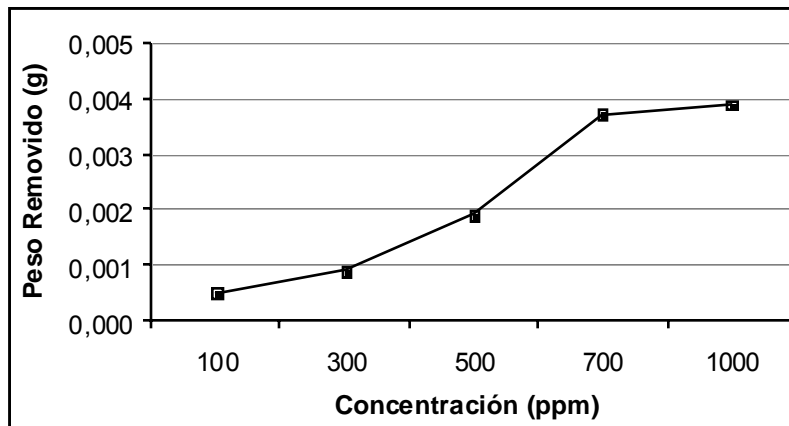
Gráfica 16. Efecto de la concentración sobre la conductividad del electrolito.

Sin embargo lo anterior no significa que mayor cantidad de metal no se esté depositando sobre el cátodo a medida que aumenta la concentración inicial en el electrolito, solo evidencia que hay una disminución en la eficiencia del proceso y que con relación a la concentración inicial, el porcentaje de recuperación disminuye.

Lo anterior se puede corroborar observando los resultados obtenidos para la cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable (Celda RETEC®) y los cátodos de latón (Celda Hull®), para los cuales se encontró que al aumentar la concentración, la cantidad de metal depositado también lo hace. (Gráficas 17 y 18).



Gráfica 17. Efecto de la concentración sobre la cantidad de metal recuperado, Celda RETEC®. Parámetros: D.C = 2.0 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, t = 60 min, pH = 2.0, T = 22°C.

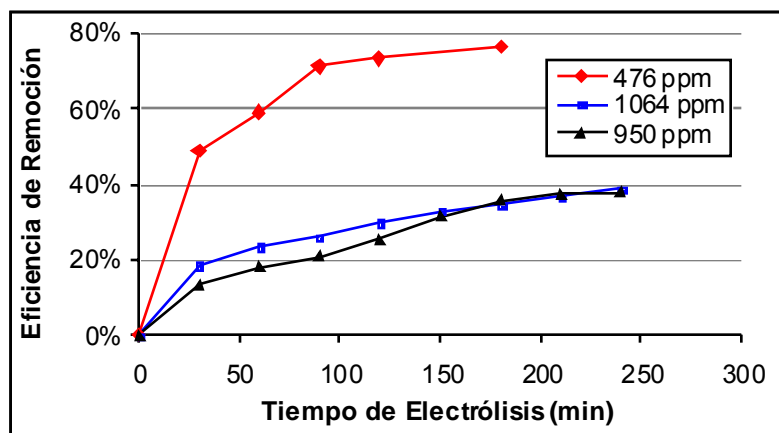


Gráfica 18. Efecto de la concentración sobre la cantidad de metal recuperado, Celda Hull @. Parámetros: T = 21°C, t = 10 min, pH = 2.0.

Este comportamiento se presenta debido a que la cantidad de iones metálicos disponibles en el agua es más alta a mayor concentración y aunque la eficiencia en el proceso ha ido disminuyendo a medida que aumenta la concentración, sigue habiendo una mayor posibilidad de que más cantidad de metal se deposite sobre el cátodo.

## 7.6 Efecto del tiempo de electrólisis en la remoción de níquel

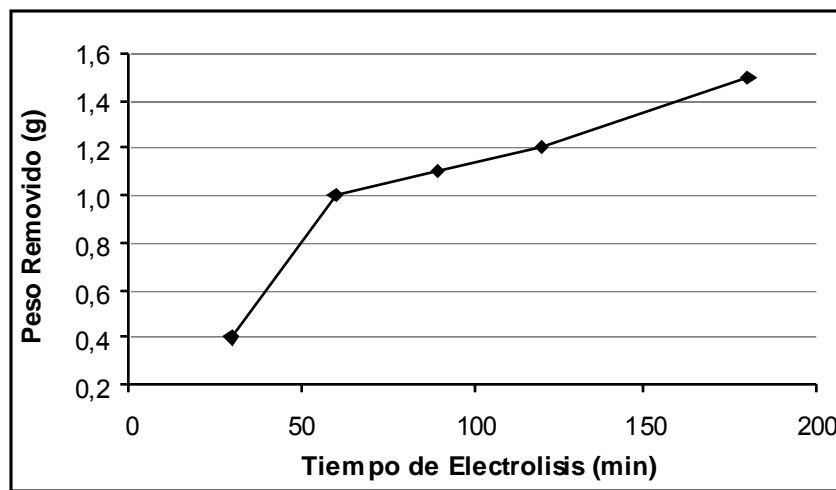
El comportamiento del porcentaje de remoción de metal en función del tiempo de electrólisis fue evaluado para valores entre 30 y 240 minutos, encontrándose que a mayor tiempo de electrólisis el porcentaje de remoción aumenta, sin embargo este aumento va decreciendo con el paso del tiempo (Gráfica 19).



Gráfica 19. Efecto del tiempo de electrólisis sobre el porcentaje de remoción de metal. Parámetros: D.C = 2.2 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, pH = 2.0, T = 22°C.

Este efecto puede presentarse debido a que al estar expuesta el agua a la acción del proceso electrolítico por un tiempo mas prolongado, mayor cantidad de metal puede ser recuperado, sin embargo cuando la concentración de metal remanente en el agua se va haciendo menor, es mas difícil recuperar el metal por lo que la velocidad de aumento del porcentaje de remoción disminuye.

La cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable (Celda RETEC®) fue medida encontrándose una tendencia similar a la que se observa en la gráfica 19; a medida que el tiempo de electrólisis es mayor, la cantidad de metal depositado sobre el cátodo aumenta. (Gráfica 20)



Gráfica 20. Efecto del tiempo de electrólisis sobre la cantidad de metal Recuperado Celda RETEC®. Parámetros: D.C = 2.2 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, R = 1376, pH = 2.0, T = 22°C.

### 7.7 Efecto de la mezcla en la remoción de níquel

Para evaluar el efecto de la mezcla en el comportamiento de la remoción de níquel del agua, se varió el caudal que recirculaba por el sistema; dicho caudal está relacionado con un número de Reynolds, el cual nos da una medida de la turbulencia y por lo tanto de la mezcla presente en el agua.

El número de Reynolds se calculó a partir de la ecuación 1, en donde V es la velocidad del flujo, la cual fue calculada con la ecuación 2, L el radio hidráulico el cual fue calculado con la ecuación 3 y  $\nu$  la viscosidad cinemática del agua para una temperatura de 20°C ( $1.08 \times 10^{-5}$  pies<sup>2</sup>/s), que fue la temperatura a la cual se



realizaron todos los ensayos para medir el efecto de la mezcla sobre la remoción de níquel del agua residual.

Los valores para V y L se encontraron tomando como base la semejanza de la celda RETEC® con un canal rectangular, el cual cuenta con un ancho  $a = 16.5$  cm. y con una profundidad de agua  $l = 22.5$  cm, lo cual daría un área  $A = 0.037$  m<sup>2</sup>.

$$R = \frac{V \times L}{\nu} \quad (1)$$

$$V = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

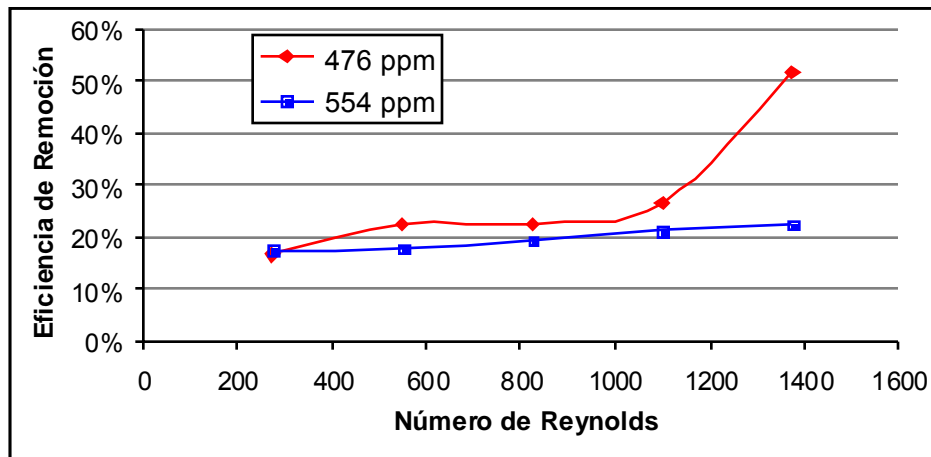
$$L = 2l + a \quad (3)$$

A partir de todo lo anterior en la tabla No. 6, se encuentran especificados los valores del número de Reynolds para cada caudal.

<u>Caudal</u> m <sup>3</sup> /min	<u>Velocidad</u> m/min	<u>Radio Hidráulico</u> m	Número de Reynolds
0.001	0.03	0.615	275.2
0.002	0.05	0.615	550.3
0.003	0.08	0.615	825.5
0.004	0.11	0.615	1100.6
0.005	0.13	0.615	1375.9

Tabla No. 6. Valores usados para Número de Reynolds

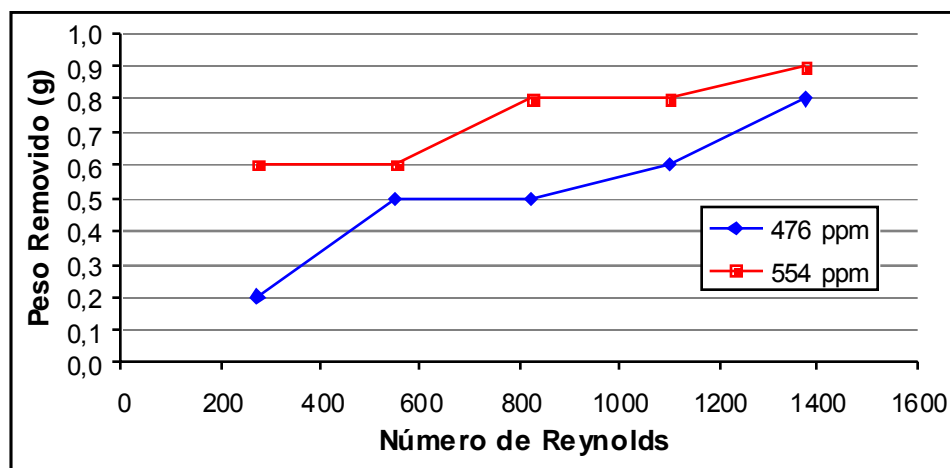
El efecto de la mezcla en el porcentaje de remoción de níquel fue evaluado a partir del número de Reynolds, para valores entre 275 y 1375, encontrándose que a medida que la turbulencia en el agua aumentaba, es decir a medida que aumentaba el número de Reynolds, la remoción de metal también lo hacía. (Gráfica 21).



Gráfica 21. Efecto de la mezcla sobre el porcentaje de remoción.  
Parámetros: D.C = 2.0 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, pH = 2.0, T = 20°C, t = 60 min.

Este efecto se presenta debido a que la eficiencia de la corriente es aumentada incrementando la tasa de flujo del agua que recircula por el sistema, esto debido a que el espesor de la capa de electrolito adyacente al cátodo es reducido con el aumento de la velocidad del flujo y por consiguiente la resistencia a la transferencia de masa de los iones hacia el cátodo se reduce, mejorando la deposición del metal sobre el cátodo. (Juang & Ling, 2000, Juang & Wang, 2000)

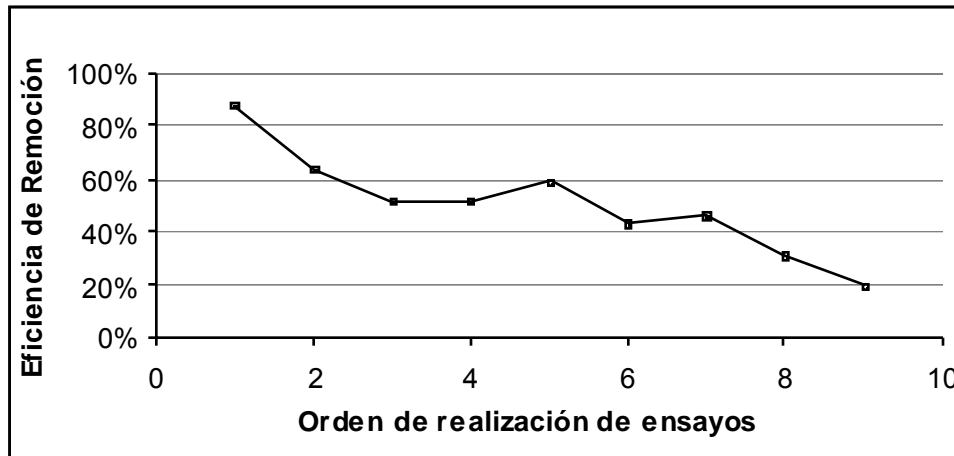
La cantidad de metal recuperado sobre los cátodos de acero inoxidable (Celda RETEC®), presentó una tendencia muy similar a la de la figura 22; a medida que la mezcla aumentaba, la deposición de metal también lo hacía. (Gráfica 22).



Gráfica 22. Efecto de la mezcla sobre la cantidad de metal depositado Celda RETEC®.  
Parámetros: D.C = 2.0 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, pH = 2.0, T = 20°C, t = 60 min.

## 7.8 Disminución de eficiencia en el proceso

Durante el desarrollo del proceso experimental de la presente investigación, se observó que a medida que pasaba el tiempo y se realizaban más ensayos de electrólisis, la eficiencia en la recuperación del metal disminuía de manera casi lineal. (Gráfica 23).



Gráfica 23. Disminución del porcentaje de remoción con respecto al orden de realización de los ensayos de electrólisis. Parámetros: D.C=2.0 Amp/dm<sup>2</sup>, D = 1.7 cm, pH = 2.0, T=20°C, t=60 min, R=1376.

La gráfica 23 fue realizada a partir de todos los ensayos que se repitieron en la evaluación de los parámetros antes descritos, lo que significa que los puntos en la figura tienen los mismos valores para pH, distancia entre electrodos, mezcla, temperatura, densidad de corriente y tiempo de electrólisis; dichos valores se encuentran descritos en la tabla No. 7.

Parámetro	Unidad	Valor
pH	-	1.95
Densidad de corriente	Amp/dm <sup>2</sup>	2.0
Temperatura	°C	20.0
Distancia entre electrodos	cm	1.7
Tiempo de electrólisis	minutos	60
Mezcla	-	1376

Tabla No. 7. Valor de los parámetros de los ensayos de electrólisis de la gráfica 23.

Dentro de las posibles explicaciones a este fenómeno se planteó la diferencia en la concentración inicial de los ensayos, ya que los demás parámetros estaban totalmente controlados; sin embargo, al finalizar el proceso experimental de la presente investigación se realizaron dos ensayos de electrólisis con una concentración muy similar a la que se utilizó en el ensayo en el que se obtuvo la remoción más alta (87.64 %), y la remoción alcanzada después de 4 horas de electrólisis solo llegó al 38.9 %, lo que descartó que esa fuera la razón por la cual se estaba perdiendo eficiencia en la remoción.

En la bibliografía revisada se encontró que un factor importante a tener en cuenta es el material de los cátodos, ya que la durabilidad de estos frente a la acción de ácidos fuertes que son usados para recuperar el metal se puede ver bastante disminuida. (Juang & Ling, 2000).

En el proceso de evaluación de este fenómeno se encontró que cada vez que se cambiaba el juego de cátodos porque había sido utilizado en su totalidad y se llevaba a desplacar (retirar el metal depositado en el cátodo por medio de ácidos fuertes), la eficiencia del proceso disminuía.

Teniendo en cuenta lo anterior la disminución de eficiencia en los cátodos puede ser la responsable de la pérdida de eficiencia del proceso, por lo cual es un factor muy importante a tener en cuenta dentro del proceso.

## **7.9 Reutilización del metal recuperado y caracterización final del agua**

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos durante la elaboración de la presente investigación se puede establecer que la electrólisis es una herramienta útil para la descontaminación y la recuperación de metales del agua, obteniéndose remociones de hasta un 87.6%.

Sin embargo este proceso no debe utilizarse como un tratamiento único, ya que la cantidad remanente de níquel en el agua después del proceso sigue siendo alta; debe pensarse mejor como parte fundamental de un tren de tratamiento.

Dentro de las metodologías que se pueden pensar para la reutilización del metal recuperado se encuentran procesos de pasivación de metales, los cuales pueden permitir la recuperación del níquel en forma metálica, para su posterior utilización como ánodo en los baños para procesos de electro-platinado.

Otra metodología que podría manejarse, es el uso de metales resistentes a la oxidación anódica, como es el caso del titanio; dichos metales se utilizarían como cátodos en el proceso de recuperación, para pasar a ser usados directamente como ánodos en el proceso productivo, lo que permitiría reutilizar el metal depositado sobre estos sin perder eficiencia y utilidad de cátodos.

Por otro lado se podría pensar en la utilización de cátodos de níquel en el proceso de recuperación, para después ser usados como ánodos de sacrificio en el proceso productivo. Esta técnica no solo no necesita de costos adicionales como las dos mencionadas anteriormente, sino que a la vez permite la utilización del 100% del metal recuperado.

Al realizar un proceso de electrólisis en la celda Hull®, en el cual se utilizó una bolsa de monedas de níquel como cátodo en el proceso, se encontró que era posible aumentar el peso de las monedas de níquel en un 2%, sin embargo este proceso requiere de una investigación más amplia para verificar la viabilidad de su aplicación.

Se realizaron dos ensayos con los parámetros óptimos que se encontraron en todo el proceso de investigación, los cuales se encuentran descritos en la Tabla 3.

Se tomaron muestras de agua residual antes y después del proceso con el fin de realizar una caracterización fisicoquímica del electrolito, esto para conocer en que afectaba el proceso las características del agua. Los resultados de estas caracterizaciones se encuentran en la Tabla No. 8.

Dentro de los parámetros que presentaron cambio se encuentra la concentración de calcio en el agua, dicha concentración aumento después del proceso electrolítico, lo que a su vez produjo un aumento en la dureza total del agua, este cambio requiere de la realización de un estudio mas profundo para conocer de forma clara porque razón se esta produciendo un aumento en la concentración de calcio en el agua residual después de realizado el proceso electrolítico.

Otro parámetro que aumento como consecuencia del proceso fue la conductividad, esto debido a que como se menciono anteriormente este parámetro depende de la temperatura del agua, la cual aumenta debido a la disipación de energía que se produce y por esta razón la conductividad es mayor.

Los demás parámetros analizados no presentaron cambios significativos con respecto a su estado inicial.

Parámetro	Unidades	Ensayo Optimo 1		Ensayo Optimo 2	
		Inicio del Proceso	Final del Proceso	Inicio del Proceso	Final del Proceso
Calcio	mg/L-Ca	4	18.4	3.7	16.4
Carbonatos	mg/L-CaCO <sub>3</sub>	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cinc	mg/L-Zn	0.2	0.2	0.3	0.2
Cloruros	mg/L-Cl	380	330	370	370
Cobre	mg/L-Cu	0.3	0.2	0.3	0.2
Conductividad	mS / cm-25°C	6370	9770	3570	9770
DBO <sub>5</sub>	mg/L-O <sub>2</sub>	4.2	18.6	76	11
DQO	mg/L-O <sub>2</sub>	496	461	525	536
DUREZA TOTAL	mg/L-CaCO <sub>3</sub>	26	64	22	52
pH(Iones H <sup>+</sup> )	pH	2.4	1.7	6.7	1.9
Sodio	mg/L-Na	178	246	309	343
Solidos Disueltos	mg/L-SD	5457	2458	5059	5125
Solidos Suspendidos	mg/L-SS	6	2	14	3
Solidos Totales	mg/L-ST	6463	2460	5073	5128
Sulfatos	mg/L-SO <sub>4</sub>	3124	3201	2102	3606
Sulfuros	mg/L-S <sup>-2</sup>	5.2	3.6	6.4	5.6

Tabla 8. Parámetros Físicoquímicos del agua antes y después del proceso

Se realizó un análisis de DBO<sub>5</sub> en el agua que se tenía almacenada para realizar los ensayos de electrólisis, encontrándose que después de tres semanas de almacenada el agua, la demanda de oxígeno aumentó de 4.0 a 46.5 mg/L de O<sub>2</sub>, este efecto es debido a que la materia orgánica presente en el agua, va siendo oxidada a medida que transcurre el tiempo, lo que hace que la demanda de oxígeno sea mayor.

## 8. CONCLUSIONES

- Se encontró que a un pH cercano a 2.0 se obtiene la más alta remoción de níquel, esto debido a que los efectos de la formación de hidrogeno que ocurren a pH bajo y los efectos de la formación de hidróxidos de níquel y baja conductividad que ocurren a pH alto, no son tan marcados.

- A mayor densidad de corriente el proceso electrolítico remueve mayor cantidad de níquel en el agua, sin embargo para la presente investigación no se alcanzó a trabajar con la corriente limitante que da la mayor remoción en el proceso.

- La densidad de corriente es un parámetro que depende en gran medida de parámetros como el pH, la temperatura y la distancia entre electrodos, debido a que este tipo de parámetros afecta la transferencia de masa en el proceso.

- La remoción de metal aumenta al disminuir la distancia entre electrodos; esto se da debido a que al existir menor cantidad de agua entre ánodo y cátodo, la resistencia que ésta ejerce a la corriente es menor.

- Al aumentar la temperatura aumenta la remoción de metal debido a que la conductividad del electrolito aumenta, lo que mejora la transferencia de masa, sin embargo hay que tener en cuenta el efecto de la evaporación al aumentar la temperatura debido a que esto produce la concentración del metal remanente.

- A mayor concentración de metal en el agua la remoción de éste aumenta; sin embargo es importante tener en cuenta que la eficiencia del cátodo y de la corriente disminuye al aumentar la concentración, lo que llevaría a una disminución en la remoción de metal.

- Al estar expuesta el agua a la acción del proceso electrolítico por un tiempo más prolongado, mayor cantidad de metal puede ser recuperado; sin embargo cuando la concentración de metal remanente en el agua se va haciendo menor, es más difícil recuperar el metal por lo que la velocidad de aumento del porcentaje de remoción disminuye.

- La eficiencia de la corriente es aumentada al incrementar la tasa de flujo del agua que recircula por el sistema, esto debido a que el espesor de la capa de

electrolito adyacente al cátodo es reducido y por consiguiente la resistencia a la transferencia de masa de los iones hacia el cátodo se reduce, mejorando la deposición del metal sobre el cátodo.

- Es importante tener en cuenta el efecto del tipo de material de los electrodos y la pérdida de eficiencia de los cátodos en el proceso, ya que se encontró que a medida que estos electrodos eran utilizados se iba perdiendo eficiencia en el porcentaje de remoción de níquel del agua.

- La más alta remoción de metal se encontró para los valores de parámetros que se encuentran especificados en la tabla No. 9.

pH	2.0
Densidad de corriente	2.4 Amp/dm <sup>2</sup>
Distancia entre electrodos	1.7 cm
Temperatura	30°C
Tiempo de electrólisis	90 min
Concentración	500 ppm
Mezcla	1376 (Número de Reynolds)

Tabla No. 9. Valores ideales de los parámetros para obtener la más alta remoción

- Al evaluar el uso del proceso de electrólisis como un instrumento para la recuperación y reutilización de metales se encontró que era bastante efectivo, obteniéndose porcentajes de remoción de níquel de hasta un 87.6 %.

- No obstante lo anterior, esta herramienta no debe ser utilizada como tratamiento único para la descontaminación de aguas industriales provenientes de procesos de galvanizado, ya que la concentración de metal en el agua sigue siendo bastante alta después de finalizado el proceso; debe pensarse como parte integral de un tren de tratamiento, en el que este sistema ofrece disminución en la concentración de níquel en el agua permitiendo recuperar gran cantidad de metal con el fin de ser integrado al proceso nuevamente.



## 9. PERSPECTIVAS

- Es importante investigar con mayor profundidad el fenómeno de la pérdida de eficiencia en el tiempo, debido a que esto sería un gran obstáculo si se desea implementar el proceso a nivel productivo.
- Es importante analizar el efecto de la adición de sustancias como sulfato ferroso que puedan aumentar la conductividad y de esta manera permitir un mejor desempeño del proceso.
- Se debe investigar de manera detallada el comportamiento del proceso de electrolisis utilizando los diferentes tipos de materiales en los que se pueden fabricar los cátodos y ánodos y evaluar su efecto en el proceso de electrolítico.
- Para un futuro es necesario realizar un análisis de la viabilidad económica del proceso y establecer de forma mas detallada la forma de introducirlo a escala productiva.
- Es importante investigar mas a fondo los parámetros evaluados y a partir de esto proporcionar un modelo matemático que permita pensar en la introducción del proceso a nivel productivo.
- Se debe realizar un proceso investigativo similar al presentado para los diferentes metales que contaminan las aguas residuales provenientes de procesos galvánicos.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- Ally, M.R., Berry, J.B., Dole, L.R., Ferrada, J.J. & Van Dyke, J.W. 2001. Economical recovery of by-products in the mining industry. *ORNTL/TM* 225.
- Aydin, F. & Yavuz, O. 1998. Recovery of cooper, cobalt, nickel, cadmium, zinc, and bismuth from electrolytic cooper solution. *Journal of Chemistry* 22: 149-154.
- Bruening, R., Dale, J., Izzat, N. & Izzat S.R. Selective extraction and recovery of gold cooper and other base metals from mine leach cyanide using molecular recognition technology.
- Barrera, S. 1999. Introducción a la problemática del medio ambiente. *Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental Universidad de Los Andes*. 295.
- Convenio UIS IDEAM. 1997. Sistema de información para la evaluación de sectores productivos – perfiles tecnológicos. *Universidad Industrial de Santander*.
- Grebenyuk, V.D., Linkov, N.A. & Linkov, M.V. 1998. Removal of Ni and Cu ions from aqueous solutions by means of hybrid electrosorption/electrodialysis process. *Water SA* 24 (2): 123-128.
- Hardinger, L. 1994. Handbook of effluent treatment and recycling for the finishing industry. *ASM International* 2: 566-601.
- Hunsom, M., Vergnes, H., Duverneuil, P., Pruksathorn, K. & Damronglerd, S. 2002. Recovering of cooper from synthetic solution in 3PE reactor. *Science Asia* 28: 153-159.
- Juang, R.S. & Wang, S.W. 2000. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. *Wat. Res.* 34: 3179-3185.
- Mizuno, T., Ohmori, T., Azumi, K., Akimoto, T. & Takahashi, A. 2000. Confirmation of heat generation and anomalous elements caused by plasma electrolysis in the liquid. *Conference Proceedings* 70: 75.

McGarvey, F.X. & Siber, A. 1985. Removal and recovery of metals by ion exchange. *23rd Annual Liberty Bell Corrosion Course* 4.

Rodríguez, M. 2004. Recuperación de metales - procesos galvánicos. *Universidad de Los Andes*.

Shing Juang, R. & Chun Lin, L. 2000. Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator. *Journal of Membrane Science* 171: 19-29.

Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Kaul, S.N. & Rigoni-Stern, S. 1998. Electrochemical treatment of copper cyanide wastewaters using stainless steel electrodes. *Water and Tech.* 38: 261-268.

Tongwen, X. & Weihua, Y. 2004. Tuning the diffusion dialysis performance by surface cross - linking of PPO anion exchange membranes – simultaneous recovery of sulphuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration. *Journal of Hazardous Materials* 109: 157-164.

Tsai Wang, T. & Chun Yang, W. 2001. Factors affecting the current and voltage efficiencies of synthesis of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis – electro dialysis. *Chemical Engineering Journal* 81: 161-169.

Tsakiridis, P.E. & Agatzini, S.L. Process for recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Engineering* 17: 535-543.