

**CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR ASISTIDO POR  
LUZ PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO Y DEGRADACIÓN DE CIANURO**

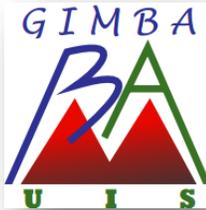
**ING. JOSÉ DARÍO SANTOS AMADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2015**

**CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR ASISTIDO POR  
LUZ PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO Y DEGRADACIÓN DE CIANURO**

**ING. JOSÉ DARÍO SANTOS AMADO**



**Trabajo de Investigación para optar al título de:**

**Magister en Ingeniería de Materiales**

**DIRECTORES:**

**Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOSMATERIALES**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2015**

A mi madre **Flor María Amado**, quien fue la única  
persona que nunca dejó de apoyarme a pesar  
de todas las vicisitudes y dificultades  
surgidas durante **toda** mi formación.

¡GRACIAS!

## PARTICIPACIÓN EN EVENTOS ACADÉMICOS

- Santos Amado J. D. ; Ramírez Santos A. A. y Córdoba Tuta E. M.; Remoción Fotoelectroquímica de Cobre en Soluciones Cianuradas Usando como Fotoánodos Películas Porosas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre vidrio conductor; Ponencia en el VI Congreso Internacional de Materiales (CIM 2011), Bogotá, Nov. 2011.
- Santos Amado J. D. ; Córdoba Tuta E. M. and Gonzalez Martínez I. ; Characterization of a Light Assisted Electrochemical Reactor for Cyanide Degradation In Aqueous Solution; Learned Poster in New Processes and Materials Based on Electrochemical Concepts at the Microscopic Level, MICROECHEM 2013, Queretaro, México, Sep. 2013.
- Santos Amado J. D. ; Córdoba Tuta E. M. ; Panqueba N y Albarracín A. Reducción de Mercurio y Degradación de Cianuro en un Reactor Electroquímico de Cilindro Rotatorio (RCE) Asistido por Luz; Ponencia Oral en el VII Congreso Internacional de Materiales CIM2013, Medellín, Nov. 2013.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a:

- ⊕ Mi directora del presente proyecto de investigación, **Dra. Elcy María Córdoba Tuta**, por darme la oportunidad de iniciar, realizar y culminar la maestría en investigación.
- ⊕ Mi codirector **Dr. Ignacio González** por sus valiosos aportes en electroquímica y en el diseño de reactores electroquímicos.
- ⊕ Los Profesores **Pastor Rivero** y **Martín Cruz**, quienes amablemente me recibieron y colaboraron en sus instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- ⊕ El profesor **Ángel Meléndez** por sus aportes en las discusiones sobre electroquímica.
- ⊕ El grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente **GIMBA**, y su auxiliar de laboratorio (**Yuri**), por su colaboración, el préstamo de infraestructura, equipos y materiales necesarios para desarrollar toda la investigación.
- ⊕ Mis compañer@s de las **maestrías en ingeniería de materiales e ingeniería química** por su colaboración en los nuevos procedimientos y por los favores extraacadémicos.
- ⊕ Mis evaluadores: **Mg. Custodio Vásquez** y **Dr. Ángel Meléndez**, quienes se tomaron el trabajo de leer con celeridad este libro.
- ⊕ La **Universidad Industrial de Santander** por su apoyo financiero en las salidas de campo, pasantías y participación en eventos académicos.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>29</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1 INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS</b> .....	<b>30</b>
3.2.1 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV) .....	31
3.2.2 Voltamperometría Cíclica (CV) .....	31
3.2.3 Cronoamperometría .....	33
<b>3.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS</b> .....	<b>34</b>
3.3.1 Principales tipos de reactores electroquímicos .....	34
3.3.2 Propiedades generales de materiales electródicos .....	36
3.3.3 Geometría de los materiales electródicos en los reactores electroquímicos .....	37
<b>3.4 DISEÑOS COMUNES DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS</b> .....	<b>39</b>
<b>3.5 REACTORES FOTOCATALÍTICOS</b> .....	<b>42</b>
3.5.1 Reactores planos estáticos.....	43
3.5.2 Reactores con colectores cilindro-parabólicos (CPT) .....	45
3.5.3 Reactores con colectores cilindro-parabólico compuesto (CPC) .....	45
<b>3.6 REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS</b> .....	<b>46</b>
<b>3.7 HIDRODINÁMICA EN LOS REACTORES</b> .....	<b>49</b>
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA ADAPTARLO A REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO</b> .....	<b>54</b>

4.1.1	<i>Análisis termodinámico del sistema modelo .....</i>	<i>54</i>
4.1.2	<i>Selección de materiales de electrodo para el reactor fotoelectroquímico mediante pruebas electroquímicas.....</i>	<i>54</i>
4.1.3	<i>Selección del reactor electroquímico.....</i>	<i>55</i>
<b>4.2</b>	<b>CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR.....</b>	<b>56</b>
4.2.1	<i>Preparación mecánica de las partes de la estructura del reactor.....</i>	<i>56</i>
4.2.2	<i>Preparación de los fotoánodos a emplear en el reactor fotoelectroquímico .....</i>	<i>56</i>
4.2.3	<i>Ensamble de las partes del reactor y puesta en marcha.....</i>	<i>57</i>
<b>4.3</b>	<b>CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO .....</b>	<b>57</b>
<b>4.4</b>	<b>EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO (II) Y OXIDACIÓN DE CIANURO.....</b>	<b>58</b>
4.4.1	<i>Análisis del rendimiento del reactor con soluciones sintéticas .....</i>	<i>58</i>
4.4.2	<i>Evaluación de la eficiencia del proceso con efluentes reales.....</i>	<i>58</i>
<b>5.</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS: ESPECIACIÓN QUÍMICA Y POURBAIX .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2</b>	<b>SELECCIÓN DE ELECTRODOS PARA EL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO MEDIANTE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....</b>	<b>60</b>
5.2.1	<i>Análisis de la reducción de mercurio.....</i>	<i>60</i>
5.2.2	<i>Análisis de la oxidación de cianuro.....</i>	<i>62</i>
<b>5.3</b>	<b>SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO A ADAPTAR A LA TECNOLOGÍA FOTOELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>63</b>
5.3.1	<i>Principales reactores electroquímicos estudiados .....</i>	<i>64</i>
5.3.2	<i>Análisis de los requerimientos para el reactor fotoelectroquímico.....</i>	<i>65</i>
5.3.3	<i>Dinámica de fluidos computacional (CFD) para el análisis de la hidrodinámica del compartimiento anódico.....</i>	<i>68</i>
5.3.4	<i>Densidad de corriente y relaciones de área entre cátodo y ánodo .....</i>	<i>73</i>
<b>5.4</b>	<b>CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR.....</b>	<b>79</b>
5.4.1	<i>Preparación mecánica de las partes de la estructura del reactor.....</i>	<i>79</i>
5.4.2	<i>Preparación de los fotoánodos a emplear en el reactor fotoelectroquímico .....</i>	<i>82</i>

5.4.3	<i>Ensamble de las partes del reactor y puesta en marcha</i> .....	82
<b>5.5</b>	<b><i>CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO</i></b> .....	<b>84</b>
5.5.1	<i>Hidrodinámica en compartimento anódico</i> .....	85
5.5.2	<i>Compartimento catódico</i> .....	90
5.5.3	<i>Condiciones de operación del reactor fotoelectroquímico</i> .....	94
<b>5.6</b>	<b><i>EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO (II) Y OXIDACIÓN DEL CIANURO</i></b> .....	<b>96</b>
5.6.1	<i>Análisis del rendimiento del reactor con soluciones sintéticas</i> .....	96
5.6.2	<i>Evaluación del rendimiento del proceso con efluentes reales</i> .....	101
<b>6.</b>	<b><i>CONCLUSIONES</i></b> .....	<b>105</b>
<b>7.</b>	<b><i>RECOMENDACIONES</i></b> .....	<b>106</b>
	<b><i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b> .....	<b>107</b>
	<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i></b> .....	<b>119</b>
	<b><i>ANEXOS</i></b> .....	<b>124</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Voltamperometría de Barrido lineal (a) Variación del potencial E en el tiempo. (b) Voltamperograma.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 2. Voltamperometría cíclica. (a) Variación de potencial E en el tiempo (un solo ciclo). (b) Voltamperograma. ....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3. Evolución de la corriente con el tiempo en un electrodo estacionario.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4. Reactores ideales a) y b) De mezcla perfecta cerrado y abierto. C) Flujo Pistón....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 5. Tipos de electrodos usados en los reactores electroquímicos.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 6. Tipos de malla de acero inoxidable 304. Las mallas A y C son tejidas y las mallas B y D son soldadas.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 7. a) Esquema de un reactor filtro prensa FM01LC y b) Distribuidores de flujo del reactor.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 8. Esquema del reactor de cilindro rotatorio.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 9. Esquema lateral del reactor de lecho fluidizado.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 10. Esquema de la generación del par electrón-hueco en el semiconductor.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 11. a) Reactor de flujo película y b) Reactor de placa cerrada o hueca.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 12. a) Reactores con colectores cilindro-parabólicos y b) Reactor con Colector Cilindro-parabólicos compuestos CPC.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 13. Concentración de los rayos de luz en el reactor con colector CPC.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 14. a) Reactor fotoelectroquímico usado en la degradación de ácido naranja 7 b) Esquema del reactor fotoelectroquímico de geometría cilíndrica con iluminación UV.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 15. Reactor Fotoelectroquímico con colector CPT. a) Un solo compartimento. b) Dos compartimentos o compartimentos separados.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 16. Diagrama de distribución de especies para una solución acuosa 0.02 M NaCN + 1 mM HgCl<sub>2</sub> obtenido con el software HYDRA-MEDUSA.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 17. Diagrama de Pourbaix para una solución acuosa 0.02 M NaCN + 1 mM HgCl<sub>2</sub> obtenido con el software HYDRA-MEDUSA.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 18. Voltamperograma cíclico en acero inoxidable 304 (v=20mV/s) para (a) 0,02 M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (b) 0,02 M NaCN 0,1M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 19. LSV en un electrodo de SS304 (v= 20mV/s). Solución de 0,02M NaCN y 1mM de HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11.....</i>	<i>62</i>

Figura 20. LSV ( $v=0,1\text{mV/s}$ ) bajo iluminación y en la oscuridad para la solución $0,02\text{M NaCN}$ y $1\text{mM HgCl}_2$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{M}$ , $\text{pH } 11$ .....	63
Figura 21. Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones potenciales en la fabricación de fotoreactores.....	66
Figura 22. Esquema del reactor cilíndrico con ánodos de barras cilíndricas.....	68
Figura 23. Distribución de velocidad para el reactor de barras cilíndricas. a) Transversal y b) Longitudinal. ....	69
Figura 24. Esquema del reactor cilíndrico con ánodos anulares ( $D_{\text{anillo}}=6\text{mm}$ ). ....	70
Figura 25. Distribución de velocidad del reactor electroquímico con electrodos anulares. ( $D=6\text{mm}$ ). Longitudinal (a) y transversal (b). ....	71
Figura 26. Esquema del reactor con ánodo de hélice cilíndrica (espiral $d=6\text{mm}$ ).....	72
Figura 27. Distribución de velocidad para el diseño con ánodo de espiral cilíndrico. a) Longitudinal y b) Transversal. COMSOL Multiphysics 4.2b.....	73
Figura 28. Esquema y distribución de velocidad radial para un reactor con electrodo de espiral. (Fluent 6.3®).....	73
Figura 29. Modelado de la malla 60 para simulación de fluido computacional. ....	75
Figura 30. Esquema del diseño del ánodo en espiral .....	77
Figura 31. Esquema del montaje total del reactor.....	78
Figura 32. Carcasa de vidrio de borosilicato (Pyrex) y sus medidas. ....	79
Figura 33. Membrana aniónica IONAC Ma7500 (a) y adhesión de ella a la tapa Inferior (b) 80	
Figura 34. Vista del reactor ensamblado sin electrodos.....	80
Figura 35. Electrodo para el ánodo fotoactivo, sin recubrimiento. ....	81
Figura 36. Mallas coaxiales de SS304 usadas para el cátodo .....	81
Figura 37. Proceso de Dip-coating usado para el electrodo de espiral cilíndrico.....	82
Figura 38. Ensamble de la carcasa, tapas, membrana y electrodos. ....	83
Figura 39. Todo el montaje hidráulico conectado al reactor .....	83
Figura 40. Conexión de las lámparas a $120^\circ$ .....	84
Figura 41. Voltamperometría de corriente muestreada del compartimento anódico .....	86
Figura 42. Correlaciones adimensionales para el compartimento anódico. ....	89
Figura 43. Transientes de corriente obtenidos en el compartimento anódico a potencial constante de $1,14\text{V}$ y $1,16\text{V}$ , para un flujo de $1\text{L/min}$ , usando luz y en la oscuridad .....	90
Figura 44. Curvas Voltamperométricas de corriente muestreada ( $t=500\text{ms}$ ) para el compartimento catódico. ....	91

<i>Figura 45. Curvas de corriente muestreada (<math>t = 500 \text{ ms}</math>) vs Potencial catódico en macroelectrólisis, solución <math>0,02\text{M NaCN}</math> y <math>1\text{mM HgCl}_2</math> en <math>0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4</math>, pH 11.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 46. Curvas cinéticas de reducción de mercurio en el compartimento catódico. Solución <math>0,02\text{M NaCN}</math> y <math>1\text{mM HgCl}_2</math> en <math>0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4</math>, pH 11. ....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 47. Curvas cinéticas de oxidación de cianuro en los dos compartimentos del reactor, solución <math>0,02\text{M NaCN}</math> y <math>1\text{mM HgCl}_2</math> en <math>0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4</math>, pH 11 .....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 48. Micrografías SEM del recubrimiento de <math>\text{TiO}_2\text{-N}</math> del ánodo. a) Antes y b) después de 4 horas de degradación de cianuro. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 49. Variación de pH en el catolito y anolito en función del tiempo para la solución sintética en el ensayo fotoelectrolítico. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 50. Curvas cinéticas de oxidación de cianuro y reducción de mercurio en el reactor electroquímico asistido por luz, para una solución real.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 51. Concentración inicial y final [ppm] del efluente de minería y recuperación de metales del reactor, antes y después de 4 horas.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 52. . (a) Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y (b) Determinación de la pendiente de la corriente pico vs la velocidad de barrido.....</i>	<i>125</i>

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Relación entre la concentración del ión metal con diferente diseño de celdas .....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 2. Relación de área de mallas de acero SS304, respecto a una placa plana. ....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 3. Área de cada una de las mallas coaxiales. ....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 4. Valores de <math>K_m</math> para cada uno de los caudales de trabajo en el compartimento anódico .....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 5. Números adimensionales <math>Re</math> y <math>Sh</math>, para cada valor de <math>K_m</math> para el ánodo. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 6. Relaciones de los parámetros <b>a</b>, <b>b</b> y <b>c</b> con la hidrodinámica de los reactores. ....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 7. Valores de <math>K_m</math> para cada uno de los caudales de trabajo en el compartimento catódico usando la solución modelo de <math>Fe(III)/Fe(II)</math>.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 8. Caudales y densidad de corriente para cada uno de los compartimientos. ....</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 9. Condiciones de operación del reactor electroquímico asistido por luz. ....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 10. Rendimiento del reactor en la remoción de <math>Hg(II)</math> y oxidación de <math>CN</math> para 5 Litros de solución sintética usando iluminación.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 11. Concentración de metales y <math>CN</math> libre en el efluente real, [ppm] <math>pH=12</math>.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla 12. Condiciones de operación usando la solución real.....</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 13. Concentración inicial y final [ppm] del efluente de minería y recuperación de metales del reactor luego de 4 horas de operación. ....</i>	<i>103</i>
<i>Tabla 14. Elementos constituyentes del AISI 304. ....</i>	<i>128</i>

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Montaje y procedimiento usado en la medición de áreas. ....	124
<b>ANEXO B.</b> Preparación del sol-gel usado en el recubrimiento del fotoánodo. ....	126
<b>ANEXO C.</b> Médidas de la carcasa y de las tapas superior e inferior del reactor .....	127
<b>ANEXO D.</b> Propiedades del acero inoxidable aisi 304 .....	128
<b>ANEXO E.</b> Bomba, rotámetro y sistema de llenado y vaciado del reactor.....	129
<b>ANEXO F.</b> Cronoamperogramas para determinar la voltamperometria de corriente muestreada en el cátodo.....	130
<b>ANEXO G.</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el recubrimiento de TiO <sub>2</sub> -N.....	131

## RESUMEN

**TITULO:** CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTROLIZADOR ASISTIDO POR LUZ PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO Y DEGRADACIÓN DE CIANURO \*

**Autor:** SANTOS AMADO, José Darío \*\*

**Palabras Clave:** Reactor electroquímico, correlaciones adimensionales, oxidación de cianuro, reducción de mercurio (II).

### Descripción:

Debido a la creciente preocupación por la contaminación de mercurio y cianuro en las fuentes hídricas por parte de la minería aurífera, se están buscando alternativas amigables con el medio ambiente que permitan la eliminación de estos peligrosos contaminantes, por esta razón, en el presente trabajo de investigación se seleccionó, adaptó y construyó un reactor electroquímico asistido con luz a nivel de banco, el cual fue evaluado en los procesos de reducción de Hg (II) y la oxidación de CN<sup>-</sup> usando una solución modelo de 206 ppm de Hg (II) y 520 ppm de CN<sup>-</sup> y un efluente proveniente de la minería aurífera.

Inicialmente se estableció el intervalo de potencial requerido para lograr la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro para la solución modelo. Posteriormente se diseñó y construyó el reactor con geometría cilíndrica y compartimento anódico coaxial y separado por una membrana aniónica con el compartimento catódico, todo esto, basado en antecedentes recientes y en la dinámica de fluidos computacional (CFD) usando el software COMSOL Multiphysics<sup>TM</sup>.

El ánodo fue una hélice cilíndrica de acero inoxidable AISI 304 recubierta con N-TiO<sub>2</sub>, mientras el cátodo consistió de 4 mallas coaxiales de acero inoxidable AISI 304 con una abertura de 60 huecos por pulgada.

El reactor fue caracterizado hidrodinámicamente, obteniéndose las constantes de transferencia de masa  $K_m$  en los dos compartimentos anódico y catódico. El compartimento anódico mostró una correlación adimensional  $Sh=7,7Re^{0,32}Sc^{0,33}$ , la cual establece que el flujo es de naturaleza laminar.

La presente investigación demostró la necesidad de estudiar con mayor profundidad los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos conductores de gran área superficial, y de esta manera lograr la construcción de un reactor electroquímico asistido por luz que sea eficiente, de modo que en futuras investigaciones, este tipo de reactor pueda ser usado bajo radiación solar.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Maestría en Ingeniería de Materiales, Directora: CÓRDOBA TUTA Elcy María. Codirector: GONZALEZ MARTÍNEZ Ignacio

## ABSTRACT

**TITLE:** CONSTRUCTION AND EVALUATION OF A LIGHT ASSISTED ELECTROLYZER FOR MERCURY REMOVAL AND CYANIDE OXIDATION. \*

**AUTHOR:** SANTOS AMADO, José Darío \*\*

**KEYWORDS:** Electrochemical reactor, dimensionless correlations, mercury removal, cyanide oxidation.

### DESCRIPTION:

Due to increasing worry because mercury and cyanide pollution in water sources by gold mining, scientifics are looking for environment and friendly alternatives to allow the removal of these pollutants, for this reason, in the present research was selected, adapted and built an light- assisted electrochemical reactor at bench scale; it was evaluated in the process of mercury removal and cyanide oxidation using a standard solution of 206 ppm of Hg (II) and 520 ppm of CN and effluent from gold mining.

Initially the range required potential was determined to achieve mercury reduction and oxidation of cyanide to the model solution. Later the reactor was designed and built his geometry with a coaxial cylindrical anode compartment and separated by an anionic membrane to the cathode compartment, all based on recent history and computational fluid dynamics (CFD) using the COMSOL Multiphysics™ software.

The anode was a cylindrical helix AISI 304 stainless steel coated with N-TiO<sub>2</sub>, while the cathode consisted of four coaxial mesh stainless steel AISI 304 with an opening 60 holes per inch.

The reactor was hydrodynamically characterized, obtaining Km constants mass transfer in both anodic and cathodic compartments. The anode compartment showed a dimensionless correlation  $Sh = 7,7Re^{0,32}Sc^{0,33}$ , which shows laminar flow in this compartment.

This research demonstrated the need to explore further N-TiO<sub>2</sub> coatings on conductive substrates of large surface area, and thus achieve the construction of a light-assisted electrochemical reactor that is efficient, so that in future research, such reactor can be used under sunlight

---

<sup>3</sup> Masters Project

<sup>4</sup> Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Maestría en Ingeniería de Materiales, Directora: CÓRDOBA TUTA Elcy María., Codirector: GONZALEZ MARTÍNEZ Ignacio.

## INTRODUCCIÓN

El oro es un metal versátil, es buen conductor de calor y electricidad, es muy dúctil, maleable, es uno de los metales menos reactivos químicamente y además su brillo y belleza permanecen con el tiempo, por estas razones el ser humano lo ha explotado durante miles de años. Lo anterior ha causado que actualmente los yacimientos de oro a nivel mundial cada vez sean más escasos, dificultando su extracción y aumentando progresivamente su precio. [1]

En Colombia existen importantes zonas mineras auríferas, [2] específicamente en el departamento de Santander se encuentra el distrito minero de Vetas y California, en donde anualmente se procesan miles de toneladas de mineral de oro por parte de diferentes plantas y mineros formales e informales. A causa de ello se generan efluentes contaminados con mercurio y cianuro. Estos contaminantes son vertidos a los afluentes del río Suratá, llegando hasta la planta de tratamiento de agua en Bosconia, la cual es una de las cuatro proveedoras del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (AMB).

Gracias a los esfuerzos realizados por la “*Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga*” (CDMB) para mejorar las prácticas extractivas, en los distritos mineros santandereanos se están disminuyendo las concentraciones de Hg (II) y CN<sup>-</sup> en los diferentes afluentes del río Surata. [3] Sin embargo en el último informe de la CDMB, aún se registran 4 µg/L de Hg (II) y 0,08 mg/L de CN<sup>-</sup>; [4] en tales ocasiones se presenta un grave riesgo para la salud de aquellos que se proveen de este río, puesto que según la normatividad Colombiana, no se deben sobrepasar los valores de 2µg/L Hg (II) y 0.2 mg/L de CN<sup>-</sup> en el agua potable. [5] Por otro lado, las concentraciones son mayores en los vertidos mineros, superando los 19 ppm de Hg (II) y 3000 ppm de cianuro libre.

Aunque existen diferentes alternativas de tratamiento de estos residuos tóxicos, tales como precipitación química, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y biodegradación, estas presentan ciertas desventajas como operaciones costosas y

generación de otros contaminantes. Por lo tanto, aún existe la necesidad de desarrollar técnicas para el tratamiento de aguas contaminadas con cianuro y mercurio, que sean económicas y ambientalmente amigables.

Quizá la tecnología más promisoría para la limpieza de aguas contaminadas con residuos industriales es la fotocatalisis heterogénea. El dióxido de titanio en particular, es el catalizador de selección, por su relativo bajo precio y baja toxicidad, además de sus propiedades "redox", las cuales son favorables para la oxidación de muchos contaminantes orgánicos y para la reducción de un gran número de iones metálicos en solución acuosa. Sin embargo, el uso de fotocatalizadores en polvo, suspendidos en el medio a descontaminar requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador, dado que los metales se depositan sobre la superficie del catalizador, lo cual en últimas hace ineficiente la técnica.

Por tanto, para la remoción de iones metálicos, como Hg (II), resulta más viable la fotoelectrocatalisis (combinación de la electrólisis y la fotocatalisis), proceso en el cual se tiene una celda compuesta de un ánodo fotoactivo de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre un sustrato conductor y un cátodo adecuado (acero 304, grafito, entre otros) conectados entre sí y en contacto con un electrolito. La reducción y la oxidación de los iones en solución son debidas a la acción combinada de la corriente generada al aplicar un voltaje externo y la corriente fotogenerada por la irradiación de luz sobre el fotoánodo.

La aplicación del proceso fotoelectroquímico en la limpieza de vertidos mineros fue el tema tratado en el presente trabajo de investigación, específicamente lo referente a la selección, adaptación, construcción y evaluación del rendimiento de un reactor electroquímico asistido por luz a nivel de banco en los procesos de reducción de Hg (II) y la oxidación de  $\text{CN}^-$ . Se usaron ánodos fotoactivos de  $\text{TiO}_2$  dopados con nitrógeno ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), los cuales son fotoactivos bajo luz visible. [6]

Se propuso un diseño de geometría cilíndrica basado en análisis bibliográfico; en este diseño, el compartimento anódico es coaxial con el compartimento catódico. La hidrodinámica en el compartimento anódico fue analizada mediante dinámica de

fluidos computacional (CFD) y ello permitió obtener una geometría adecuada del ánodo fotoactivo.

El reactor electroquímico asistido por luz fue construido y adaptado para su uso en la degradación de cianuro y reducción de mercurio.

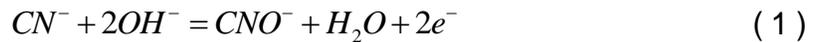
La presente investigación demostró la necesidad de estudiar con mayor profundidad los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos conductores de gran área superficial, y de esta manera lograr la construcción de un reactor electroquímico asistido por luz que sea eficiente, de modo que en futuras investigaciones, este tipo de reactor pueda ser usado bajo radiación solar.

## 1. ANTECEDENTES

Durante dos siglos la electroquímica ha avanzado en todos sus aspectos, [7] sin embargo en el presente proyecto el aspecto que más interesa tiene que ver con los avances recientes en el campo del diseño de reactores electroquímicos y fotoelectroquímicos, los cuales han jugado un papel fundamental en el avance de la sociedad moderna, pues se convirtieron en la base para la producción de químicos, refinación de metales, fabricación de baterías portátiles, control de la corrosión, purificación de aguas y sensores con aplicaciones médicas. [8] Específicamente es interesante profundizar un poco en uno de los mayores intereses de la humanidad actualmente, el cual involucra la preservación de las fuentes hídricas y la disminución del impacto ambiental de las industrias sobre el recurso natural más importante: El agua.

En cuanto a los procesos electrolíticos de degradación de contaminantes, vale la pena mencionar el estudio sobre soluciones provenientes de la minería del oro realizado por Stavart y col. [9] En esta investigación se usó un cátodo tridimensional, fieltro de carbono, y se logró recuperar eficientemente el 90% del oro, el cual se encontraba inicialmente en una concentración de 30 ppm. En esa misma investigación se consiguió oxidar electrolíticamente el cianuro a cianato ( $\text{CNO}^-$ ), usando el fieltro de grafito, pero esta vez como ánodo, obteniendo una eficiencia del 95% para concentraciones de 200ppm de cianuro.

En la investigación de Stavart, se constató que en el ánodo, la oxidación de cianuro (Reacción 1) viene acompañada de la evolución de oxígeno (Reacción 2), siendo esta última la causante de la disminución de la eficiencia de la corriente.



Estos investigadores comprobaron que el uso de electrodos tridimensionales mejora cuantitativamente el transporte de masa de reactivos y productos, debido al aumento del área de reacción y a la generación de turbulencia.

Jianming y col. [10] también usaron un fieltro de grafito para recuperar cobre y degradar cianuro, obteniendo resultados similares a los de Stavart y col. Esta investigación demostró que la adición de cantidades significativas de cobre mejora la eficiencia de la corriente en la electro-oxidación de cianuro a cianato, a través de la formación de complejos altamente oxidables, en donde el par Redox Cu (II) /Cu (I) actúa como un mediador en la transferencia de electrones.

Bakir y col. [11], utilizando un reactor electroquímico con anillos de grafito como electrodos, lograron oxidar el cianuro desde 1500 hasta 60ppm. En esta investigación se estudió el efecto de variables tales como concentración inicial de cianuro, potencial aplicado, pH y consumo energético. La remoción de cianuro fue directamente proporcional al potencial aplicado, pero incrementó la energía consumida al elevar el potencial, como teóricamente es de esperarse. Los autores demostraron que, para el rango de pH de 7 a 13, usando cloruro de sodio 0.13M como electrolito soporte y a un potencial de 2.34 V, la remoción del cianuro no es considerablemente afectada. Sin embargo, al variar el pH se generan diferentes productos de reacción, de tal manera que a pH=12 los productos son CNO<sup>-</sup> y CO<sub>2</sub>, los cuales son mil veces menos tóxicos que el CN<sup>-</sup>. Los investigadores también encontraron que la velocidad de degradación del cianuro es directamente proporcional a su concentración inicial, concluyendo que degradar cianuro a concentraciones menores de 300ppm es económicamente inviable para este tipo de reactor electroquímico.

Barbosa y Sobral, [12] con el objetivo de recuperar el oro presente en soluciones cianuradas, analizaron la transferencia de masa de las mismas. Para ello utilizaron una celda ZADRA modificada con dos tipos de electrodos tridimensionales de acero inoxidable: Malla y esponja. En 60 minutos, a pH 13, con un potencial catódico de -1.06 V y una concentración de 10ppm de Au, obtuvieron recuperaciones de oro del 99,8% usando la malla y del 98% usando la esponja. Estos autores comprobaron una vez más la importancia de los electrodos tridimensionales para recuperar metales en soluciones diluidas.

Sobral y col. [13] realizaron un estudio electroquímico con soluciones contaminadas con mercurio provenientes de la industria de la minería del oro, utilizando una celda electrolítica con electrodos de grafito (en barras cilíndricas) y cloruro de sodio como electrolito soporte. Estos investigadores evaluaron la eficiencia de recuperación de mercurio a diferentes concentraciones del agente oxidante (hipoclorito) y a diferentes valores de pH. También elaboraron un estudio voltamperométrico donde se evidenció la necesidad de usar bajas densidades de corriente ( $0,3\text{mA}/\text{cm}^2$ ) y alta área superficial en el cátodo, para la deposición de mercurio (II) en un intervalo de potencial de -0.3V y -0,6V vs SCE. Los autores determinaron que en un tiempo de aproximadamente 3 horas se reducía la concentración de mercurio en los residuos de 45.7 ppm a 0.1 ppm, lo que representa una recuperación mayor al 99% del mercurio (II).

Con el objetivo de encontrar un electrodo económico y con mayor área electroactiva para la producción de hidrógeno, Zhang y col. [14] compararon las características de área superficial y resistencia mecánica y eléctrica de diferentes tamaños de mallas de acero inoxidable 304. El área de todas las mallas fue determinada por voltamperimetría cíclica y se demostró que la malla número 60 de acero inoxidable 304 tiene la mayor área electroactiva.

Torsi y Mamantov [15] iniciaron el estudio electroquímico de la reducción de mercurio sobre electrodos de grafito, sin embargo fueron Kiekens y col. [16] quienes usando un

electrodo de disco y anillo giratorio de carbón vítreo, estudiaron la microelectrólisis de mercurio con mayor profundidad, usando principalmente la voltamperometría de barrido lineal. Estos investigadores mostraron que la reducción de mercurio en medio ácido (pH= 2) sobre carbón vítreo se puede producir en dos pasos de la siguiente manera:



Sin embargo, Kiekens y col. comprobaron que la reacción intermedia (Reacción 3) es menos notable a medida que se aumenta el pH de la solución, de esta manera puede proceder la reacción directa a mercurio metálico en un solo paso. Estos investigadores calcularon los coeficientes de difusión del mercurio en diferentes electrolitos usando la ecuación de Levich [17]; además los compararon con otros coeficientes de difusión obtenidos anteriormente, encontrando que a pesar de la diferente naturaleza del electrolito, no hay un cambio considerable en el coeficiente de difusión del mercurio (II), el cual tiene un valor de  $0.78 \pm 0,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [18]

Calvo y col. [19] precipitaron mercurio por electrólisis a partir de soluciones del ión tetrabromomercuriato, para ello emplearon mercurio como cátodo y Ti recubierto con  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$  como ánodo y aplicando un potencial entre electrodos de 1,2 V y una densidad de corriente de  $10^2 \text{ A/cm}^2$ .

Rodríguez [20] utilizó una celda con dos compartimentos: Uno para la lixiviación del mercurio por percolación y otro para el depósito del mercurio y la generación del ión hipoclorito mediante electrólisis de una solución salina. En ese estudio, la generación del hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) se realizó mediante electrólisis de una solución salina y la lixiviación y la electrodeposición del mercurio, se realizaron de manera simultánea en un mismo reactor, aplicando la lixiviación por agitación. La electrolixiviación se realizó eficientemente y se alcanzaron porcentajes de recuperación de mercurio de hasta

99.1%, pero únicamente para concentraciones menores de 250 ppm de mercurio. [20]

Uno de los antecedentes más recientes de reducción de mercurio en soluciones cianuradas, se encuentra en la investigación de Bustamante, [21] quien usando una solución modelo 1mM de mercurio(II), 0,02M KCN en 0,1 M  $K_2SO_4$ , estudió la reducción de cianocomplejos de mercurio sobre grafito y acero inoxidable 316L, en donde este último material presentó mejores condiciones para la reducción, alcanzando un 75% de recuperación a un potencial de reducción de -0,9 V vs NHE. Posteriormente a esa investigación, Panqueba y Albarracín [22] obtuvieron el potencial de reducción de mercurio usando la misma solución modelo, pero sobre acero inoxidable AISI 304. Los resultados de estos dos trabajos fueron semejantes, demostrando la viabilidad de usar el acero AISI 304, el cual es más económico en comparación con el acero AISI 316L.

En lo que concierne a diseño de reactores, Reyes Cruz [23] utilizó un reactor electroquímico FM01LC a escala piloto para poder recuperar oro y plata de soluciones cianuradas con bajos valores de dichos metales (del orden de 1 a 5 ppm) y una alta concentración de cobre (del orden de 500 ppm). Este investigador determinó el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el depósito selectivo de oro y plata libres de cobre, sobre un electrodo de carbón vítreo. El aporte más importante de esta investigación fue el cálculo de las condiciones operacionales del reactor FM01LC a través de correlaciones adimensionales, principalmente el número de Sherwood, Sh. [24] Estas correlaciones experimentales de números adimensionales obtenidas pueden ser utilizadas para realizar el escalamiento industrial del proceso de recuperación selectiva de oro y plata. Un estudio similar fue realizado por Bhadrinarayana y col. [25] quienes investigaron la oxidación electroquímica de cianuro y la simultánea remoción de cadmio presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos, para ello usaron un reactor electroquímico bipolar con abertura capilar y electrodos de grafito con geometría circular en modo "Bacth" con recirculación. La importancia de esta investigación radica en que muestra la

posibilidad de remover un metal pesado, mientras se oxida simultáneamente el cianuro. El cianuro ( $[\text{CN}]_{\text{inicial}}=240\text{ppm}$ ) fue oxidado en un 99% y en el mismo porcentaje fue reducido el cadmio ( $[\text{Cd}]_{\text{inicial}}=50\text{ppm}$ ).

En cuanto al proceso fotocatalítico de degradación de los contaminantes, Bard y Frank [26] lograron la oxidación de cianuro a cianato ( $\text{CNO}^-$ ) por fotocátalisis heterogénea, usando  $\text{TiO}_2$  particulado como catalizador. Además observaron un mejor comportamiento de la fase anatasa en dicha degradación, en comparación con la fase rutilo. Como aporte a la investigación anterior, Augugliaro y col. [27] encontraron que la oxidación de cianuro es mejorada si se adiciona peróxido de hidrógeno, o si se burbujea oxígeno en el medio. Estos autores encontraron que el cianato ( $\text{CNO}^-$ ) puede continuar oxidándose, según las condiciones de operación del sistema, pasando a  $\text{CO}_2$ , ó,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . [27] [28] [29]

Hudson [30] y Aguado, [31] soportando las películas de  $\text{TiO}_2$  en un sustrato metálico, evitaron la recombinación del par electrón hueco y la pérdida o difícil recuperación del catalizador, sin embargo los resultados no mostraron mayor eficiencia en la degradación de cianuro dada la menor área de reacción en las películas, en comparación con el fotocatalizador particulado.

Acevedo y col. [32] estudiaron la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre  $\text{TiO}_2$  soportado en electrodos de pasta de carbono. Estos investigadores observaron un efecto positivo sobre la velocidad de oxidación de cianuro y la disminución del potencial de oxidación, al iluminar con radiación UV-vis. Además proponen, al igual que otros autores, [26] la reacción de oxidación de cianuro ( $\text{CN}^-$ ) a cianato ( $\text{CNO}^-$ ), basada en el diagrama de Pourbaix.

Khalil y col. [33] removieron fotocatalíticamente mercurio a partir de sales ( $\text{HgCl}_2$  y  $\text{HgNO}_3$ ) en solución, usando  $\text{TiO}_2$  como catalizador. Estos investigadores evaluaron el efecto del oxígeno en la fotoreducción, obteniendo mejores resultados en ausencia de oxígeno, contrario a lo que sucede con el cianuro. En resumen, el cianuro se degrada más rápido en un ambiente oxidante y el mercurio se reduce eficientemente

en un medio reductor, porque se evitan reacciones secundarias tales como la reducción del oxígeno. [34]

Alvarado y Fuentes [35] realizaron el estudio de la oxidación de cianuro con luz visible sobre dióxido de titanio dopado con nitrógeno ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ). En esta investigación se usó una solución modelo 0,02M de Cianuro y se obtuvo el potencial de oxidación de 1,39 V vs NHE.

En la tecnología de fotocátalisis asistida por potencial, Vinodgopal y col. [36] son considerados pioneros. Estos investigadores evaluaron la degradación de metil-Naranja y 4 cloro-fenol usando como fotoánodo vidrio conductor recubierto con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  y aplicando un potencial de 0.83 V (vs SCE). De esta manera separaron las zonas anódicas y catódicas y se mejoró la velocidad de degradación de esos contaminantes, en comparación con la fotocátalisis.

Afanador y Niño, [37] evaluaron la remoción de Hg(II) por fotoelectrocátalisis en soluciones cianuradas, utilizando un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  soportado en acero inoxidable AISI 304; para una concentración de 94ppm de Hg(II) y aplicando una diferencia de potencial de 2V, se removió el 42% de Hg(II), comprobando así, la potencialidad de dichas películas para la reducción de este peligroso contaminante.

Por obvias razones en la fotoelectrocátalisis es muy importante obtener la mayor cantidad de luz sobre el fotoánodo. Por tal razón Malato, Cassano, Brandi y Lipuma, [38] entre otros, han desarrollado diferentes tipos de colectores, tales como helioman (CPT) y cilindro-parabólicos compuestos (CPC), [39] los cuales reflejan una mayor cantidad de la luz del sol hacia el reactor, favoreciendo así la remoción de contaminantes.

De la anterior recopilación bibliográfica se puede concluir lo siguiente:

1. Mediante fotoelectrocatalisis se logra la separación de las reacciones anódicas y catódicas, se utilizan potenciales más pequeños que en los procesos electrolíticos y los electrodos pueden seleccionarse por conveniencia.
2. Los sustratos más usados para el fotoánodo son: Acero inoxidable, aluminio, titanio y vidrios conductores, puesto que mediante ellos se pueden construir reactores resistentes, livianos y de formas variadas; además el acero inoxidable y el aluminio tienen la ventaja de ser relativamente económicos. El  $\text{TiO}_2$  depositado sobre acero tiene actividad fotocatalítica menor que la de depósitos sobre vidrio conductor, sin embargo la formación de una película de óxido de hierro por tratamiento térmico en atmósfera de aire, mejora la adhesión del  $\text{TiO}_2$  al sustrato. [38]
3. Los materiales que se pueden usar como cátodos son el grafito y el acero inoxidable, puesto que han degradado contaminantes eficientemente a escala de laboratorio.
4. Los electrodos tridimensionales son los más indicados para recuperar eficientemente los metales en soluciones diluidas.
5. El cianuro puede oxidarse a cianato u otros componentes básicos como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ .

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

- ✓ Construir y evaluar un reactor electroquímico a escala Banco que asistido con luz permita la remoción de mercurio y la degradación de cianuro en solución acuosa.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Seleccionar y rediseñar un modelo de reactor electroquímico adaptándolo a la tecnología fotoelectroquímica.
- ✓ Construir el reactor electroquímico asistido por luz y llevar a cabo pruebas preliminares que permitan su puesta en marcha.
- ✓ Caracterizar hidrodinámicamente el reactor mediante técnicas electroquímicas y correlaciones adimensionales de diseño.
- ✓ Evaluar el rendimiento del reactor en la remoción de mercurio y degradación de cianuro usando soluciones sintéticas y efluentes provenientes de la minería aurífera.

### 3. MARCO TEÓRICO

La electroquímica ha sido definida clásicamente como la ciencia que trata los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica, así como la producción de electricidad mediante la energía de reacciones químicas. Aunque las dos ramas son de igual importancia, industrialmente los cambios químicos y físicos producidos por el uso de la corriente eléctrica son mucho más importantes. [7]

#### 3.1 INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA

La ingeniería electroquímica se centra en el diseño, caracterización y operación de componentes, montajes y procesos que involucren la conversión de energía química en eléctrica y viceversa. Se puede definir la ingeniería electroquímica como:

*“La comprensión y desarrollo de materiales de aplicación práctica y procesos que presenten transferencia de carga en la superficie del electrodo” [34].*

Como se entiende en la definición anterior, es importante profundizar acerca de los procesos electroquímicos y como se diseña, transforma y se caracteriza el corazón de la ingeniería electroquímica: **el reactor electroquímico**. La ingeniería electroquímica es interdisciplinaria y para estudiarla se deben conocer diferentes áreas de la ciencia e ingeniería, tales como: Química, ingeniería química, y ciencia de los materiales. La ingeniería electroquímica se apoya en diferentes técnicas de análisis, algunas de ellas se explicarán a continuación.

#### 3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas se usan para obtener información de características de los materiales. Las técnicas más usadas son: Voltamperometría de barrido lineal (LSV), la Voltamperometría cíclica (CV) y Cronoamperometría.

Las voltamperometrías son técnicas electroquímicas que dependen de la medida de corriente en función del potencial aplicado. Las condiciones facilitan la polarización

del electrodo de trabajo, usando una pequeña área de electrodo, que en algunos casos son de apenas unas micras cuadradas. Estas técnicas se usan para estudios fundamentales de procesos de oxidación y reducción en diversos medios, para procesos de adsorción en superficies, mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodo modificadas químicamente y con fines analíticos. [40]

### **3.2.1 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV)**

La Voltamperometría se puede definir generalmente como la medición de la relación voltaje-corriente sobre un electrodo inmerso en una solución que contiene especies electroactivas. Más específicamente, es la determinación del potencial de un electrodo a medida que ocurre una reacción con transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo. Existe transferencia de electrones por ejemplo, cuando una corriente fluye a través de una celda electroquímica. [41]

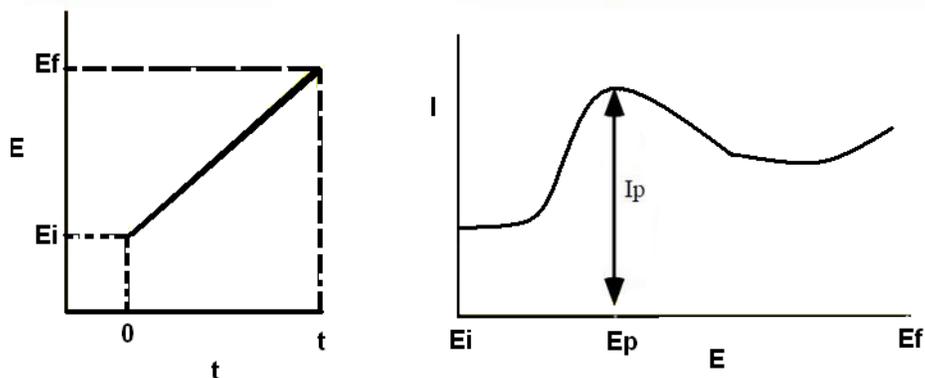
La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial que varía con el tiempo, al electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia y se mide la intensidad de corriente que pasa entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, representándose frente al potencial impuesto. El gráfico resultante se llama voltamperograma. El potencial que se aplica varía linealmente con el tiempo desde un potencial inicial  $E_i$  hasta un potencial final  $E_f$  a una velocidad de barrido constante. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de este tipo de gráficas, en donde  $I_p$  y  $E_p$  representan la corriente y el potencial pico, respectivamente.

### **3.2.2 Voltamperometría Cíclica (CV)**

La Voltamperometría cíclica consiste en la variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada, así se provoca una señal de potencial de forma triangular (Figura 2a). De esta manera el potencial varía linealmente hasta alcanzar un valor preestablecido donde el sentido del barrido se invierte y el potencial regresa a su valor original. En la Figura 2b se observa un

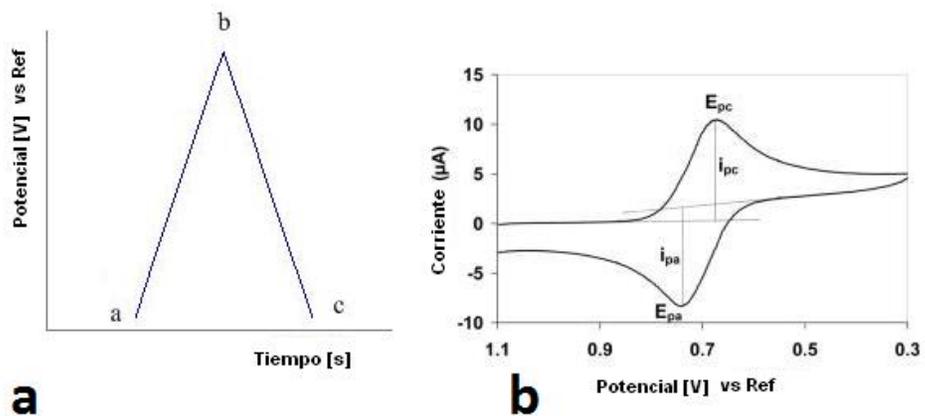
ejemplo de un voltamperograma cíclico en donde se muestran las corrientes y los potenciales pico según sea la reacción catódica ( $I_{pc}$ ,  $E_{pc}$ ) o anódica ( $I_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ).

Figura 1. Voltamperometría de Barrido lineal (a) Variación del potencial E en el tiempo. (b) Voltamperograma.



Los potenciales a los que tiene lugar la prueba se les llama *potenciales de inversión*. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento es aquel en el que tiene lugar la oxidación y la reducción controladas por difusión de uno o más analitos. [40]

Figura 2. Voltamperometría cíclica. (a) Variación de potencial E en el tiempo (un solo ciclo). (b) Voltamperograma.



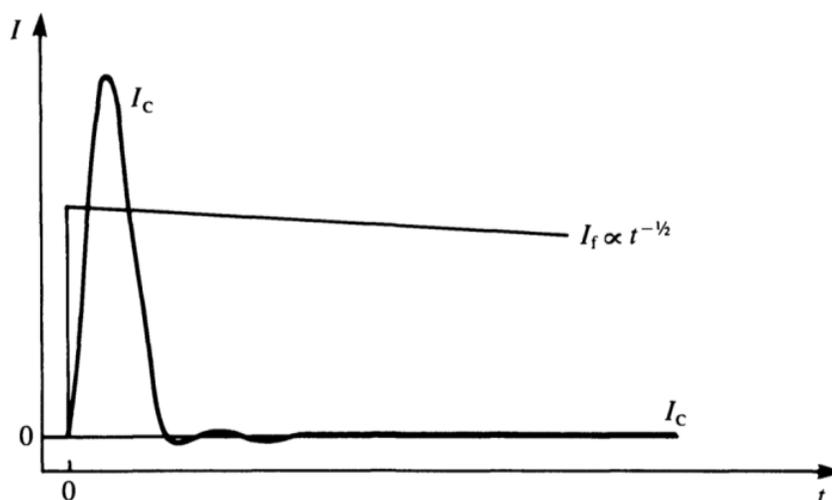
### 3.2.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que estudia la variación de la corriente con respecto al tiempo bajo control potencioestático. En este proceso se presentan dos tipos de corrientes, la primera involucra los procesos de transferencia de electrones y es llamada corriente Faradéica ( $I_f$ ), esta es expresada para un electrodo plano mediante la ecuación de Cottrell:

$$I_f(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{(\pi t)^{1/2}} \quad (5)$$

Cuando el potencial es cambiado se necesita una segunda corriente para cargar la doble capa, esta es llamada corriente capacitiva ( $I_c$ ), la cual decae a cero rápidamente ( $50\mu s$ ) en las pruebas de microelectrólisis. [17] En la Figura 3 se observa la variación de las corrientes capacitiva y faradaica, las cuales al sumarse generan el cronoamperograma.

Figura 3. Evolución de la corriente con el tiempo en un electrodo estacionario.



Fuente: C. M. A. Brett y A. M. O. Brett. (1994). ELECTROCHEMISTRY, Principles, Methods, and Applications, Oxford: Oxford University Press.

### 3.3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

A la par con las diversas aplicaciones de los reactores electroquímicos, en la literatura se encuentra una gran variedad de diseños y configuraciones para este tipo de reactores, en donde se incluyen diferentes materiales, geometrías y tamaños, teniendo en cuenta los principios fundamentales del electromagnetismo, la termodinámica, la cinética química y los fenómenos de transporte. Conociendo todos los principios científicos el ingeniero electroquímico puede evaluar el diseño del reactor y sus componentes.

#### 3.3.1 Principales tipos de reactores electroquímicos

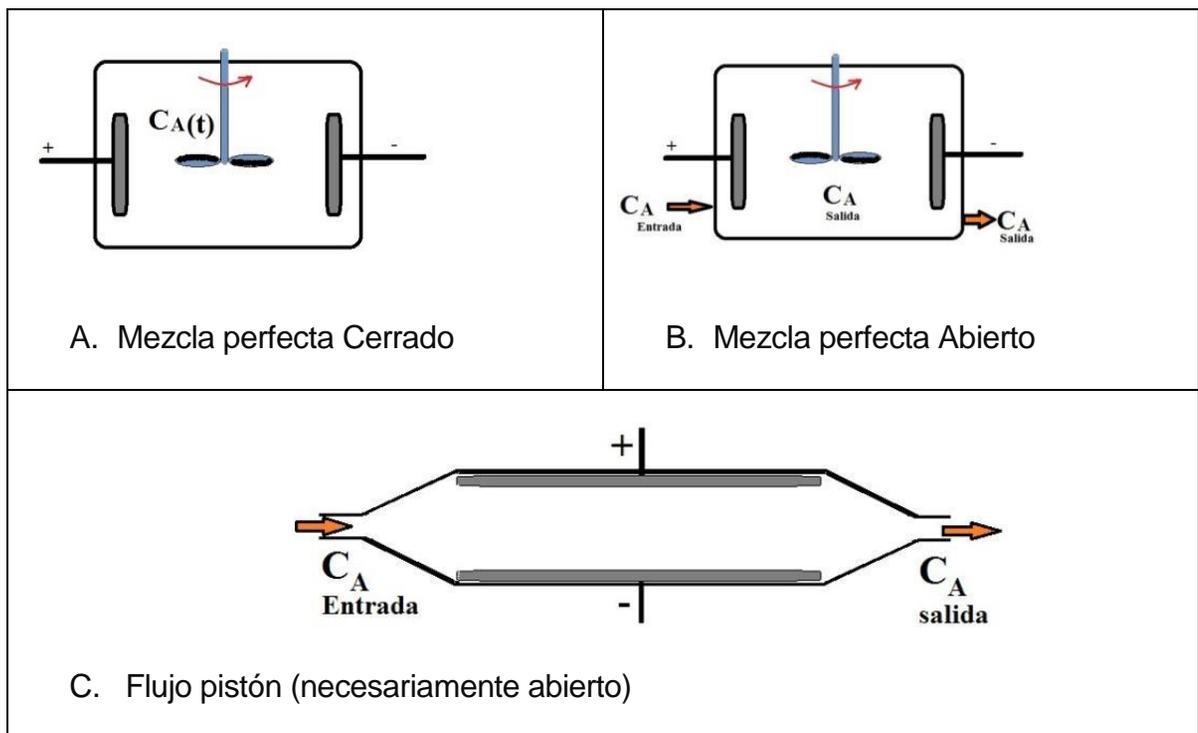
La metodología usada en ingeniería química para describir el funcionamiento de los reactores químicos se ha introducido poco a poco en el área de la ingeniería electroquímica; es así que se puede asimilar todo reactor electroquímico industrial de hidrodinámica compleja, a una asociación adecuada de reactores ideales. Existen tres clases de reactores ideales: Reactor de mezcla perfecta abierto y cerrado, y reactor de flujo pistón (Figura 4).

**Reactor de mezcla perfecta:** Se caracteriza por presentar una concentración uniforme en todo su volumen. Puede ser cerrado o abierto, con caudal volumétrico de entrada y salida idénticos. La concentración ( $C_A$ ) a la salida del reactor de mezcla perfecta abierto es igual a la concentración uniforme existente dentro del reactor, excepto en las zonas límites próximas a los electrodos. El tiempo durante el que los elementos de fluido residen en el interior de este reactor abierto, o tiempo de residencia, puede tomar cualquier valor, es decir, una partícula puede salir inmediatamente después de entrar, o en caso contrario, “dar vueltas” en el interior del reactor sin poder salir. Existe por tanto una distribución de tiempo de residencia en torno a un tiempo de residencia medio.

**Reactor de flujo pistón:** Es esencialmente abierto. Todos los elementos fluidos se desplazan a la misma velocidad uniforme, como lo hace un pistón en el interior de un

cilindro. Todos los elementos fluidos permanecen durante el mismo tiempo en el interior del reactor, es decir, tienen un tiempo de residencia uniforme. En cuanto a la concentración de elemento transformado, varía de forma continua entre la entrada y salida del reactor.

Figura 4. Reactores ideales a) y b) De mezcla perfecta cerrado y abierto. C) Flujo Pistón.



Se debe tener en cuenta que el flujo dentro del reactor es afectado por el tipo de material y la geometría de los electrodos, inclusive algunos reactores derivan su nombre del tipo y material de electrodo; [10, 14] además la mayoría de estudios electroquímicos inician estudiando el material. [35, 21] Por tal motivo es importante conocer las propiedades de los materiales usados como electrodos en los reactores electroquímicos.

### 3.3.2 Propiedades generales de materiales electródicos

La complejidad de muchos procesos electródicos hace imposible seleccionar un material óptimo sobre una base teórica; es más, la escogencia del material se basa en un enfoque empírico para depurar una selección inicial fundamentada en la experiencia durante el desarrollo del trabajo. Ciertamente, es difícil predecir el tiempo de vida de un electrodo dada las agresivas condiciones químicas a la cual es sometido. Se debe tener en cuenta también que la elección del material electródico es, a menudo, muy específica del proceso bajo consideración. [8] De todas formas, las guías generales se pueden resumir en:

- ✓ Alta estabilidad física
- ✓ Alta estabilidad química
- ✓ Alta conductividad eléctrica
- ✓ Facilidad de fabricación
- ✓ Buenas propiedades electrocatalíticas
- ✓ Tiempo de vida largo
- ✓ No contaminante
- ✓ Bajo costo
- ✓ Seguro
- ✓ Rápidamente disponible y/o preparable

Los dos electrodos en una celda no deben deformarse mecánicamente y deben ser resistentes a la abrasión y otros tipos de ataque físico por parte del electrolito, los reactivos y los productos.

La forma física del electrodo es muy importante, debe acomodarse dentro del diseño del reactor seleccionado para alcanzar a conectarse eléctricamente con el circuito exterior, además de permitir su retiro para su inspección y mantenimiento. [8]

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es la resistencia eléctrica de los electrodos. De ella depende la caída de voltaje a través del electrodo, que a su vez,

contribuye en los costes de potencia, posibles problemas de calentamiento y una distribución de potencial menos uniforme. Por lo anterior, el espesor del electrodo debe ser grande y el camino de la corriente debe ser corto. [7]

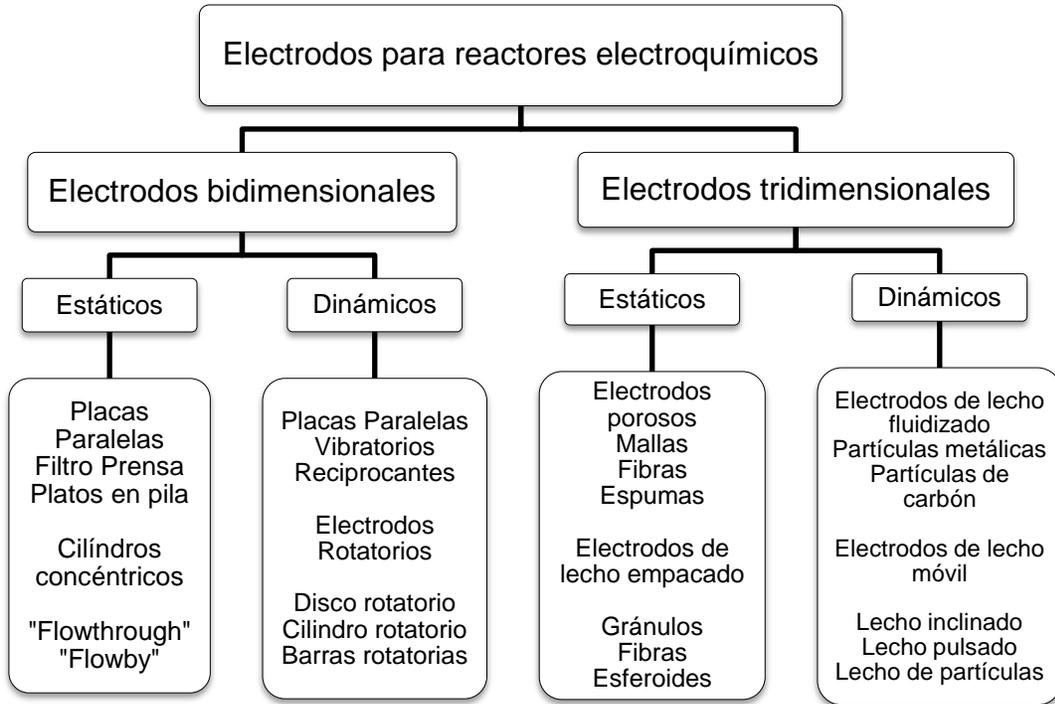
Actualmente, algunos de los materiales comunmente usados como electrodos son: Aceros, platino, perovskitas, [42] carbono, [43] titanio, [44] óxido de titanio, [45] semiconductores de titanio y rutenio, [46] entre otros.

### **3.3.3 Geometría de los materiales electródicos en los reactores electroquímicos**

La geometría del electrodo y las condiciones de operación (potencial de celda, velocidades de flujo y temperatura) son determinantes para el funcionamiento de un reactor electroquímico, pues afectan directamente la eficiencia de corriente, el consumo de energía por unidad de masa o de volumen, el rendimiento faradaico, la selectividad global, el rendimiento espacio-tiempo, entre otros. [47]

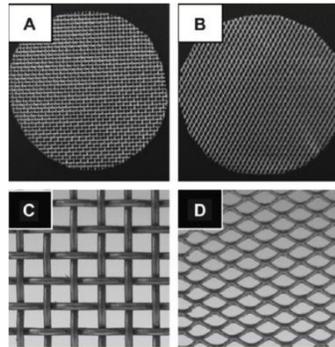
De las geometrías más exitosas de materiales electródicos para el tratamiento de desechos contaminantes, están los que utilizan cátodos y ánodos tridimensionales y configuraciones de campo eléctrico en paralelo o perpendicular al flujo de solución. [12] En la Figura 5 se muestra una clasificación de varios diseños de acuerdo con sus características. [48] En esta figura se observa que independientemente de su geometría, los electrodos pueden ser estáticos o dinámicos, dependiendo si la solución se mueve a través del electrodo (estáticos) o si el electrodo se mueve en la solución electrolítica (dinámicos). A su vez los electrodos pueden ser bidimensionales o tridimensionales; estos últimos permiten el paso de la solución a través de ellos para aumentar el contacto solución-electrodo y de esta manera aumentar el área de reacción. Un electrodo tridimensional de especial interés por su bajo costo y alta eficiencia es la malla de acero inoxidable 304. [14] En la figura 6 se observan varios tipos de esta malla.

Figura 5. Tipos de electrodos usados en los reactores electroquímicos



Fuente: A.Vante, (2003) Electroquímica y electrocatálisis, Buenos Aires: e-libro.net,

Figura 6. Tipos de malla de acero inoxidable 304. Las mallas A y C son tejidas y las mallas B y D son soldadas.



Fuente: Y. Zhang y col. (2010). «The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells,» *Int. journal of Hidrogen Energy*, vol. 35, pp. 2020-2028.

El uso de un reactor electroquímico como una alternativa para la recuperación de metales pesados, puede competir con los métodos tradicionales, sólo si éste puede ofrecer una alta eficiencia y un bajo costo en el proceso. He ahí la importancia de los electrodos tridimensionales, pues estos electrodos pueden recuperar metales a bajas concentraciones, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación entre la concentración del ión metal con diferente diseño de celdas

<b>Diseño de electrodo</b>	<b>Recuperación del metal (ppm)</b>
<b>Bidimensional estático</b>	100000-100
<b>Bidimensional Dinámico (Cilindro rotatorio)</b>	10000-10
<b>Electrodos tridimensionales</b>	1000-0,1

Fuente: G. Carreño. (1996) Tesis UAM, México

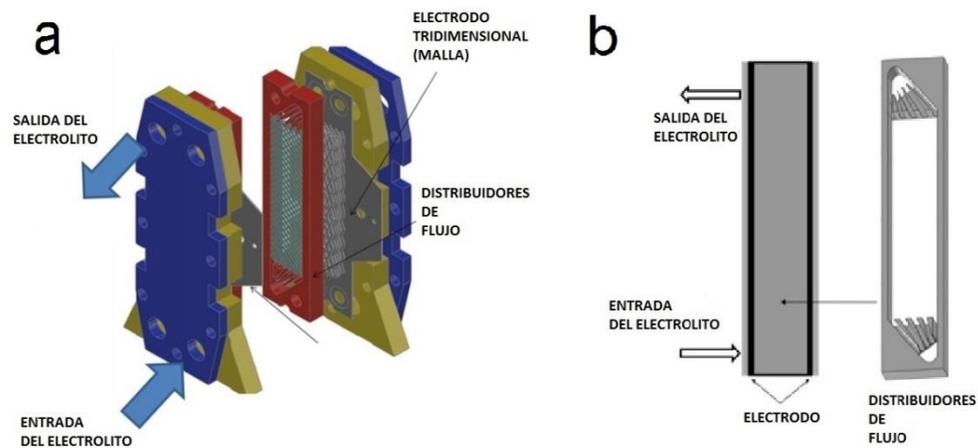
### **3.4 DISEÑOS COMUNES DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS**

Existen diferentes diseños de reactores electroquímicos para tratar residuos provenientes de actividades industriales, entre los más usados se encuentran el reactor de cilindro rotatorio (RCE), tipo filtro prensa FM-01-LC y el reactor de lecho fluidizado. [50] Estos reactores presentan diferencias en la forma de funcionamiento, configuración y diseño de los electrodos, dando lugar a otro tipos de reactores con características similares.

El reactor filtro prensa (FM01LC) (ver Figura 7a) es un diseño efectivo para realizar estudios de diversos procesos electroquímicos, tales como electrosíntesis, tratamiento de aguas y procesos de almacenamiento de energía; [51] además la hidrodinámica de este reactor ha sido estudiada por varios investigadores para distintos usos, lo cual facilita su estudio para nuevas aplicaciones. [52] Este reactor tiene su mayor campo de aplicación en la síntesis orgánica y en el tratamiento de aguas con contenido orgánico. [53] Existen variedades del reactor filtro prensa, tales como el UA63.03, UA200, REIM3300, [53] FMP21-SP [52] y FM01-LC, [54] siendo

este último el más usado en la actualidad para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas. [50] Estos reactores presentan un buen comportamiento hidrodinámico y distribución de transporte de masa, lo cual permite obtener corrientes de reacción altas y potenciales menores. Los electrodos se extienden sobre todas las paredes de él, causando que la hidrodinámica no sea homogénea en las entradas y salidas de fluido. [24] Al fenómeno anterior se le conoce como el “fenómeno de salida” pues allí es donde se presenta la mayor heterogeneidad. [53] Sin embargo este problema ha sido parcialmente solucionado, mejorando los distribuidores de flujo en las entradas y salidas (Figura 7b). [54]

Figura 7. a) Esquema de un reactor filtro prensa FM01LC y b) Distribuidores de flujo del reactor.

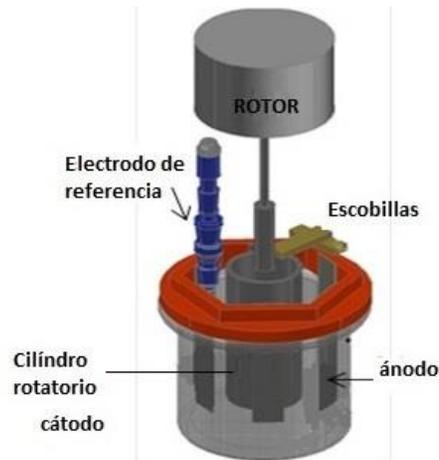


Fuente: M. Cruz y col, (2012). Electrochimica Acta, nº 63, pp. 47-54.

El reactor de cilindro rotatorio (RCE) se muestra en la Figura 8, su nombre se debe a que posee un electrodo dinámico bidimensional que rota en la parte central de su diseño coaxial. El electrodo normalmente trabaja como cátodo en la remoción de metales pesados y con un flujo de fluido en modo “batch”. El RCE puede generar un régimen de fluido laminar o turbulento y su hidrodinámica ha sido estudiada con detalle e inclusive se ha escalado hasta un volumen de 10L. [50] La versatilidad de este reactor electroquímico ha permitido su uso en medios básicos y ácidos, [56] para

la remoción de plata, [57] cromo, de cobre, [58] [59] y de mercurio. [22] El RCE presenta el análisis de flujo de fluido más simple, por ser simétrico alrededor del eje de rotación y por su homogeneidad en la distribución de corriente y potencial a lo largo de la longitud. [55]

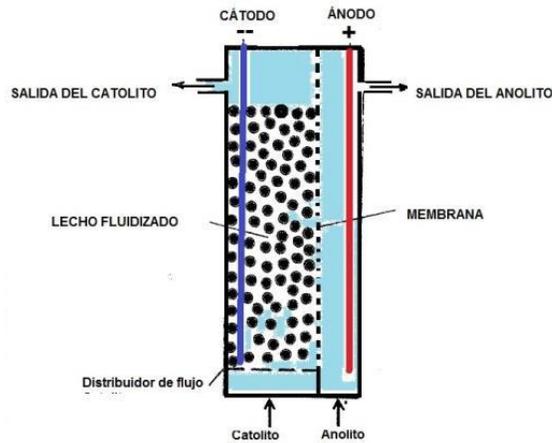
Figura 8. Esquema del reactor de cilindro rotatorio.



Fuente: F. Almazan y Col. (2012), *Electrochimica Acta*, nº 77, pp. 262-271.

Los reactores de lecho fluidizado (Figura 9) están basados en el principio de la electrolisis originado por Fleischmann y Goodridge, [49] en el cual el flujo del electrolito atraviesa el lecho de partículas conductoras que actúan como cátodo, reteniendo los metales pesados diluidos en la solución. [47] La geometría de este reactor puede ser paralelepípeda o cilíndrica y las entradas del electrolito normalmente se ubican en la parte inferior. En este reactor, el lecho está conformado por partículas, generalmente, con tendencia esférica de diferentes materiales, tales como grafito, hierro y níquel. [47] Las partículas pueden actuar como cátodo, ánodo o como un material inerte generador de turbulencia, para este último caso se usan partículas de vidrio. [34] Además de las variables ya conocidas de los reactores comunes, el reactor de lecho involucra otras variables, tales como el tamaño, uniformidad y número de partículas, las cuales están directamente relacionadas con la caída de presión en el reactor. [60]

Figura 9. Esquema lateral del reactor de lecho fluidizado.



### 3.5 REACTORES FOTOCATALÍTICOS

Estos reactores se basan en la fotocatalisis heterogénea, la cual es una tecnología de oxidación avanzada para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados, tintas, pesticidas, bacterias, entre otros contaminantes. [61] Los reactores fotocatalíticos utilizan energía radiante en el campo de luz visible y ultravioleta (UV) recurriendo a partículas ultrafinas de semiconductores (normalmente  $\text{TiO}_2$ ), con diámetros entre 50 y 100 nm. [38]

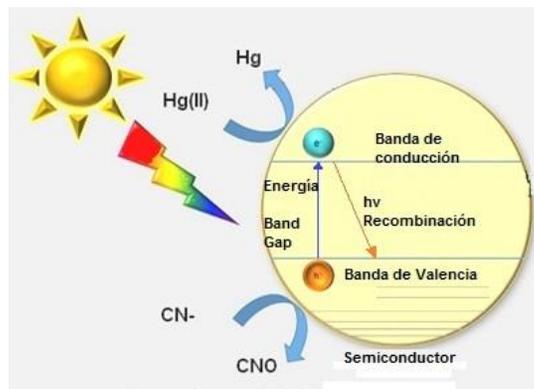
Al irradiar el semiconductor, se absorbe energía que excita los electrones de la banda de valencia, con lo cual se crea un salto energético de este electrón hacia la banda de conducción, sobrepasando la brecha entre dichas bandas, generándose el par electrón-hueco ( $e^-_{bc}$ ,  $h^+_{bv}$ ). Este último, puede iniciar procesos de óxido-reducción, pero cuando no hay especies químicas presentes que se apoderen de este par electrón-hueco, éste puede recombinarse en la superficie del catalizador. [38]

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el fotocatalizador más prometedor y actualmente empleado en el saneamiento del Medio Ambiente para la purificación del agua y del aire, así como en otras aplicaciones prácticas, debido a su alta fotosensibilidad y fotoestabilidad, así como su bajo costo y no toxicidad. La principal desventaja del  $\text{TiO}_2$

es que su activación solo se alcanza en el intervalo de la luz ultravioleta ( $\lambda < 387$  nm). Por tal motivo, con  $\text{TiO}_2$  puro, menos del 5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre se puede utilizar en los procesos fotocatalíticos. [62]

La anatasa es la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  que posee las mejores propiedades fotocatalíticas, pues cuenta con mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y la velocidad de recombinación del par hueco-electrón es menor que en las otras formas cristalinas. [63] Una representación del funcionamiento de los semiconductores en la fotocatalisis heterogénea se presenta en la Figura 10.

Figura 10. Esquema de la generación del par electrón-hueco en el semiconductor.



Los reactores fotocatalíticos se pueden clasificar en tres grandes grupos, según la manera de recibir la energía radiante: Reactores planos estáticos, Reactores con colectores cilindro-parabólicos y reactores con colectores cilindro-parabólicos compuestos.

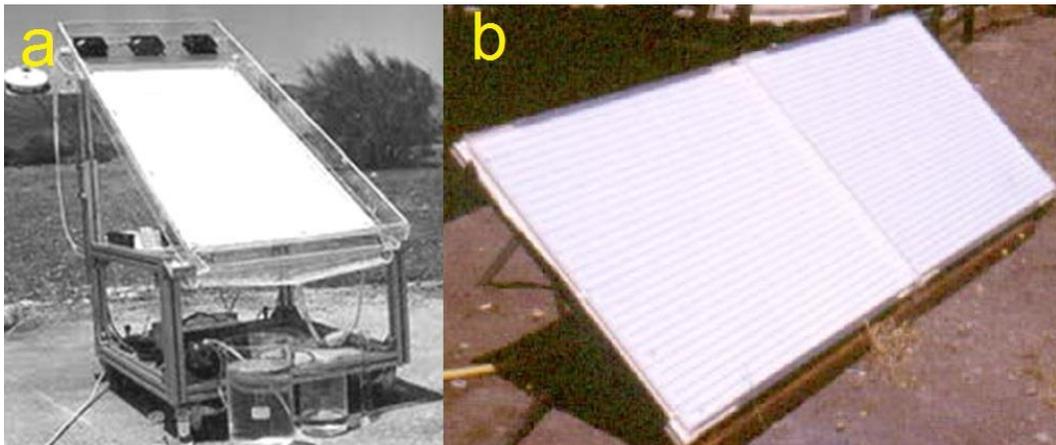
### 3.5.1 Reactores planos estáticos

Como su nombre lo indica, estos reactores reciben la energía radiante sobre una superficie plana. Por tal motivo son dispositivos con poca eficiencia a la hora de captar la luz solar, sin embargo son más económicos porque no poseen partes móviles.

Dependiendo de cómo el fluido atraviesa la superficie plana, estos reactores se clasifican en:

- Reactores de flujo de película: Como se puede ver en la Figura 11a, estos reactores se basan en una placa inclinada sobre la que cae lentamente el agua a tratar. Normalmente, el catalizador se encuentra fijado sobre esta superficie inclinada y el fluido suele estar al aire libre. [64]
- Reactores de placa cerrada: Consisten en dos placas entre las cuales circula el flujo utilizando una pared de separación. Son similares al reactor de flujo de película, con la diferencia que poseen una pared superior transparente, lo cual permite un mayor flujo de fluido (Figura 11b)
- Reactores tubulares: Consisten en placas planas dentro de una serie de tubos de tamaño variable conectados en paralelo para hacer circular al flujo más rápido que en la superficie plana.
- Reactores de estanque solar: Sistema consistente en una especie de piscina con muy poca profundidad donde el agua que se quiere tratar es expuesta a la radiación solar; puede tener algún tipo de agitación o no. [65]

Figura 11. a) Reactor de flujo película y b) Reactor de placa cerrada o hueca.



Fuente: M. Blesa, (2001) Eliminación de Contaminante por Fotocatálisis Heterogénea, Buenos Aires: CYTED, CNEA.

### 3.5.2 Reactores con colectores cilindro-parabólicos (CPT)

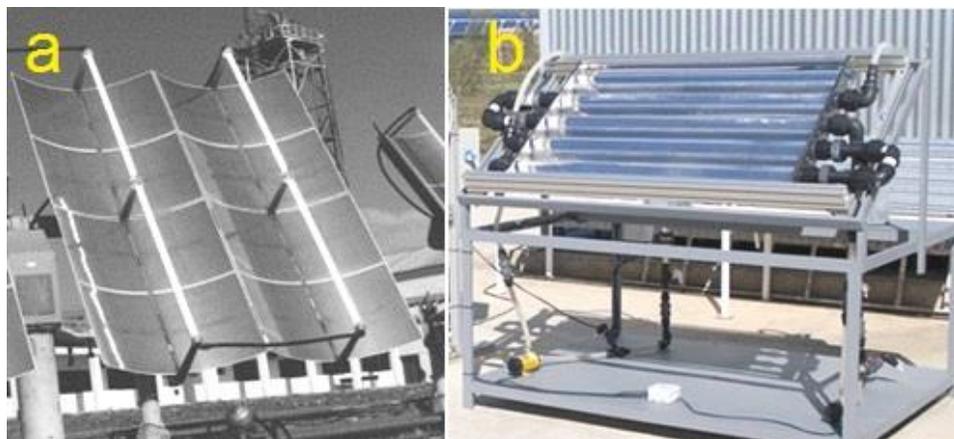
Este tipo de reactor (Figura 12a) consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de luz en forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del reactor sea siempre perpendicular a los rayos solares. Regularmente se usan tubos con sección circular, por donde pasa el fluido contaminado. El catalizador puede estar suspendido o fijo en una superficie. [38]

Los reactores CPT tienen la ventaja de favorecer la transferencia de materia cuando el flujo es turbulento y al mismo tiempo no permiten la vaporización de compuestos volátiles, sin embargo aprovechan únicamente la radiación directa, son costosos, tienen baja eficiencia cuántica y pueden sobrecalentarse. [66]

### 3.5.3 Reactores con colectores cilindro-parabólico compuesto (CPC)

Los reactores con colectores CPC se muestran en la Figura 12b.

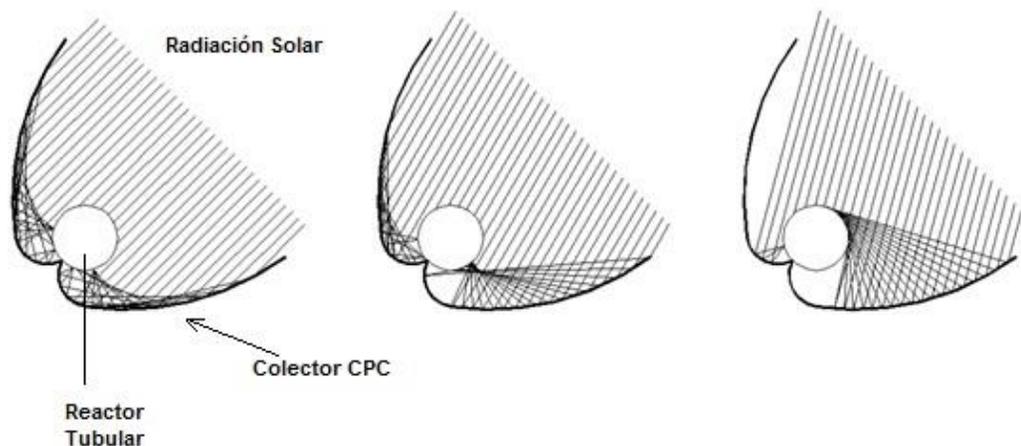
Figura 12. a) Reactores con colectores cilindro-parabólicos y b) Reactor con Colector Cilindro-parabólicos compuestos CPC.



Fuente: M. Blesa, Eliminación de Contaminante por Fotocatálisis Heterogénea, Buenos Aires: CYTED, CNEA, 2001.

Los reactores con colectores CPC consiguen concentrar sobre el receptor toda la radiación gracias a su colector compuesto de “doble” parábola, lo cual lo diferencia del reactor CPT, pues este último usa un colector de geometría parabólica. La principal ventaja de este reactor (CPC) es que no necesita de un motor para capturar la radiación solar, puesto que está diseñado para concentrar la mayor cantidad de luz a cualquier hora del día, tal como se muestra en la Figura 13; además combina las ventajas de los CPT y los reactores sin colector solar. [67]

Figura 13. Concentración de los rayos de luz en el reactor con colector CPC



Fuente: Blanco y Col. (2001) CYTED, Madrid, pp 243-266.

### 3.6 REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Los reactores fotoelectroquímicos buscan combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrólisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, de esta manera producir ambas reacciones separadamente. Se aplica una diferencia de potencial que inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos. [68] Queda claro pues que superpuesto a dos fenómenos diferentes, este dispositivo requiere de dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica. En este tipo de reactor, a diferencia de los reactores

electroquímicos, se debe fabricar un fotoánodo mediante el uso de materiales semiconductores, como el  $\text{TiO}_2$ , soportados sobre sustratos. [69]

La principal ventaja de los reactores fotoelectroquímicos es que la diferencia de potencial aplicada no sólo inhibe la recombinación de los portadores de carga, con lo cual se mejora la eficiencia del proceso; sino también, al usar la luz solar como fuente de energía, se disminuye el consumo de energía eléctrica, haciendo el proceso más económico. [38]

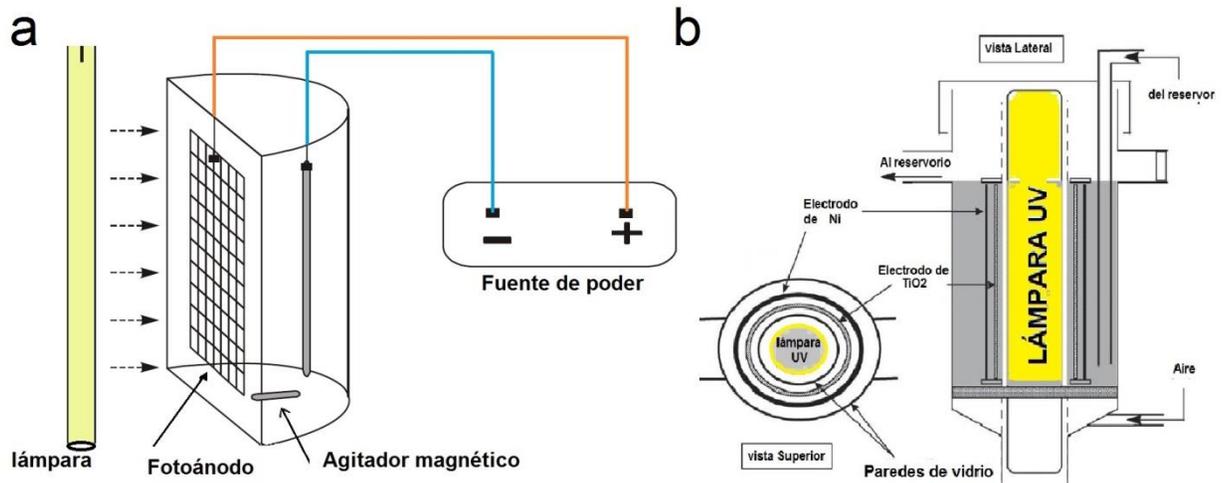
Para seleccionar el sustrato del fotoánodo, la versatilidad de diversos materiales (aluminio, acero y latón) los hacen soportes atractivos para el  $\text{TiO}_2$ , debido a su bajo costo, además presentan una gran aplicación al momento de armar reactores resistentes, relativamente livianos y de formas muy variadas.

Un reactor fotoelectroquímico puede ser muy sencillo o muy complejo, dependiendo de la fabricación de su carcasa, preparación de los fotoánodos, del sistema de iluminación, entre otras. Por ejemplo en la Figura 14a se muestra el reactor fotoelectroquímico usado en la degradación de ácido de naranja 7, el cual consiste de una malla de un sustrato de óxido de plomo beta ( $\beta\text{-PbO}$ ) recubierto con óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), la cual es iluminada artificialmente con una lámpara UV.

Otros diseños de reactores fotoelectroquímicos incluyen sistemas de iluminación interna, como el mostrado en la Figura 14b. Este reactor tiene geometría cilíndrica, dos carcasas de vidrio Pyrex concéntricas a una malla de níquel y un fotoánodo de óxido de titanio el cual es iluminado por una lámpara UV en el centro del reactor. [70]

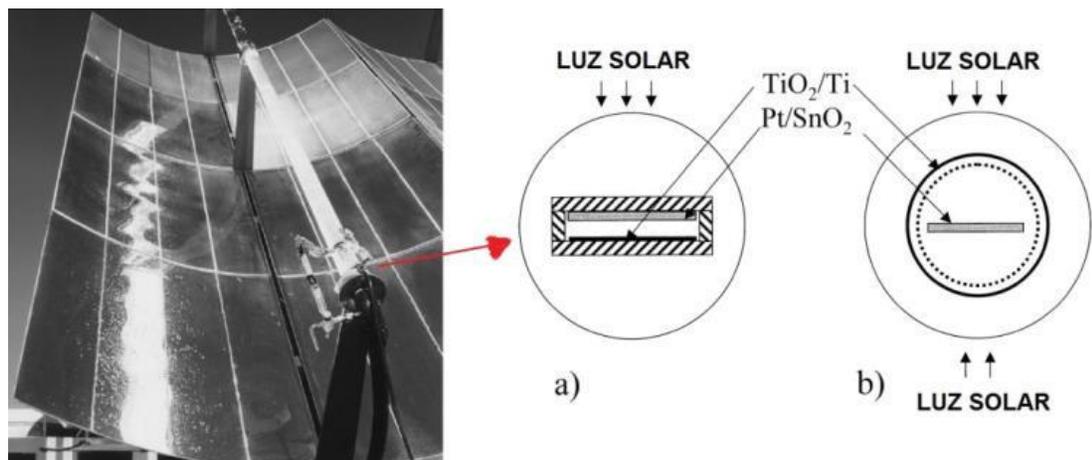
En la Figura 15 se observan dos tipos de reactores fotoelectroquímicos con electrodos de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  y  $\text{Pt}/\text{SnO}_2$ , en los cuales se puede usar un colector CPT. [71] Internamente el reactor puede ser de un compartimento (Figura 15a) o de compartimentos separados (Figura 15b).

Figura 14. **a)** Reactor fotoelectroquímico usado en la degradación de ácido naranja 7. **b)** Esquema del reactor fotoelectroquímico de geometría cilíndrica con iluminación interna UV.



Fuente: Gouting y Col. (2006). Water Research, No 40, pp 213-220.

Figura 15. Reactor Fotoelectroquímico con colector CPT. a) Un solo compartimento. b) Dos compartimentos o compartimentos separados.



Fuente: P. Fernández y Col. (1999). Catalysis Today, No 54, pp 329-339.

### 3.7 HIDRODINÁMICA EN LOS REACTORES

El flujo del fluido no sólo controla la uniformidad del transporte de materia sino que también está relacionado con la caída de presión a lo largo del reactor, así como con la interacción entre el electrolito y el electrodo, la cual debe ser adecuada para favorecer la reacción. [34]

Las condiciones de flujo de un electrolito, en una geometría de reactor dada, normalmente están caracterizadas por un grupo adimensional conocido como número de Reynolds ( $Re$ ), el cual sirve de base para determinar el tipo de régimen que predomina dentro del reactor (laminar o turbulento). El flujo laminar, es aquel en el que las líneas hidrodinámicas se mantienen bien definidas unas de otras en toda su longitud. Si el número de  $Re$  de un sistema excede el número crítico se generan turbulencias en la zona inicial de inestabilidad, propagándose rápidamente por todo el fluido. Lo anterior produce una perturbación en el patrón general de flujo, comúnmente llamado flujo turbulento. [73]

Considerando dos condiciones hidrodinámicas dentro de un reactor,  $Re_1$  (menor) y  $Re_2$  (mayor), a un potencial constante para las dos condiciones, un incremento en la velocidad del fluido (electrolito) ocasiona un aumento de la transferencia de masa hacia el electrodo, lo que produce un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo, existe un valor crítico para dicha velocidad, por encima del cual se puede dar paso a la formación de vórtices que generan una zona muerta que no contribuye al aumento de la conversión. Por tanto, en el diseño de un reactor es fundamental determinar las condiciones hidrodinámicas adecuadas en el reactor, que favorezcan el movimiento de la especie electroactiva hacia la interfase electrodo/electrolito. [47]

El transporte de materia está relacionado directamente con la densidad de corriente  $j$ . Si ésta es uniforme sobre la superficie del electrodo, se pueden minimizar las reacciones secundarias, mantener la eficiencia en corriente y obtener un buen rendimiento. Esto sólo se logra si el régimen de transporte de materia es homogéneo en toda la superficie del electrodo. [8]

Los regímenes de flujo del reactor están directamente relacionados con los costos energéticos del reactor y suelen determinarse con correlaciones adimensionales.

**Flujo laminar y Turbulento.** Como se mencionó anteriormente, las condiciones de flujo de un electrolito en una geometría de reactor se pueden caracterizar por el número de Reynolds, el cual se calcula como sigue:

$$\text{Re} = \frac{vl}{\nu} \quad (6)$$

Donde  $v$  es la velocidad de flujo característica,  $l$  es la longitud característica (por ejemplo, el diámetro de un tubo cilíndrico) y  $\nu$  es la viscosidad cinemática. La velocidad y longitud características dependen de la geometría del electrodo.

Los flujos laminares se hallan típicamente en  $\text{Re} < 2000$  en una tubería lisa. Para un  $\text{Re} > 3000$  el régimen es considerado turbulento.

Para una geometría electrodo/electrolito dada, en los reactores de diferente tamaño se espera que tengan propiedades de flujo similares si el valor del Reynolds se mantiene durante el escalado. Esto se denomina algunas veces como “el principio de similitud dinámica”. [73]

Además del Reynolds, en ingeniería electroquímica se usan otros grupos adimensionales que ayudan a caracterizar los reactores electroquímicos y posibilitan un futuro escalamiento. [34]

$$\text{Número de Sherwood. } Sh = \frac{K_m l}{D_{AB}} \quad (7)$$

$$\text{Número de Staton. } St = \frac{k_m}{\nu} \quad (8)$$

$$\text{Número de Grashof.} \quad Gr = \frac{L^3}{\mu^2} g \quad (9)$$

$$\text{Número de Schmidt.} \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad (10)$$

$K_m$  es el coeficiente de transporte de materia,  $l$  es la longitud característica,  $D$  es coeficiente de difusión,  $v$  es la velocidad característica,  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $\mu$  es la viscosidad dinámica,  $\rho$  es la densidad del fluido,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $L$  es la longitud del electrodo.

El número de Sherwood expresa el transporte de materia bajo condiciones de flujo convectivo forzado.

El número de Staton está relacionado con el número de Sherwood por la relación:

$$Sh = St Re Sc \quad (11)$$

El número de Grashof caracteriza el flujo del fluido bajo condiciones de convección natural, debido a diferencias de densidad locales.

**Determinación del coeficiente de transferencia de masa:** El coeficiente de transferencia de masa,  $K_m$ , se puede determinar de varias maneras: [74]

- Usando correlaciones adimensionales.
- Mediante un balance de masa global del reactor y aplicando ecuaciones de diseño.
- Por técnicas de disolución.
- Por técnicas de ganancia de peso.
- Determinando el espesor de la capa de difusión de Nernst.
- Por mediciones de corriente límite.

Esta última es quizá la más importante y ha sido usada durante los últimos 50 años. [74] Además fue la usada en la presente investigación.

**Correlaciones Adimensionales:** Para caracterizar hidrodinámicamente un reactor electroquímico, se usan correlaciones adimensionales, tales como: [47]

$$Sh = a Re^b Gr^d Sc^c \quad (12)$$

Donde a, b, c y d son constantes, estas dependen de la geometría del electrodo y de las condiciones de flujo. Habitualmente a, b, c y d pueden ser encontradas empíricamente. Cuando la convección libre es despreciable, Gr no se tiene en cuenta en la ecuación, entonces la ecuación (12) se transforma en:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (13)$$

Y cuando la convección forzada es despreciable, se tiene:

$$Sh = a Gr^d Sc^c \quad (14)$$

Las correlaciones adimensionales son un método poderoso para expresar el transporte de materia en los reactores electroquímicos, pues estos evitan la elaboración de cálculos complejos que involucran ecuaciones diferenciales que conllevan a la necesidad de implementar métodos numéricos; sin embargo también se generan deficiencias al obtener estos grupos adimensionales: [53]

- Las expresiones se obtienen normalmente en un estrecho rango de los parámetros experimentales. La extrapolación a otras condiciones (por ejemplo en el escalado) debe ser hecha con precaución, teniendo en cuenta los cambios que se producen al aumentar de tamaño el reactor. [58]
- Las relaciones proporcionan valores promediados en el espacio (macroscópicos) de Sh sobre un rango de variables. No mostrarán, por ejemplo una división del flujo en fases lentas debido al movimiento lento del

fluido en las cercanías de la pared, y las fases rápidas en el seno de la disolución. No proporcionarán información sobre la separación de flujos cerca de los alimentadores, o la uniformidad del flujo sobre una superficie electródica.

Con ayuda de estas correlaciones y teniendo en cuenta la geometría de los electrodos y el reactor construido en el presente proyecto, se calcularon las correlaciones adimensionales correspondientes.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describen las diferentes etapas experimentales llevadas a cabo en el presente proyecto.

### 4.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA ADAPTARLO A REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO

En esta etapa del proyecto se elaboraron diagramas termodinámicos de la solución modelo y se seleccionaron los materiales de electrodo y los demás materiales del reactor.

#### 4.1.1 Análisis termodinámico del sistema modelo

Se elaboraron diagramas termodinámicos de especiación química y Eh/pH (Pourbaix) con el fin de analizar cuáles son las especies químicas presentes en una la solución modelo de mercurio y cianuro (1mMde  $\text{HgCl}_2$  y 0.02M de NaCN en 0.1M de  $\text{NaSO}_4$ ) a pH 11. Una solución modelo similar fue usada en investigaciones anteriores, [35, 21, 22] las cuales son la base del presente proyecto.

#### 4.1.2 Selección de materiales de electrodo para el reactor fotoelectroquímico mediante pruebas electroquímicas

Para seleccionar los materiales de electrodo se contó con la colaboración de tres trabajos de grado. [35] [21] [22]

Sobre el material seleccionado como cátodo se realizaron ensayos electroquímicos de potencial a circuito abierto (OCP) y Voltamperometría cíclica (CV), usando dos soluciones: a) 1mMde  $\text{HgCl}_2$  y 0.02M de NaCN en 0.1M de  $\text{NaSO}_4$  y b) 0.02M de NaCN en 0.1M de  $\text{NaSO}_4$ , es decir, la solución modelo, con y sin mercurio, con el fin de conocer el potencial de reducción de mercurio.

Sobre el material seleccionado como sustrato del ánodo fotoactivo, se realizaron las medidas electroquímicas de OCP y LSV con y sin luz, con el objetivo de conocer el

potencial de oxidación y el comportamiento del recubrimiento de TiO<sub>2</sub>-N sobre los sustratos.

Usando una solución modelo de Ferricianuro/Ferrocianuro (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) en 0.5M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se midió el área electroactiva de los materiales, tal como se muestra en un ejemplo en el ANEXO A.

Para todas las pruebas de microelectrólisis se usó un Potenciostato GAMRY 600. El electrodo de referencia en todas las pruebas fue de calomel saturado (SCE).

#### **4.1.3 Selección del reactor electroquímico**

Se realizó la evaluación teórica de diferentes tipos de reactores electroquímicos consultados en la bibliografía, a partir de la cual se seleccionó un tipo de reactor electroquímico y se modificó para adaptarlo al proceso fotoelectroquímico. Se realizó una evaluación de la hidrodinámica del compartimento anódico mediante simulación en dinámica de fluidos computacional (CFD) usando el programa “COMSOL Multiphysics™” versión 4.2b.

Las simulaciones se desarrollaron para flujo laminar, con caudales de  $1 \times 10^{-5}$  [m<sup>3</sup>/s] (36 L/hora)<sup>5</sup> y con la suposición de un perfil de velocidad totalmente desarrollado. La densidad y viscosidad del fluido, en todas las simulaciones fue de 1000kg/m<sup>3</sup> y 0,001 Pa\*s, respectivamente.

Seleccionado el tipo de reactor y usando nuevamente el software de CFD, se evaluaron diferentes tamaños y ubicaciones de los ánodos fotoactivos, esto con el objetivo de mejorar aún más la hidrodinámica. A partir de ello y junto con las pruebas electroquímicas, se pudo establecer el tamaño del ánodo y así, conocer el área que se necesitaba para el cátodo. Se definió la geometría, volumen y características del ánodo, cátodo, carcasa, separador y demás componentes. De los diseños

---

<sup>5</sup> Caudal mínimo de la bomba Cole-Palmer, la cual se usó en el proyecto.

observados se analizó la geometría del reactor en la asistencia lumínica, ventajas y desventajas, así como la posibilidad de construcción a escala banco.

Finalmente conociendo la viabilidad de un tipo de reactor electroquímico, se propuso un tipo de montaje global de todo el sistema para la remoción de mercurio y degradación de cianuro a escala banco.

## **4.2 CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR**

### **4.2.1 Preparación mecánica de las partes de la estructura del reactor**

Se procedió a la adquisición de los materiales necesarios para la construcción del reactor: varillas y mallas de acero inoxidable AISI 304 y dos medidores de flujo de fluido (rotámetros); se diseñaron las tapas, se diseñó y construyó la carcasa del material seleccionado, finalmente se diseñó y adquirió todo el sistema de tubería necesario para el montaje.

### **4.2.2 Preparación de los fotoánodos a emplear en el reactor fotoelectroquímico**

Puesto que son los fotoánodos los receptores de la energía lumínica, su adecuada preparación es de gran importancia para el reactor fotoelectroquímico. La conformación de las películas del catalizador ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ) se llevó a cabo con ayuda de los procesos sol-gel y la técnica dip-coating. [75] Como precursor de  $\text{TiO}_2$  se empleó tetraisopropóxido de titanio (IV), y como agente dopante trietilamina (TEA). En el ANEXO B se resume el procedimiento de preparación del sol de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  el cual fue desarrollado en una investigación previa. [76] Luego del proceso de inmersión-extracción de los sustratos metálicos en los soles de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , éstos se trataron hidrotermalmente para asegurar el dopaje con nitrógeno del catalizador. Para darle las propiedades finales a los ánodos fotoactivos, éstos se calcinaron a  $300^\circ\text{C}$ . [35] Finalmente los recubrimientos fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido.

### **4.2.3 Ensamble de las partes del reactor y puesta en marcha**

Una vez fabricadas todas las partes del reactor, se procedió a la unión de las mismas y se efectuaron pruebas hidrostáticas con el objetivo de verificar que el montaje soportara las condiciones de operación sin presentar fallas mecánicas ni fugas de fluido.

### **4.3 CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO**

Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa en cada uno de los compartimentos: Anódico y catódico. También se determinaron las correlaciones adimensionales en el compartimento anódico.

En el compartimento anódico la reacción que se tuvo en cuenta fue la oxidación de cianuro, mientras que en compartimento catódico se usó la reacción modelo de Ferricianuro/Ferrocianuro ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) en 0.5M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , esta reacción modelo no se puede usar en el compartimento anódico porque allí se involucra procesos lumínicos y el sistema Ferricianuro/Ferrocianuro ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) es sensible a la luz.

Antes de continuar con la siguiente etapa se determinaron las relaciones de área mediante voltamperometrías de corriente muestreada para el cátodo, teniendo en cuenta la solución modelo de 0.005M  $\text{HgCl}_2$ , 0.02M  $\text{NaCN}$  en 0.1M  $\text{NaSO}_4$  a pH11.

Esta etapa ayudó a conocer el carácter hidrodinámico de cada compartimento, es decir, laminar o turbulento; además de plantear valores para los caudales de trabajo del reactor electroquímico.

#### **4.4 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO (II) Y OXIDACIÓN DE CIANURO.**

##### **4.4.1 Análisis del rendimiento del reactor con soluciones sintéticas**

La solución sintética fue la misma usada en el estudio de microelectrólisis: 1mM de  $\text{HgCl}_2$  y 0.02M  $\text{NaCN}$  en 0.1M  $\text{NaSO}_4$ . Para cada ensayo y a diferentes tiempos de reacción de 0, 10, 20, 30, 60, 120 y 240 minutos, se tomaron alícuotas con el fin de cuantificar la concentración de mercurio y de cianuro. La concentración de mercurio se midió por el método de vapor frío, usando un espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific 210 VGP, mientras que la cuantificación del cianuro libre se determinó por titulación con nitrato de plata usando rodamina como indicador.

##### **4.4.2 Evaluación de la eficiencia del proceso con efluentes reales.**

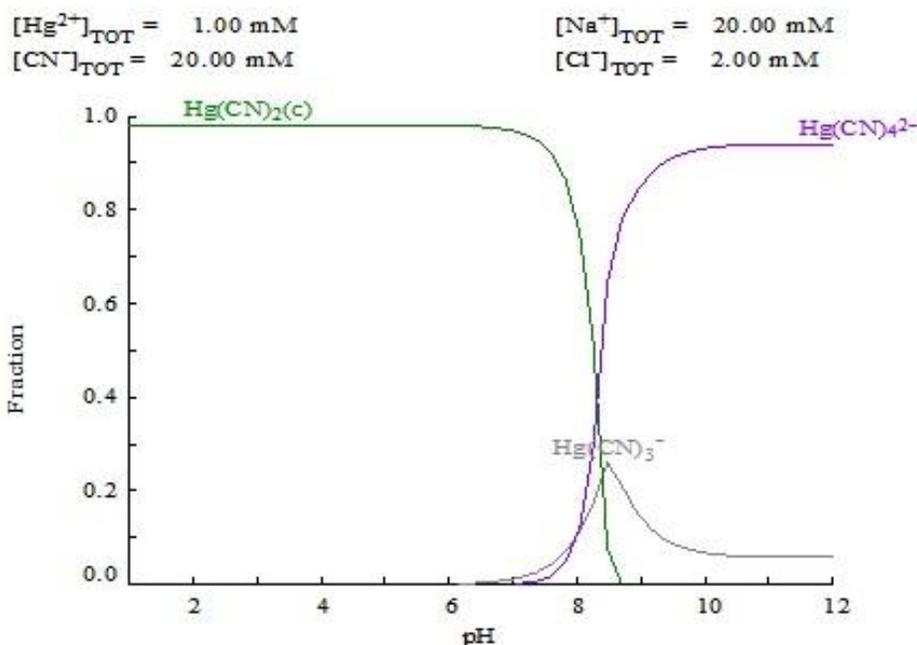
Se evaluó el rendimiento del reactor con una solución real de vertidos proveniente de la zona minera de Vetas y California. En estos ensayos, se hizo seguimiento a las variaciones de concentración de cianuro y mercurio, también se determinaron las concentraciones iniciales y finales de los metales más importantes presentes en los vertidos reales, tales como, oro, plata, hierro, cobre y zinc. Esto último es de gran importancia para el análisis de resultados, pues se espera que los otros iones metálicos afecten el rendimiento del reactor, comparada con el obtenido con la solución sintética.

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS: ESPECIACIÓN QUÍMICA Y POURBAIX

En la Figura 16 se presenta el diagrama de distribución de especies para una solución de 0.001 M  $\text{HgCl}_2$  y 0.02 M NaCN en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (solución modelo) obtenido con la ayuda del *software* libre Hydra-Medusa. Allí se puede observar que la especie predominante a pH 11 es el tetracianocomplejo de mercurio (II),  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ .

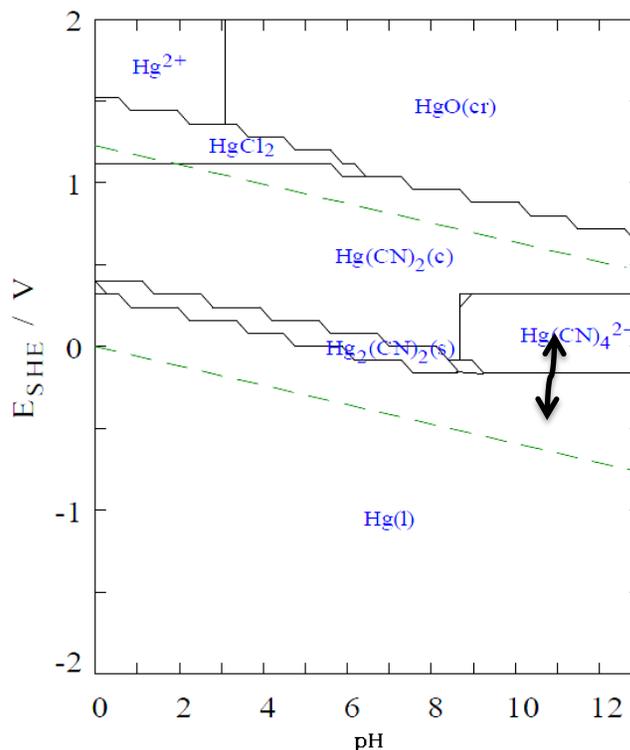
Figura 16. Diagrama de distribución de especies para una solución acuosa 0.02 M NaCN + 1 mM  $\text{HgCl}_2$  obtenido con el software HYDRA-MEDUSA



Del diagrama de Pourbaix (Eh/pH) presentado en la Figura 17 se infiere que es termodinámicamente posible la reducción (Reacción 15), a un potencial negativo, del tetracianocomplejo de mercurio,  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ , a  $\text{Hg}^0$  de la siguiente manera:



Figura 17. Diagrama de Pourbaix para una solución acuosa 0.02 M NaCN + 1 mM HgCl<sub>2</sub> obtenido con el software HYDRA-MEDUSA



## 5.2 SELECCIÓN DE ELECTRODOS PARA EL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO MEDIANTE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Los materiales seleccionados mediante pruebas microelectrolíticas fueron los electrodos para el ánodo y el cátodo, pues es en la interfase entre ellos y el electrolito, donde ocurren las reacciones de oxidación de cianuro y reducción de mercurio.

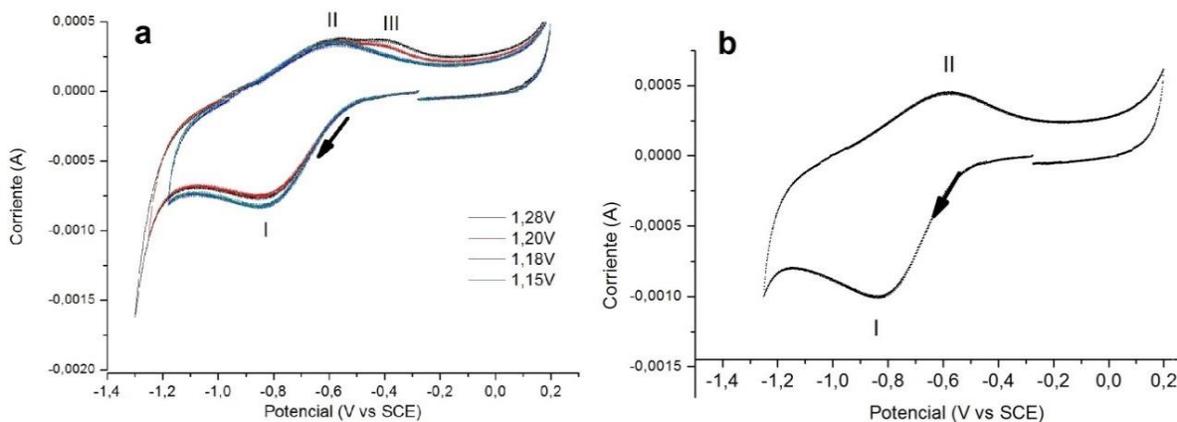
### 5.2.1 Análisis de la reducción de mercurio

En trabajos de grado previos se evaluó el comportamiento del acero inoxidable AISI 316 (SS316) y del acero inoxidable AISI 304 (SS304) durante la reducción de mercurio en soluciones cianuradas, los dos materiales tuvieron una respuesta electroquímica similar. [21] [22] Posteriormente el acero SS304 fue usado en la

construcción del electrodo principal en un reactor de cilindro rotatorio (RCE) a escala banco para la deposición electroquímica de mercurio, [22] por tal motivo se seleccionó el acero SS304 como material para el cátodo.

Para determinar el potencial de reducción de mercurio sobre el acero SS304, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica (CV) de la solución modelo a diferentes potenciales de inversión ( Figura 18a). En los voltamperogramas el pico I representa la reducción de la capa pasiva de óxidos presentes en el acero SS304, puesto que en la prueba realizada de la solución modelo sin mercurio (Figura 18b), no existe ningún reactivo que pueda reducirse, únicamente la capa pasiva de óxido que protege a los aceros inoxidable. Otros trabajos han reportado un resultado similar usando el mismo material y solución modelo. [21] [77]

Figura 18. Voltamperograma cíclico en acero inoxidable 304 ( $v=20\text{mV/s}$ ) para (a) 0,02 M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (b) 0,02 M NaCN 0,1M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



La Figura 18a no evidencia la reducción de mercurio, pues este pico está superpuesto con el inicio de la reducción del medio, sin embargo, al aumentar el potencial de inversión y hacer el barrido de potencial en la dirección positiva se observa un pico III, el cual está asociado a la oxidación de mercurio. De esta manera se determinó indirectamente el potencial de reducción de mercurio (II), el cual se

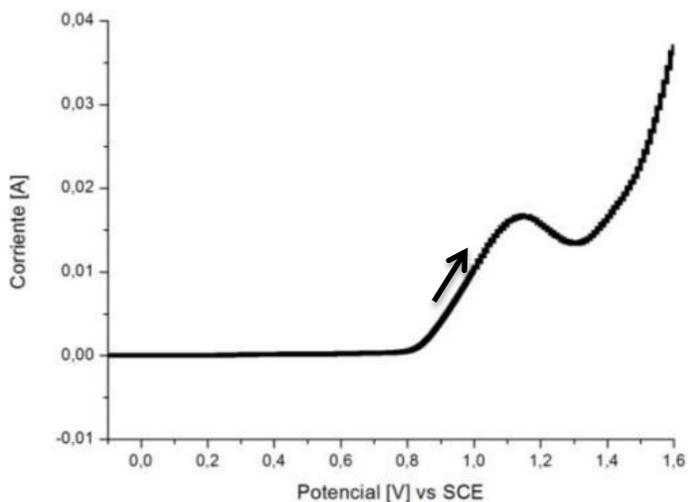
encuentra en el intervalo de potencial -1.18 V a -1.20 V vs SCE, y se lleva simultáneamente con la reducción del agua.

### 5.2.2 Análisis de la oxidación de cianuro

El material usado como sustrato del fotoánodo fue el acero SS304, el cual fue seleccionado en un proyecto de grado anterior; [35] además este material se ha usado como sustrato en varios proyectos antecesores. [35, 22, 75, 76, 77]

En la Figura 19 se observa una curva de voltamperometría de barrido lineal (LSV), en donde se define fácilmente el pico de oxidación generado por la oxidación del cianuro, el cual tuvo un valor aproximado de +1.15 a +1,20 V vs SCE, valor similar al obtenido en investigaciones anteriores. [35, 22]

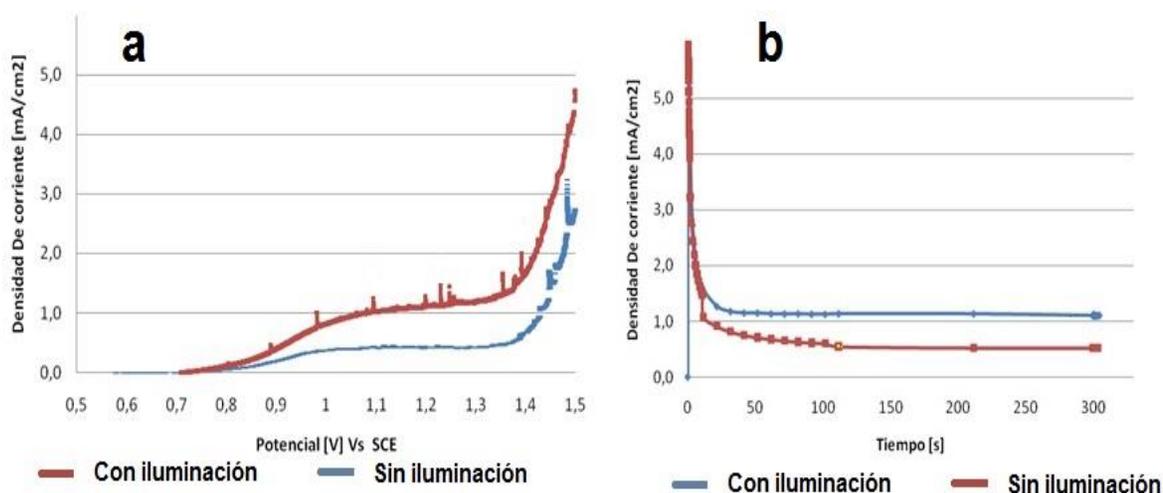
Figura 19. LSV en un electrodo de SS304 ( $v = 20\text{mV/s}$ ). Solución de 0,02M NaCN y 1mM de  $\text{HgCl}_2$  en 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 11.



Con el fin de comprobar que los fotoánodos elaborados presentan fotoactividad iluminados con luz visible, se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría y cronoamperometría.

En la Figura 20a se presentan las curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas a 0,1mV/s, esta velocidad de barrido permite ubicar la zona donde la reacción está limitada por transferencia de masa. En la Figura 20a se muestra claramente el aumento de la corriente al usar una fuente de iluminación externa, por lo cual existe una fotocorriente generada. Posteriormente se realizó una prueba cronoamperométrica a un potencial constante de +1.15V vs SCE (ver Figura 20b) la cual confirmó la afirmación anterior.

Figura 20. LSV ( $v=0,1\text{mV/s}$ ) bajo iluminación y en la oscuridad para la solución 0,02M NaCN y 1mM  $\text{HgCl}_2$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M, pH 11.



### 5.3 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO A ADAPTAR A LA TECNOLOGÍA FOTOELECTROQUÍMICA

En este apartado se describen los resultados de las actividades relacionadas con la selección y modificación de un reactor electroquímico para su adaptación a la tecnología fotoelectroquímica.

### 5.3.1 Principales reactores electroquímicos estudiados

Los reactores electroquímicos más usados para tratar residuos provenientes de actividades industriales se encuentran el reactor de cilindro rotatorio (RCE), tipo filtro prensa FM01-LC y el reactor de lecho fluidizado, [47] los cuales fueron explicados en el apartado del marco teórico. Estos reactores presentan diferencias en la forma de funcionamiento, configuración y diseño de los electrodos.

Aunque el reactor filtro prensa ha sido trabajado a diferentes escalas: Laboratorio, piloto e industrial, [53] su morfología plana no permite una correcta distribución de la luz, lo cual es fundamental en aplicaciones de fotoelectroquímica. [77]

El reactor de lecho fluidizado con geometría cilíndrica podría proveer una buena distribución de la luz, sin embargo para el presente proyecto debería poseer un cátodo particulado que conllevaría a la necesidad de tratamientos posteriores más complejos para separar el metal recuperado.

El RCE se puede adaptar fácilmente al proceso fotoelectroquímico tan solo con seleccionar adecuadamente el material del recipiente que permita la transmisión de la radiación incidente hacia los electrodos internos; sin embargo presenta dificultad para tratar grandes cantidades de fluido, debido a su modo de funcionamiento en "Batch" y a que la reacción de interés está en el cátodo rotatorio, es decir, la mayoría de los estudios realizados no se interesan en la reacción anódica. [50] [55] Este reactor actualmente se está llevando a mayores escalas para recuperar cobre proveniente de efluentes industriales, pero la información relevante está atesorada y patentada. [58]

Por tal razón se propuso un nuevo tipo de reactor que combinara todas las propiedades anteriores realizando el análisis que se presenta a continuación, en donde se tiene en cuenta cada una de las partes estructurales del reactor.

### 5.3.2 Análisis de los requerimientos para el reactor fotoelectroquímico

Antes de iniciar el análisis del tipo de reactor adaptable a la tecnología fotoelectroquímica, se debe precisar la ubicación de la fuente de energía lumínica. En este caso particular existen dos opciones de ubicación, interna o externa. Si se pretende usar el reactor en futuras aplicaciones tomando como fuente de energía el sol, no tiene sentido que la fuente de iluminación sea interna. Por ello se decidió usar la fuente externa de luz.

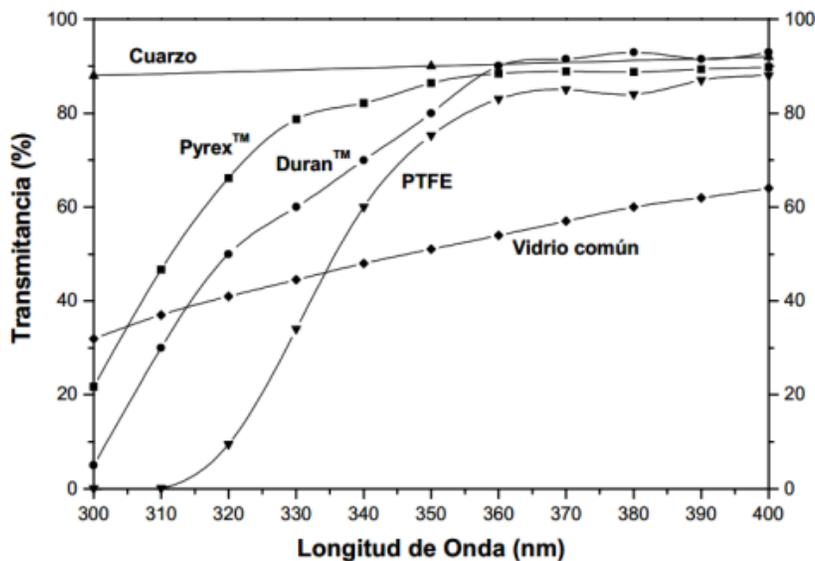
Luego de ubicar la fuente de iluminación, se debe conocer el tipo de material para elaborar la carcasa, porque un tema de gran relevancia en el presente proyecto es la asistencia lumínica y el reactor debe permitir el paso de la mayor cantidad de luz hacia el interior, donde se ubicará el ánodo fotoactivo, de esta manera producir un mayor flujo de electrones.

La carcasa está definida como el armazón o estructura donde se montan otras piezas, es la parte que protege al reactor fotoelectroquímico. La carcasa debe tener las siguientes características:

- Soportar una presión mayor a la atmosférica y ser resistente químicamente.
- Tener superficie interna lisa, para generar la menor resistencia al paso del fluido.
- Fácilmente desarmable para realizar mantenimiento y limpieza en su interior.
- Transparente a la luz visible, de esta manera podrá absorber la menor cantidad de luz.
- “Económica” para dar viabilidad a un proyecto futuro a mayor escala.

Los materiales comunes que reúnen estas características son, básicamente, algunos plásticos y varios tipos de vidrio. El cuarzo tiene una excelente transmitancia, pero su elevado costo lo hace inviable en aplicaciones a mayor escala. La Figura 21 muestra los materiales potenciales para uso en aplicaciones fotoelectroquímicas y fotocatalíticas. [66]

Figura 21. Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones potenciales en la fabricación de fotoreactores



Fuente: M. Blesa. (2001), Buenos Aires: CYTED, CNEA

El vidrio resulta una alternativa natural, sin embargo el vidrio común o estándar debido a su contenido de hierro, absorbe una parte importante de la radiación incidente. Como consecuencia, los vidrios con bajo contenido de hierro resultan adecuados para los reactores fotoelectroquímicos, ejemplo de ellos es el vidrio borosilicato (tipo Pyrex o Duran).

Investigaciones anteriores [21] [75] [22] [35] confirmaron la necesidad de un separador para mejorar las reacciones de oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II), generando así condiciones independientes en cada uno de los electrodos; un ambiente reductor en el cátodo y oxidante en el ánodo. [17] [41] Para ello conviene usar dos recipientes que separen el anolito y el catolito, inyectar aire y nitrógeno respectivamente en dichos recipientes y luego bombearlos separadamente al reactor, en el cual los compartimentos anódico y catódico son separados a través de una membrana.

Por otro lado, las tapas del reactor, en donde se hacen las conexiones eléctricas y se ubican la entrada y salida del fluido, se deben elaborar de un material polimérico, por ejemplo, el acrílico común. Las tapas no afectan la iluminación de los fotoánodos y al elaborarse de acrílico tendrán suficiente resistencia mecánica para obtener un mejor ensamble y manipulación.

En cuanto a la geometría del reactor, la mejor opción es un diseño con pared cilíndrica para favorecer la hidrodinámica y la transferencia de masa, así como la distribución de corriente y de potencial. [78] Pero ¿Qué tamaños se pueden trabajar para el reactor fotoelectroquímico?, ¿Qué forma deben tener los electrodos y cómo se deben ubicar dentro del reactor? La primera pregunta se puede resolver con un breve análisis, como sigue: El caudal es la relación de velocidad media del fluido multiplicada por el área,  $Q=v \cdot A$ , si se aumenta el área transversal a un caudal constante, la velocidad media del fluido es pequeña, lo cual conlleva a una baja transferencia de masa en la interfase fluido-electrodo. Por otro lado, si el área transversal es pequeña a un caudal constante, la velocidad es elevada, aumentando la caída de presión. Resulta evidente que se debe asegurar una distribución de flujo uniforme dentro del reactor, ya que flujos no uniformes dan lugar a eficiencias menores. Por tal razón se recomiendan diseños tubulares con diámetro menor a 12cm. [38, 79]

Para contestar la segunda pregunta se debe tener presente la distancia de la superficie del ánodo fotoactivo a la pared del reactor, pues un reactor demasiado ancho con el ánodo alejado de la pared, tiene pérdidas de los fotones útiles para generar la fotocorriente, debido a que la luz debe penetrar hacia el interior donde se encuentra la interfase electrodo-solución. Por lo anterior, para determinar la forma y ubicación del (los) ánodo(s) dentro del reactor, se estudió la hidrodinámica del compartimiento anódico, mediante dinámica de fluidos computacional denotada con el acrónimo CFD por sus iniciales en inglés.

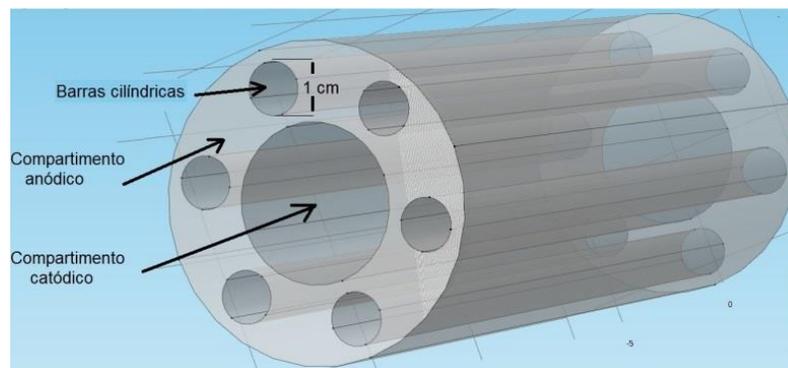
### 5.3.3 Dinámica de fluidos computacional (CFD) para el análisis de la hidrodinámica del compartimiento anódico

Las simulaciones se realizaron usando el software COMSOL Multiphysics, variando la geometría y/o ubicación de los fotoánodos, con el objetivo de evaluar la hidrodinámica al interior del compartimiento anódico en un reactor con geometría cilíndrica y de las siguientes medidas: Radio externo= 6 cm, radio interno =2.2 cm y longitud= 35 cm. Se evaluaron ánodos de barras cilíndricas paralelas, láminas rectangulares paralelas, anillos distribuidos axialmente y espirales cilíndricas.

A continuación se presentan los gráficos de distribución de velocidad en el ánodo para las diferentes geometrías de los fotoánodos. Para todos los casos se mantuvieron constantes la densidad ( $1000 \text{ kg / m}^3$ ) y la viscosidad ( $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) del fluido. Debido a la gran cantidad de simulaciones y con el ánimo de resumir el análisis, sólo se mostrarán los resultados de las simulaciones CFD más representativas. En los gráficos de distribución de velocidad de fluido, el color azul oscuro representa valores menores y el color rojo los mayores.

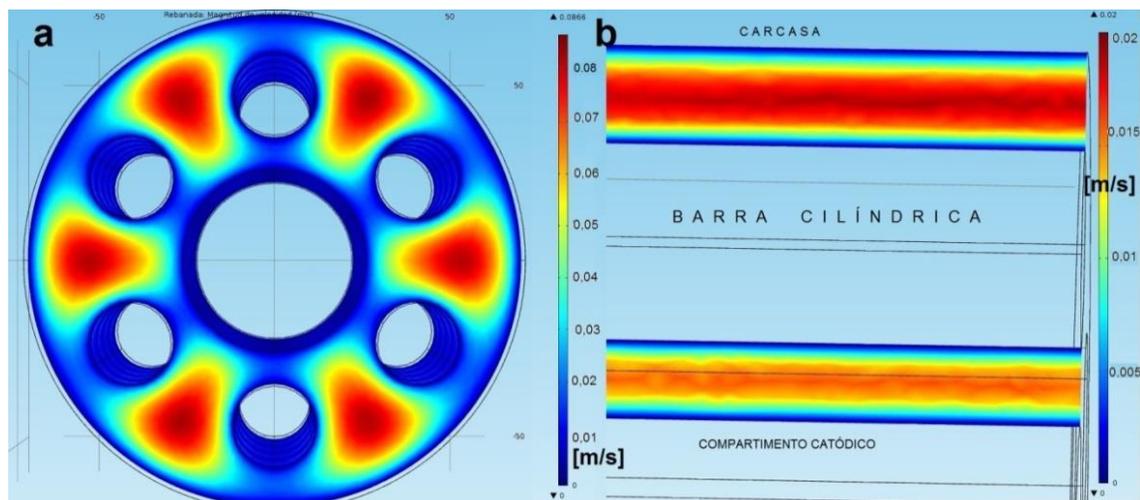
**5.3.3.1 Reactor cilíndrico con ánodos de barras:** Un esbozo del reactor de barras cilíndricas se muestra en la Figura 22, en la cual se observa el compartimiento catódico central y el compartimiento anódico coaxial.

Figura 22. Esquema del reactor cilíndrico con ánodos de barras cilíndricas.



En la Figura 23a se muestra el perfil de velocidad transversal generado a través de la simulación computacional. Allí se observa que el fluido se mueve rápidamente en los espacios que separan las barras unas de otras, pero el fluido es más lento en los espacios comprendidos entre las barras y la pared de la carcasa y el compartimento catódico. La vista longitudinal de la distribución de velocidad (Figura 23b) evidencia menores velocidades del fluido entre las barras y la carcasa.

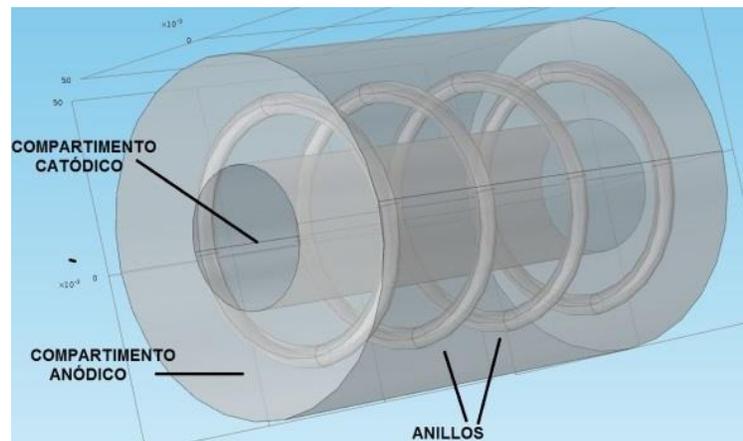
Figura 23. Distribución de velocidad para el reactor de barras cilíndricas. a) Transversal y b) Longitudinal.



La simulación precedente evidencia la inconveniencia de las barras cilíndricas, puesto que el fluido se desplaza más rápido entre las barras que en la zona carcasa-barra, la cual es más importante, pues es ahí donde llegará la mayor cantidad de luz que acelerará la oxidación del cianuro. A pesar de lo anterior, la hidrodinámica de este tipo de geometría (electrodo de barras cilíndricas) podría mejorarse disminuyendo el área transversal del electrodo, pero esto llevaría a un aumento de la resistencia eléctrica, [8] lo cual sería una desventaja. Otra desventaja de este tipo de geometría, es la necesidad de múltiples conexiones eléctricas alrededor del reactor para conectar todas las barras cilíndricas en circuito paralelo, por lo que se descarta el arreglo de los electrodos de forma paralela al eje axial del reactor.

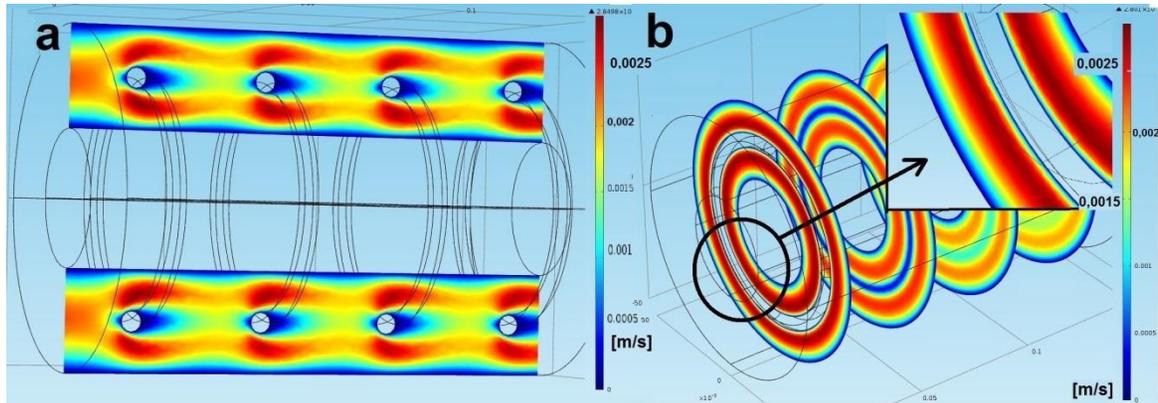
**5.3.3.2 Reactor cilíndrico con electrodos anulares (anillos).** Su geometría y descripción se muestra en la Figura 24. Cabe destacar que este tipo de diseño se ha usado en varios trabajos de remoción de contaminantes en solución acuosa, [11] [80] sin embargo en esas investigaciones, las condiciones de flujo han sido mayores a 40 L/hora, superando los caudales que se trabajaron en el presente proyecto (36L/hora).

Figura 24. Esquema del reactor cilíndrico con ánodos anulares ( $D_{\text{anillo}}=6\text{mm}$ ).



Para esta geometría de electrodos se evidencia un mejor comportamiento hidrodinámico por lo cual la velocidad del fluido es más rápida cerca de la interfase electrodo-electrolito (Figura 25); sin embargo se presentan “zonas muertas” en la dirección longitudinal, antes y después de los electrodos. Estas zonas de estancamiento o de poco movimiento del fluido podrían evitarse de dos maneras. La primera es usar electrodos más delgados y la segunda es dejar un espacio mayor entre los electrodos, pero estas soluciones aumentan el problema de la conexión eléctrica entre todos los anillos, lo cual genera obstáculos al paso del fluido, causando una mala distribución de velocidad, una mala distribución de la corriente y menor paso de la luz hacia los fotoánodos.

Figura 25. Distribución de velocidad del reactor electroquímico con electrodos anulares. (D=6mm). Longitudinal (a) y transversal (b).

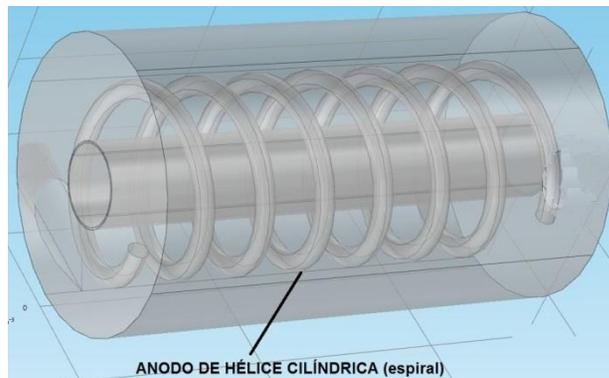


Haciendo una comparación, para el reactor de barras cilíndricas las zonas de menor velocidad del fluido están cerca de la interfase electrodo-electrolito, mientras que para el reactor de anillos, estas zonas son de mayor fluidez, es decir, más rápidas. Por tal razón se propone la geometría de una hélice cilíndrica (un espiral) como fotoánodo, debido a que combina las ventajas de las barras cilíndricas y los anillos, además no presentaría zonas de poca fluidez.

**5.3.3.3 Reactor con electrodo de espiral cilíndrico.** El esquema de este tipo de diseño se muestra en la Figura 26. Esta geometría es quizá más conveniente para el ánodo fotoactivo, porque garantiza que gran cantidad de fotones útiles entrantes sean interceptados y no salgan del reactor fotoelectroquímico sin chocar con el fotoánodo, lo cual no sucede con las barras y los anillos, pues estos generan obstáculos que impiden el paso de la luz, es decir, generan demasiada “sombra”.

Otra ventaja de este tipo de diseño es que se emplea un solo electrodo, por lo que se conecta fácilmente al circuito externo por cualquiera de sus dos extremos. Por todo lo anterior, se prestó más atención y más dedicación a estas simulaciones computacionales.

Figura 26. Esquema del reactor con ánodo de hélice cilíndrica (espiral d=6mm)



Al realizar varias simulaciones se determinó la mejor ubicación del ánodo. La Figura 27 muestra que al colocar el ánodo fotoactivo en la mitad de la distancia entre el vidrio y el compartimento catódico, la distribución de velocidad se desarrolla de una manera proporcionada, lo cual permitiría llevar reactivos y sacar productos de reacción fácilmente. Sin embargo “el paso” del espiral, es decir, la distancia que separa cada vuelta, no es la indicada porque aún se observan pequeñas zonas de baja fluidez cerca al electrodo. Para solucionar esto, se aumentó “el paso” en las simulaciones hasta encontrar la distancia mínima necesaria para generar un perfil de velocidad que pueda generar una buena transferencia de masa en la interfase electrodo/electrolito, el valor encontrado fue de 3,5 cm, esto quiere decir que cualquier valor por encima de este garantizará un buen contacto en la interfase fluido-electrodo.

Una ventaja de la geometría del electrodo espiral es que ha sido anteriormente estudiada mediante simulaciones **CFD**, [81] comprobando su buen funcionamiento en la remoción de cromo (VI) a diferentes velocidades de fluido. La Figura 28 muestra el esquema del reactor con ánodo de espiral cilíndrico y la distribución de velocidad obtenida usando el programa “Fluent 6.3”™. [81] Al comparar con el obtenido mediante la simulación con “COMSOL Multiphysics 4.2b” (Figura 27) se puede ver la gran similitud existente entre los dos gráficos.

Figura 27. Distribución de velocidad para el diseño con ánodo de espiral cilíndrico. a) Longitudinal y b) Transversal. COMSOL Multiphysics 4.2b

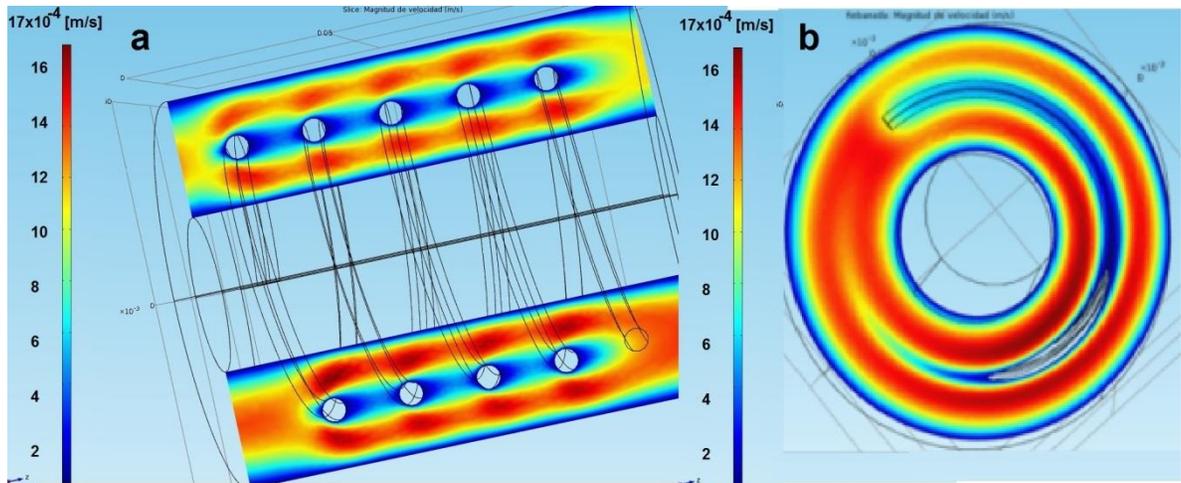
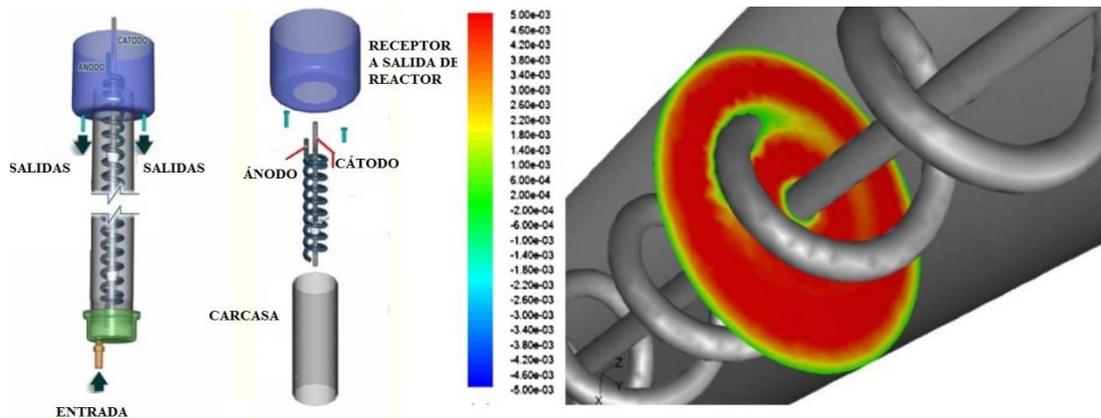


Figura 28. Esquema y distribución de velocidad radial para un reactor con electrodo de espiral. (Fluent 6.3®)



Fuente: S. Martínez y Col (2010) Chem. Eng. Journal, Vol 165, pp 776-783.

### 5.3.4 Densidad de corriente y relaciones de área entre cátodo y ánodo

De estudios anteriores de microelectrólisis, [21] [35] se determinó una relación de área anódica y catódica para que la densidad de corriente que fluya a través de los electrodos genere los potenciales deseados en el ánodo y cátodo, es decir, 1,15 y

-1,14 V vs SCE, respectivamente. La relación de área es 15 veces el área catódica con respecto al área anódica ( $A_{cat}=15A_{anod}$ ) con ello se favorece la ocurrencia simultánea de las reacciones de oxidación del cianuro y de reducción del mercurio.

No obstante, otras pruebas a nivel de macroelectrólisis en un reactor de electrodo de cilindro rotatorio (RCE) [22] mostraron que la relación de área podría variar a  $A_{Cat.} = 13.8 A_{Anod.}$  Lo anterior implica que el cátodo debe tener catorce o quince veces el área superficial del ánodo fotoactivo. Por tal razón, el ánodo no puede ser muy grande y el cátodo necesariamente necesita ser un electrodo tridimensional, puesto que se sabe que los diseños más exitosos, para soluciones diluidas de metales, son aquellos que utilizan electrodos tridimensionales y configuraciones de campo eléctrico en paralelo o perpendicular al flujo de solución. [48] [13] Igualmente el uso de un electrodo tridimensional posibilita la fácil modificación de área según sea necesario. Esa fue la razón fundamental por la cual se seleccionó la malla tejida de acero inoxidable AISI 304 como cátodo (ver Figura 6a y 6c).

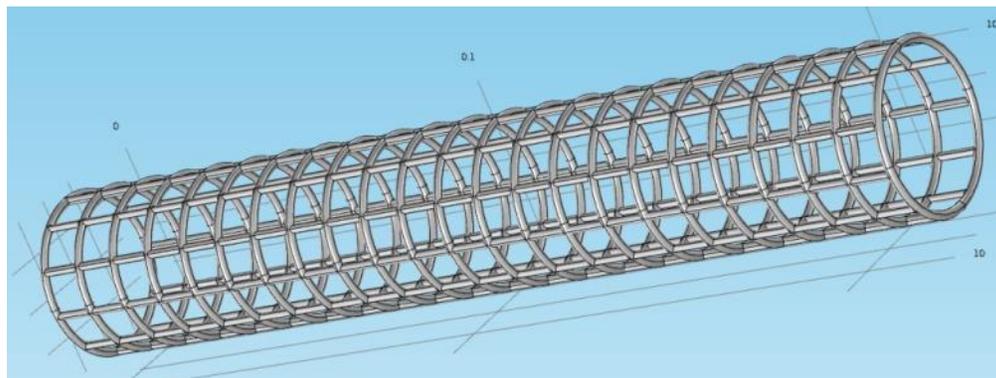
El número de la malla de acero inoxidable a utilizar se seleccionó teniendo en cuenta su área electroactiva, la cual se determinó para las mallas 40, 50, 60 y 80 mediante la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en una solución modelo de Fe(III)/Fe(II) basada en la reacción de reducción del ferrocianuro. (Ver Anexo A). En la Tabla 2, se observa que la mejor malla es la número 60, la cual aumenta en 2.3 veces el área de la placa plana, por tal razón se decidió utilizar esta malla como cátodo.

Con la malla que se usó como cátodo, se intentó hacer dinámica de fluidos computacional para predecir la hidrodinámica; sin embargo no se obtuvo una solución convergente debido a la complejidad de la geometría (ver Figura 29). Además se necesitaba realizar simulaciones en donde intervinieran varias mallas coaxiales, lo cual aumentaba, aún más, la dificultad de la simulación CFD, por lo tanto para llevar a cabo este tipo de simulación se requiere una supercomputadora.

Tabla 2. Relación de área de mallas de acero SS304, respecto a una placa plana.

Número de malla	Área calculada [cm <sup>2</sup> ]
<i>Placa plana</i>	1
40	1.4
50	1.6
60	2.3
80	1.7

Figura 29. Modelado de la malla 60 para simulación de fluido computacional.



Teniendo en cuenta que el área catódica debe ser catorce o quince veces la anódica, se estableció que la geometría del cátodo debía ser de varios cilindros coaxiales de la malla N° 60 del acero SS304, alcanzándose un área electroactiva de 1400 cm<sup>2</sup> con cuatro cilindros de malla con diferente diámetro (ver Tabla 3). Así el área del ánodo en espiral debía ser de 100 cm<sup>2</sup>.

Tabla 3. Área de cada una de las mallas coaxiales.

Numero de mallas	Diámetro [cm]	AREA [cm <sup>2</sup> ]
<b>Malla 1</b>	1,6	254,34
<b>Malla 2</b>	2	317,93
<b>Malla 3</b>	2,4	381,52
<b>Malla 4</b>	2,8	445,10
<b>AREA TOTAL</b>		1400

Para calcular el área del ánodo, primero se determinó la longitud de cada vuelta del electrodo de espiral, para ello se usó la ecuación 16, la cual proviene de las proyecciones que genera un espiral cilíndrico, [82] es decir, de la combinación del perímetro de un círculo y la altura de un triángulo rectángulo y el posterior uso del teorema de Pitágoras.

$$L_{\text{espiral}} = \sqrt{(2\pi R_{\text{espiral}})^2 + H^2} \quad (16)$$

En donde R es el radio del espiral y H es el paso de hélice, cuyos valores son:

$$R_{\text{espiral}} = 2.89\text{cm} ; \text{paso} \rightarrow H = 5\text{cm}$$

$$\text{Entonces: } (2\pi R_{\text{Espiral}})^2 = (18.1 \text{ cm})^2 = 329.73 \text{ cm}^2 \quad \text{y} \quad H^2 = (5 \text{ cm})^2 = 25 \text{ cm}^2$$

$$L = \sqrt{329.73\text{cm}^2 + 25\text{cm}^2} = 18.83\text{cm} \quad , \text{ cada vuelta tiene esa longitud.}$$

El área del electrodo es proporcional al número de vueltas y se calculó mediante la ecuación 17. Donde r es el radio (calibre) del electrodo, n es el número de vueltas y L

es la longitud del electrodo en cada vuelta, la cual se calculó anteriormente. Despejando  $n$  se obtiene la ecuación 18.

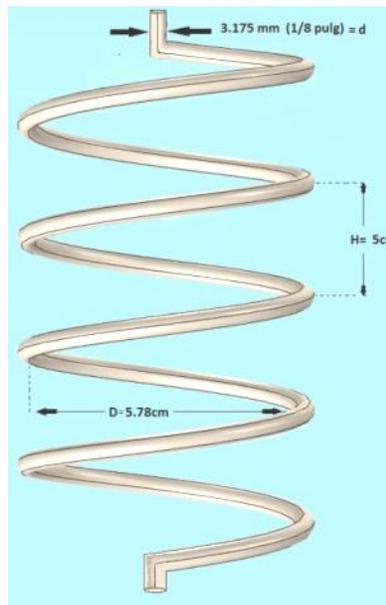
$$A_{\text{electrodo}} = 2\pi r_{\text{electrodo}} nL \quad (17)$$

$$n = \frac{A_{\text{electrodo}}}{2\pi r_{\text{electrodo}} L} \quad (18)$$

$$n = \frac{(100\text{cm}^2)}{2\pi(0.159\text{cm})(18.83\text{cm})} \approx 5$$

El esquema del ánodo de geometría espiral se muestra en la Figura 30

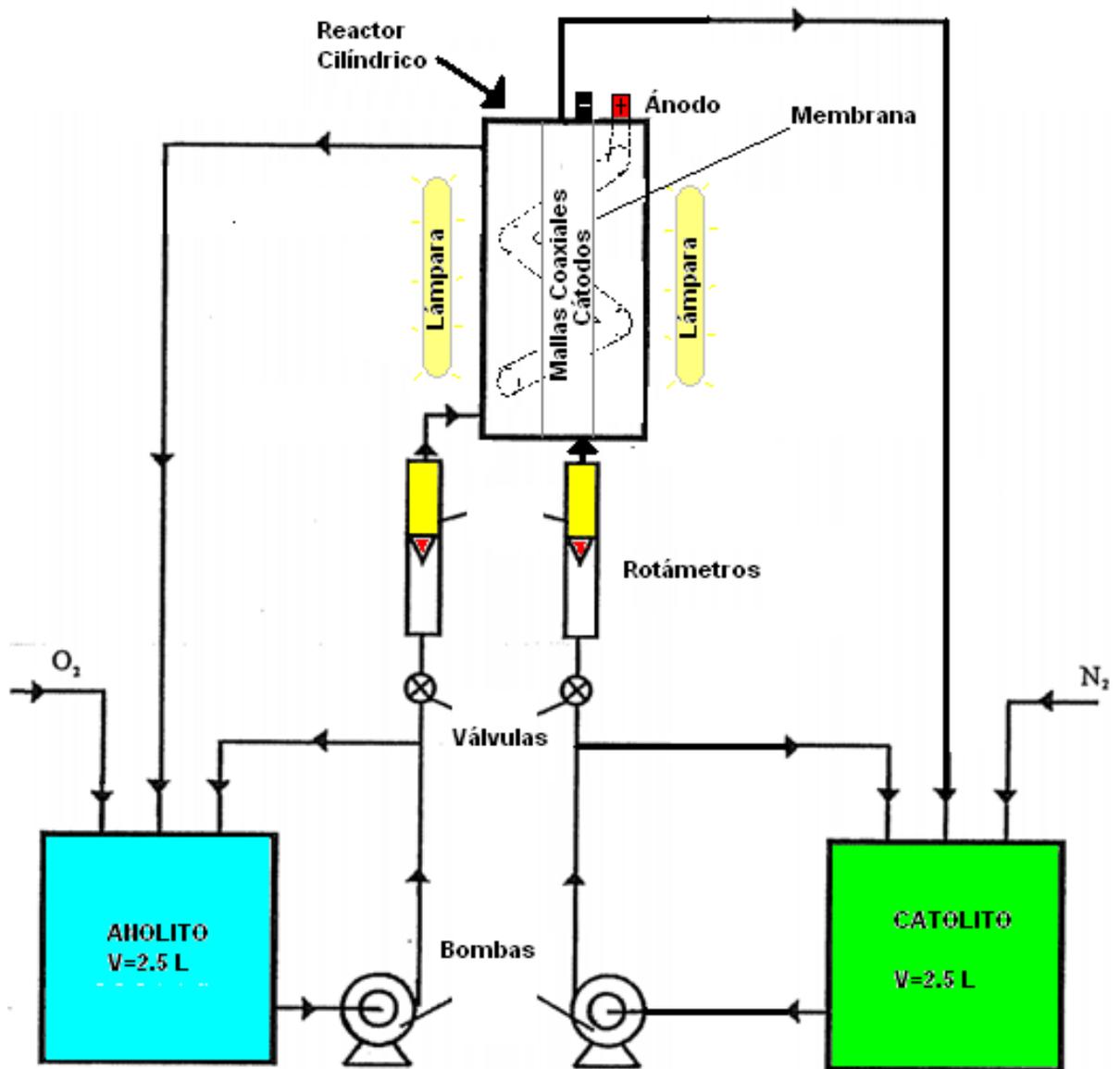
Figura 30. Esquema del diseño del ánodo en espiral



El esquema del montaje completo del diseño del reactor fotoelectroquímico se muestra en la Figura 31. Allí se observan los dos contenedores separados de anolito y catolito, en donde se bombea aire y nitrógeno respectivamente. El electrolito es

bombeado y atraviesa los rotámetros (flujómetros) antes de entrar a cada uno de los compartimentos del reactor, el cual está rodeado por tres lámparas de luz visible. Los dos compartimentos están separados por una membrana. Finalmente el electrolito abandona el reactor para regresar a los contenedores para repetir el proceso ya descrito.

Figura 31. Esquema del montaje total del reactor.



## 5.4 CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR

### 5.4.1 Preparación mecánica de las partes de la estructura del reactor

La carcasa del reactor, con sus respectivas medidas, se muestra en la Figura 32; allí se observan la entrada tangencial y la salida perpendicular a la superficie del cilindro, la cual provee un mejor desarrollo de la distribución de velocidad del fluido. [22]

Figura 32. Carcasa de vidrio de borosilicato (Pyrex) y sus medidas.



Para separar los compartimentos catódico y anódico se usó una membrana aniónica IONAC MA7500, la cual sólo permite el paso de aniones a través de ella. La membrana fue pegada a la tapa inferior (ver Figura 33). Consecutivamente se hicieron los ajustes necesarios para ajustar la membrana a la carcasa (ver Figura 34).

Figura 33. Membrana aniónica IONAC Ma7500 (a) y adhesión de ella a la tapa inferior (b)

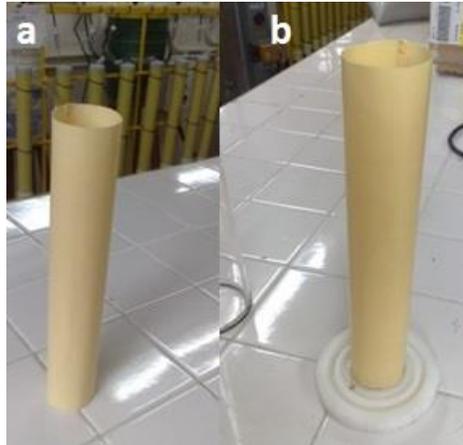


Figura 34. Vista del reactor ensamblado sin electrodos.



Para la fabricación de los fotoánodos se adquirieron 30 metros de varilla de acero inoxidable AISI 304 de 1/8 pulgada. Se cortaron, luego fueron mecanizados para dar forma a los espirales, los cuales se suavizaron hasta la lija 600. En la Figura 35 se observan algunos de los espirales cilíndricos lijados.

Las mallas de acero inoxidable No 60 fueron cortadas y soldadas para generar la geometría cilíndrica, posteriormente se les conectó una varilla de acero inoxidable para hacer el contacto eléctrico con el exterior. En la Figura 36 se observan las mallas de acero inoxidable coaxiales.

Los rotámetros, bombas, recipientes y parte del sistema de conexiones, vaciado y llenado son mostrados en el ANEXO E.

Figura 35. Electrodo para el ánodo fotoactivo, sin recubrimiento.

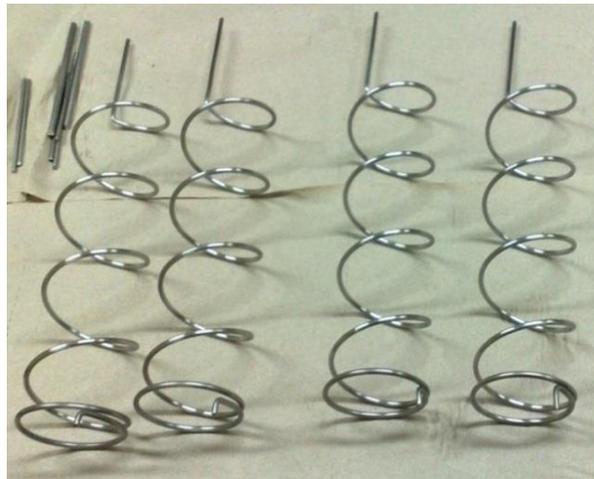


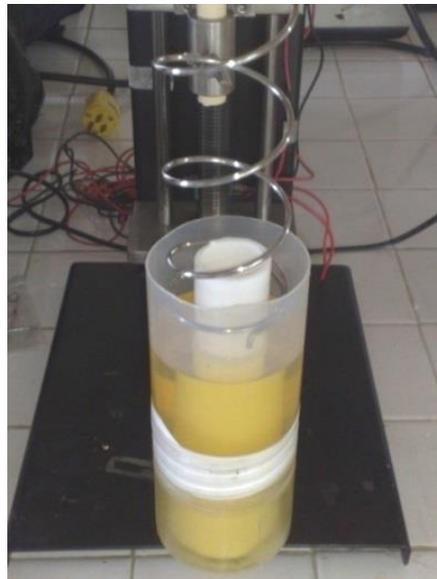
Figura 36. Mallas coaxiales de SS304 usadas para el cátodo



#### 5.4.2 Preparación de los fotoánodos a emplear en el reactor fotoelectroquímico

Como se aprecia en la Figura 37, el recubrimiento del ánodo (espiral de acero SS304) con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , se realizó por la técnica “Dip Coating” con ayuda de un equipo que permitió la inmersión y extracción de las espirales dentro del sol precursor de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

Figura 37. Proceso de Dip-coating usado para el electrodo de espiral cilíndrico.



#### 5.4.3 Ensamble de las partes del reactor y puesta en marcha

Se ensambló la carcasa, la membrana, los electrodos y el soporte que provee al reactor de  $30^\circ$  con respecto a la horizontal (Figura 38). Luego el reactor se ubicó en el sistema global, en donde se unió a todo el montaje (Figura 39). Se realizaron pruebas hidrostáticas hasta eliminar todas las fugas. Al comprobar la inexistencia de fugas y la disminución del posible riesgo de falla de algunas de las partes, se realizaron las conexiones eléctricas, incluyendo tres lámparas Phillips (UV block) de radiación visible en circuito paralelo, separadas 10 cm de la carcasa y a  $120^\circ$  de separación entre ellas, rodeando el reactor fotoelectroquímico los  $360^\circ$  (

Figura 40) Se conectaron los dos electrodos de referencia de calomel saturado (SCE) y finalmente se realizó la conexión a la fuente y los dos multímetros digitales de alta impedancia.

Figura 38. Ensamble de la carcasa, tapas, membrana y electrodos.

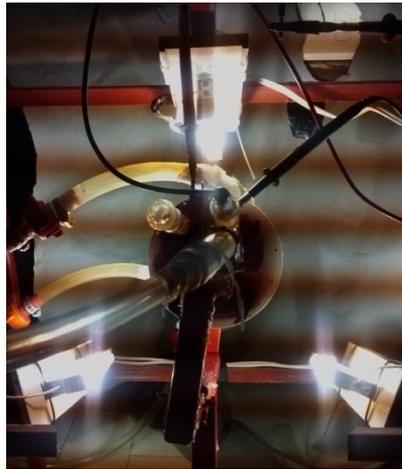


El reactor fue completamente construido y puesto en marcha durante un periodo de cuatro horas, funcionando perfectamente y posibilitando la continuación de la siguiente fase del proyecto.

Figura 39. Todo el montaje hidráulico conectado al reactor



Figura 40. Conexión de las lámparas a 120°.



## 5.5 CARACTERIZACIÓN HIDRODINÁMICA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO

Para caracterizar hidrodinámicamente un reactor electroquímico debe buscarse la reacción de interés y determinar el coeficiente de transporte de materia, también conocido como el coeficiente de transferencia de masa " $K_m$ "; después se determinan los números adimensionales y sus correlaciones, mencionadas anteriormente en el marco teórico.

Las correlaciones adimensionales para ciertas geometrías de electrodos son reportadas en textos. [34] Sin embargo, debido a las características concretas del reactor construido, se debe obtener las correlaciones adimensionales mediante una gráfica experimental que represente la variación del número de Reynolds, **Re**, con respecto al número de Sherwood, **Sh**; de esta manera se pueden conocer los caudales a los cuales debe operar el reactor.

Para el presente proyecto son de interés las dos reacciones, anódica y catódica. Como cada uno de los electrodos tiene diferente geometría y cada compartimento tiene diferentes condiciones de flujo, se debe calcular el  $K_m$  tanto en el compartimento anódico como en el catódico.

El método escogido para calcular el  $K_m$  fue determinar la corriente límite y usar la fórmula que la relaciona con el coeficiente de transferencia de masa,  $K_m$ :

$$k_m = \frac{I_L}{A.n.F.C_o} \quad (19)$$

Donde  $I_L$  es la corriente límite,  $A$  es el área electroactiva,  $n$  es el número de moles de electrones que intervienen en la reacción electroquímica,  $C_o$  es la concentración inicial del reactivo y  $F$  es la constante de Faraday: 96487C/mol.

Para determinar la corriente límite en el electrodo catódico se aplicó una reacción modelo de Ferricianuro/Ferrocianuro (Fe (III) / Fe (II)) en 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta reacción se genera eficientemente y permite trazar con mayor exactitud la curva de corriente Vs potencial que permite determinar de la zona llana, donde se ubica la corriente límite. [47]

La reacción modelo anterior no se puede usar en el compartimento anódico porque allí se involucran procesos lumínicos y el sistema Ferricianuro /Ferrocianuro es sensible a la luz. [34] Por tal motivo, en el compartimento anódico se usó la reacción de oxidación de cianuro, la cual presentó una zona llana en la curva de corriente Vs potencial, lo cual permitió determinar la corriente límite y posteriormente el coeficiente de transferencia de masa  $K_m$ .

### 5.5.1 Hidrodinámica en compartimento anódico

La Figura 41 muestra la curva de corriente muestreada vs Potencial construida a partir de los transientes de corriente previamente obtenidos, en donde la corriente es muestreada en un tiempo de dos segundos. De las curvas mostradas en la Figura 41

se obtuvieron los valores de corriente límite mostrados en la Tabla 4, en donde también son presentados los resultados de la constante de transferencia de masa ( $K_m$ ) calculados para cada uno de los caudales de trabajo para un área de  $0,01 \text{ m}^2$  y una concentración inicial de  $C_0=20 \text{ mol/m}^3$ .

Figura 41. Voltamperometría de corriente muestreada del compartimento anódico

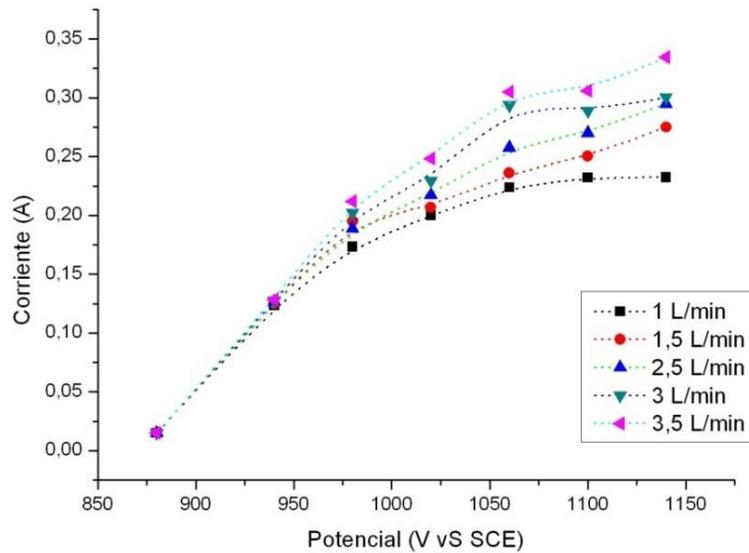


Tabla 4. Valores de  $K_m$  para cada uno de los caudales de trabajo en el compartimento anódico

Caudal		Corriente límite	$K_m$
[L/min]	[ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	[ A ]	[m/s]
1	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,2315	$1,12 \text{E}-05$
1.5	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,2778	$1,35 \text{E}-05$
2.5	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,3146	$1,52 \text{E}-05$
3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,3298	$1,60 \text{E}-05$
3.5	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,3384	$1,64 \text{E}-05$

En la Tabla 4 se observa claramente la proporcionalidad directa entre la corriente límite  $I_L$  y el coeficiente de transporte de materia  $K_m$ ; además la magnitud de los valores obtenidos del coeficiente de transferencia de materia son del orden de  $10^{-5}$  m/s, es decir, similares a los obtenidos en otras investigaciones [77] y a las reportadas en libros [42] para otros tipos de geometría de reactores. Lo anterior implica que las determinaciones y cálculos fueron correctamente elaborados y también implica que la simulación CFD fue una herramienta útil a la hora de buscar configuraciones geométricas en el compartimento anódico. A continuación se mostrará el cálculo de las correlaciones adimensionales, iniciando con el número de Reynolds.

**Número de Reynolds:** En el compartimento anódico se tiene una geometría tubular con área transversal de corona circular. Además de la geometría, para calcular el número de Reynolds se debe conocer la velocidad media, la viscosidad dinámica y la densidad del fluido; las dos últimas fueron medidas y la velocidad media,  $v_z$ , se calcula a partir del caudal como sigue:

$$v_z = Q / A \quad (20)$$

Q: Caudal [ $m^3/s$ ]; A: Área de flujo [ $m^2$ ]

De esta manera se determinó la velocidad media del fluido para cada uno de los caudales de trabajo.

En una geometría anular el número de Reynolds se calcula como sigue: [73]

$$Re = \frac{2(r_2 - r_1) \cdot v_z \cdot \rho}{\mu} \quad (21)$$

$r_2$ : Radio mayor [m]       $r_1$ : Radio menor [m]       $v_z$ : Velocidad Media [m/s]

$\rho$ : Densidad del fluido [ $m^3/s$ ]       $\mu$ : Viscosidad dinámica [Pa·s]

$$Re = \frac{2(0.073m - 0.048m)v_z * 960kg/m^3}{0.001 Pa \cdot s}$$

$$Re = 48000v_z$$

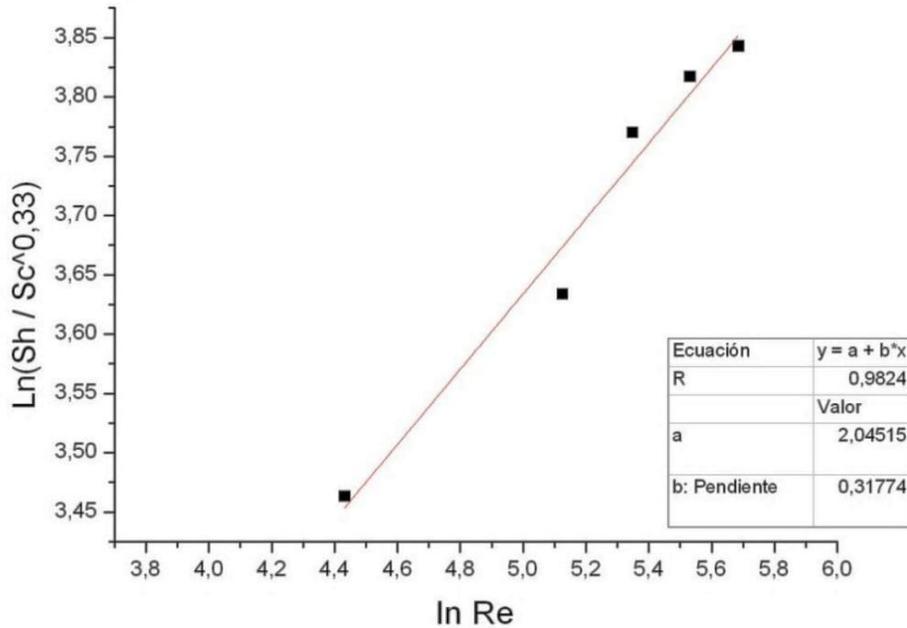
Usando los valores anteriormente calculados y el coeficiente de difusión del cianuro  $D_{CN} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ , [83] se calcularon los números adimensionales, Sherwood ( $Sh = k_m l / D_{CN}$ ) y Schmidt ( $Sc = \nu / D_{CN} = \mu / \rho D_{CN}$ ) para cada uno de los caudales. El número de Schmidt es constante ( $Sc=7,07$ ) porque relaciona la densidad, el coeficiente de difusión y la viscosidad. En la Tabla 5 se resumen los números adimensionales relacionados con cada valor del coeficiente de transferencia de masa, mientras que en la Figura 42 se relacionan dichos números con el fin de determinar el valor de las constantes **a** y **b** en la correlación adimensional  $Sh = a Re^b Sc^{1/3}$ . De la Figura 42 se determinaron los valores de **a** y **b**, los cuales son 7.7 y 0,32 respectivamente. Entonces la correlación adimensional que caracteriza hidrodinámicamente el reactor está dada por la ecuación 22.

$$Sh = 7.7 Re^{0.32} Sc^{0.33} \quad (22)$$

Tabla 5. Números adimensionales Re y Sh, para cada valor de  $K_m$  para el ánodo.

<b><math>K_m</math> [cm/s]</b>	<b>Sh</b>	<b>Sh / <math>Sc^{1/3}</math></b>	<b>Re</b>	<b>Ln( Sh / <math>Sc^{1/3}</math> )</b>	<b>Ln Re</b>
0,0011	2,46E+02	31,9	84	3,463	4,433
0,0013	2,95E+02	38,3	126	3,645	4,838
0,0015	3,34E+02	43,4	210	3,770	5,349
0,0016	3,50E+02	45,5	253	3,817	5,532
0,0016	3,59E+02	46,7	295	3,843	5,686

Figura 42. Correlaciones adimensionales para el compartimento anódico.



Del parámetro **b** se puede conocer la hidrodinámica que predomina sobre el compartimento anódico tal como se muestra en la Tabla 6, en donde se observa que los valores de  $b=0,3$  implican un flujo laminar. Igualmente valores del orden de  $0,58 < b < 0,8$  implican un flujo turbulento, tal como lo han reportado otros investigadores en distintos tipos de reactores. [53, 77] De esta manera se evidencia que el compartimento anódico posee un flujo laminar totalmente desarrollado; además se puede trabajar con un caudal de hasta 3,5 L/min sin que haya un cambio del régimen hidrodinámico, puesto que un cambio de régimen estaría asociado a una variación de la pendiente de la recta en la Figura 42. [34]

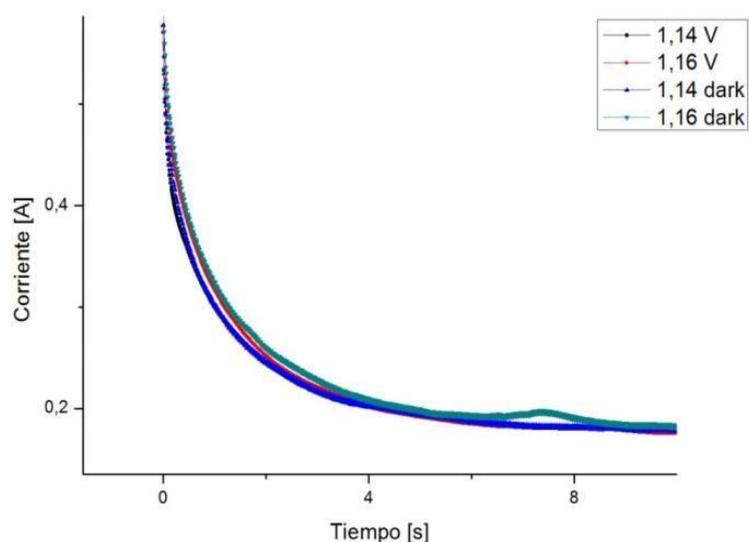
Para culminar esta etapa de análisis de la hidrodinámica del compartimento anódico, se llevaron a cabo pruebas a potencial constante para +1.16 V y +1.14 V vs SCE, con y sin iluminación para comparar las corrientes obtenidas a un caudal fijo de 2L/min, no obstante como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Relaciones de los parámetros **a**, **b** y **c** con la hidrodinámica de los reactores.

<b>CELDA Y TIPO DE FLUJO</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
Flujo laminar desarrollado en varios reactores $60 < Re < 2000$	2,54	0,3	0,33
Flujo turbulento desarrollado en reactor FM01-LC	0,023	0,8	0,33
Flujo turbulento desarrollado en reactor FM21-SP	0,125	0,68	0,33
Flujo turbulento desarrollado en reactor ElectroSyn	0,39	0,58	0,33

Fuente: F. Walsh. (2000) U. P. C. Ingeniería Electroquímica, Alicante, España.

Figura 43. Transientes de corriente obtenidos en el compartimento anódico a potencial constante de 1,14V y 1,16V, para un flujo de 1L/min, usando luz y en la oscuridad



### 5.5.2 Compartimento catódico

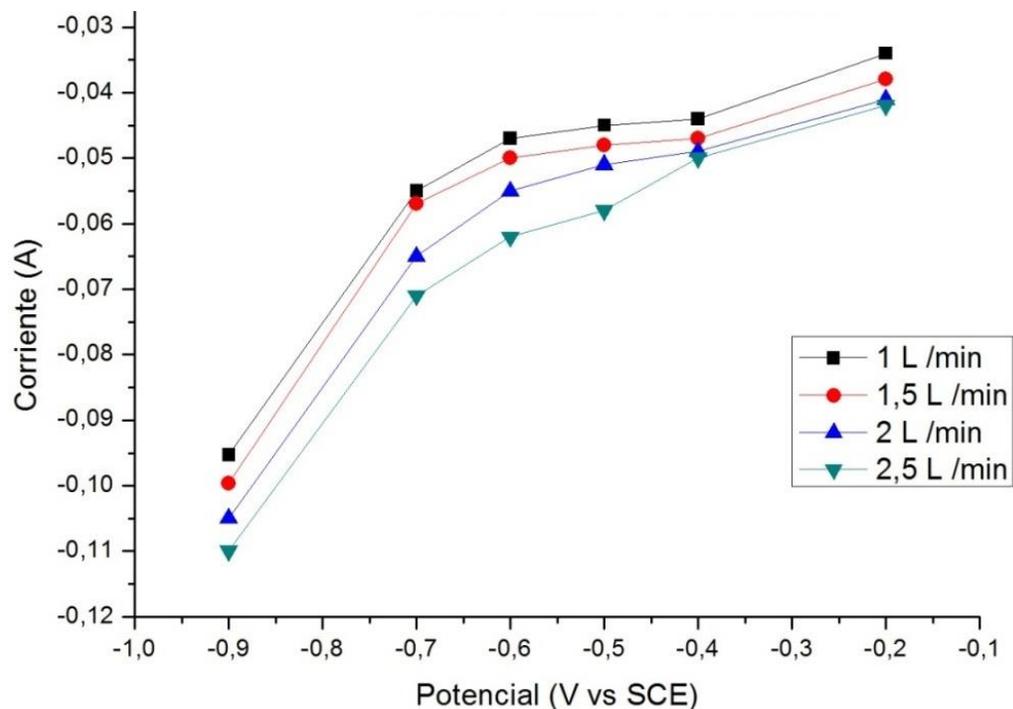
Debido a que los electrodos del compartimento catódico fueron tridimensionales, en forma de cilindros coaxiales de malla de acero inoxidable, no fue posible trabajar con caudales superiores a 3 L/min, porque presentaba problemas de caídas de presión y

se observaron averías en la membrana. Por esta razón se decidió trabajar con los caudales de 1, 1.5, 2 y 2.5 L/min. A continuación se presentan los resultados.

Los cronoamperogramas para cada uno de los caudales se muestran en el anexo F. A partir de dichos resultados, se obtuvieron las curvas de corriente muestreada vs potencial presentadas en la Figura 44, de donde se obtuvieron los valores de corriente límite para cada uno de los caudales de trabajo.

La corriente límite se obtiene en la zona llana en donde los potenciales tienen un valor de -0,5 a -0,6 V vs SCE, pues es allí donde la reacción de reducción del ferrocianuro, explicada anteriormente, está controlada por transferencia de masa.

Figura 44. Curvas Voltamperométricas de corriente muestreada ( $t=500\text{ms}$ ) para el compartimento catódico.



Nuevamente usando la ecuación 19 se calcula el coeficiente de transferencia de masa  $k_m$ , pero ahora usando los siguientes datos relacionados con la reacción de reducción del Ferricianuro (Anexo A)

$$A_{\text{cátodo}} = 0,14 \text{ m}^2; \quad n=1; \quad F=96487 \text{ C}; \quad C_0 = 5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Los resultados se representan para cada caudal en la Tabla 7. En esta tabla se observa que los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de materia son muy bajos en comparación con los obtenidos en el compartimento anódico, lo cual implica que el diseño escogido de electrodo en compartimento catódico debe mejorarse. Para esto último se pueden elaborar geometrías sencillas de electrodo para el cátodo, de tal manera que permitan la simulación de la dinámica de fluidos computacional (CFD), de esta manera explorar diferentes posibilidades de tamaños y geometrías, tal como se hizo con el compartimento anódico. Otra opción es elaborar una estrategia de mallado de la geometría del reactor, en la dinámica de fluidos computacional, que permita resolver menor cantidad de ecuaciones diferenciales parciales, y así requerir de menor capacidad de cómputo.

Tabla 7. Valores de  $K_m$  para cada uno de los caudales de trabajo en el compartimento catódico usando la solución modelo de Fe (III) /Fe (II).

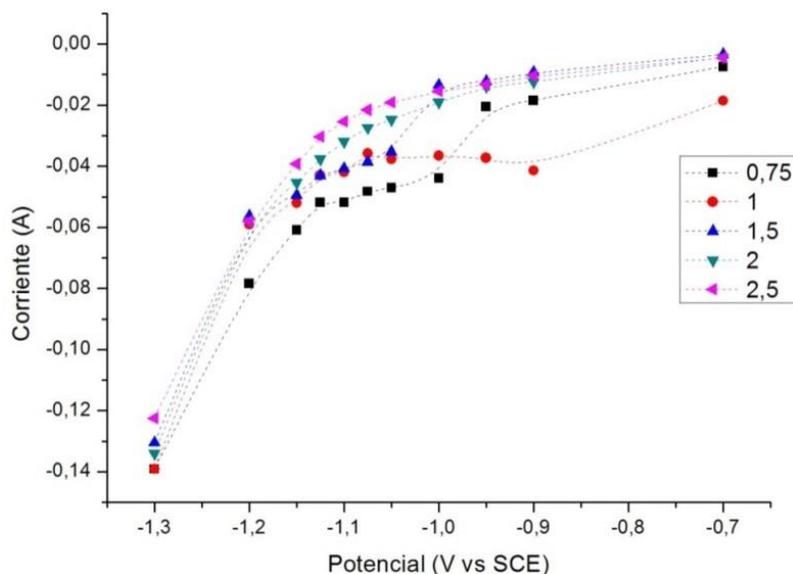
Caudal		Corriente límite [A]	Km [m/s]
[m <sup>3</sup> /s]	[L/min]		
1,67E-05	1	-0,034	0,50E-06
2,50E-05	1,5	-0,038	0,56E-06
3,33E-05	2	-0,041	0,61E-06
4,17E-05	2,5	-0,042	0,62E-06

En estudios sobre reactores de cilindro rotatorios diseñados por Walsh y Gabe [84, 85] se muestra que valores del  $K_m$  del orden de  $1 \times 10^{-6}$  m/s son muy bajos y estos reactores no permiten la recuperación eficiente de metales pesados, cuando estos se

encuentran en bajas concentraciones en el catolito. De esta manera, queda evidenciada la importancia de las simulaciones CFD para evitar realizar experimentos y montajes de reactores que puedan poseer hidrodinámicas inadecuadas. En este caso, como se mencionó anteriormente, no se pudo realizar dicha simulación, pero se tenía la expectativa de obtener un buen coeficiente de transferencia de masa con el arreglo de mallas coaxiales de acero inoxidable.

Debido al bajo coeficiente de transporte de materia, no se procedió con la caracterización del compartimento catódico, sin embargo para culminar todas las actividades del proyecto, se obtuvo la curva de corriente muestreada vs potencial a partir de los cronoamperogramas obtenidos con la solución modelo de 0,02M NaCN (520ppm CN) y 1mM HgCl<sub>2</sub> (206ppm Hg(II)) en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11. Las curvas de corriente muestreada (Figura 45) permitieron obtener la corriente necesaria en el cátodo, y por lo tanto, encontrar la relación de área entre el ánodo y el cátodo, la cual garantiza la generación de las reacciones en ambos compartimentos.

Figura 45. Curvas de corriente muestreada (t = 500 ms) vs Potencial catódico en macroelectrólisis, solución 0,02M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11.



En la Figura 45 se observa que al aumentar el caudal, la corriente generada es menor, es decir que caudales muy grandes pueden perjudican la reacción, posiblemente desplazando el potencial de reducción hacia potenciales más negativos.

Teniendo en cuenta lo anterior, se seleccionó 0,75 L/min como caudal adecuado para el compartimento catódico, pues dicho valor es el que produce la mayor corriente.

### 5.5.3 Condiciones de operación del reactor fotoelectroquímico

En el compartimiento anódico, la corriente generada es proporcional al caudal,, mientras que en el compartimento catódico sucede lo contrario. Esto conlleva al problema de que al imponer diferentes caudales en cada compartimento, la membrana es sometida a una diferencia de fuerzas, lo cual lleva consigo el riesgo de rompimiento de la membrana. Por lo tanto se impuso un caudal similar en los dos compartimentos, 0,75 L/min en el catódico y 1 L/min en el anódico.

Teniendo en cuenta que la corriente  $I$  aplicada en el reactor debe ser la misma en cada electrodo, las densidades de corriente  $i$  se relacionan de la siguiente manera con el área.

$$I_{cat} [A] = I_{anod} [A] \quad (23)$$

$$i_{cat} A_{cat} = i_{anod} A_{anod} \quad (24)$$

Despejado las densidades de corriente, se obtiene la relación de área de los electrodos.

$$\frac{A_{cat}}{A_{anod}} = \frac{i_{anod} \left[ \frac{mA}{cm^2} \right]}{i_{cat} \left[ \frac{mA}{cm^2} \right]} = \frac{2.2}{0.072} = 30.6 \quad (25)$$

Esto significa que el cátodo debe tener 30.6 veces más área que el ánodo. Diferente a lo encontrado en microelectrólisis  $A_{cat}/A_{anod}=14$ . Esto se debe a que la corriente límite es proporcional al movimiento del fluido cerca a la superficie.

En la Tabla 8 se resume la densidad de corriente y caudal de trabajo para cada uno de los compartimientos.

Tabla 8. Caudales y densidad de corriente para cada uno de los compartimientos.

<b>Compartimiento</b>	<b>Caudal [L/min]</b>	<b>Densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>]</b>
<b>Anódico</b>	1	2.2
<b>Catódico</b>	0.75	0.072

Teniendo en cuenta que la relación de áreas entre cátodo y ánodo encontrada mediante las pruebas macroelectrolíticas corresponden al doble de la obtenida en estudios microelectrolíticos previos, para llevar a cabo el estudio de la evaluación de la eficiencia del reactor se requirió disminuir desde 100 hasta 45,7 cm<sup>2</sup> el área anódica, manteniendo constante el área catódica en 1400 cm<sup>2</sup>.

Esta relación de áreas y las demás condiciones de operación del reactor electroquímico asistido por luz se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de operación del reactor electroquímico asistido por luz.

Compartimento	Caudal [L/min]	Potencial [V vs SCE]	Densidad de corriente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Corriente aplicada [mA]	Área del electrodo [cm <sup>2</sup> ]
Anódico	1	+1.15	2.2	100	45.7
Catódico	0.75	-1.22	0.072	100	1400

## 5.6 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO EN LA REDUCCIÓN DE MERCURIO (II) Y OXIDACIÓN DEL CIANURO

Aplicando las condiciones obtenidas en la etapa anterior, se realizaron pruebas de degradación de cianuro y reducción de mercurio con iluminación y sin iluminación. Cada prueba tuvo una duración de 4 horas, durante las cuales fueron recirculados 5 L de solución: 2,5 L de catolito y la misma cantidad de anolito.

### 5.6.1 Análisis del rendimiento del reactor con soluciones sintéticas

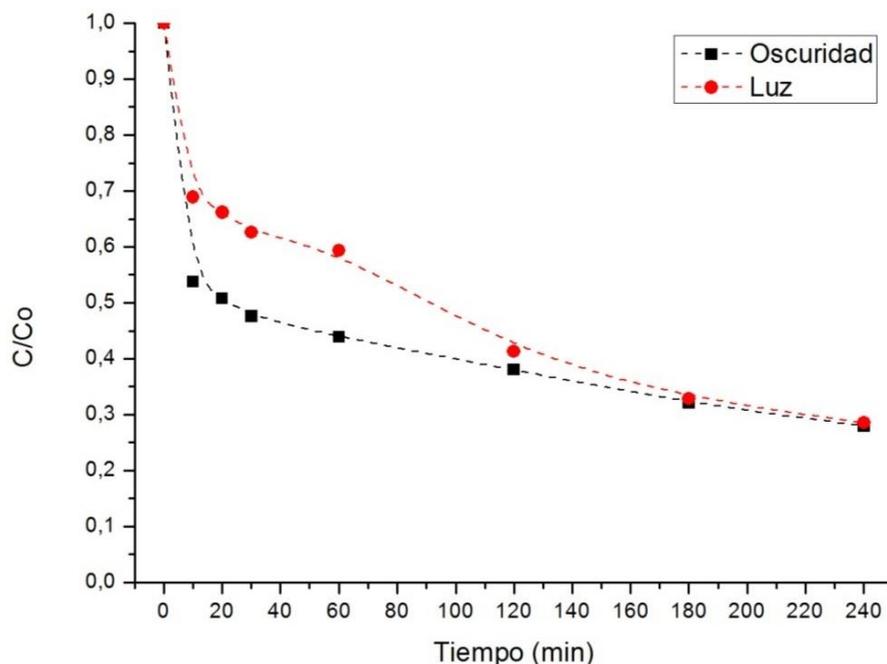
En esta etapa de investigación se trabajó con la solución modelo de 0,02M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11. Para favorecer las reacciones, se burbujeó nitrógeno en el compartimento catódico y aire en el compartimento anódico.

En la Figura 46 se comparan las curvas cinéticas de reducción de mercurio (II) en el compartimento catódico durante los ensayos con y sin iluminación del ánodo. Aunque hay menor reducción de mercurio al principio usando iluminación, al pasar las cuatro horas se observó que la cantidad reducida es la misma en ambas situaciones, es decir, no existe un efecto global al usar iluminación en el reactor. Se observa también que la cinética de la reacción es más rápida en los primeros 10 minutos, alcanzándose una reducción de mercurio del 31% y 46% con y sin iluminación del fotoánodo, respectivamente. Posteriormente la reacción se ralentiza de tal forma que

la remoción de mercurio al cabo de 4 horas fue de 72% en ambos casos, es decir, se logró remover 370 mg de mercurio (II).

Tal como se observa en la Figura 46 el efecto de la iluminación no fue importante durante los primeros 20 minutos. Entre los 20 y los 120 minutos la reducción de mercurio fue un poco mejor sin el uso de iluminación, sin embargo desde ahí hasta las cuatro horas no existe diferencia en la reducción de mercurio con o sin iluminación del fotoánodo. Para comparar este resultado y elaborar un mejor análisis global de la situación, a continuación se hace la comparación con la oxidación de cianuro y el efecto lumínico sobre esta degradación.

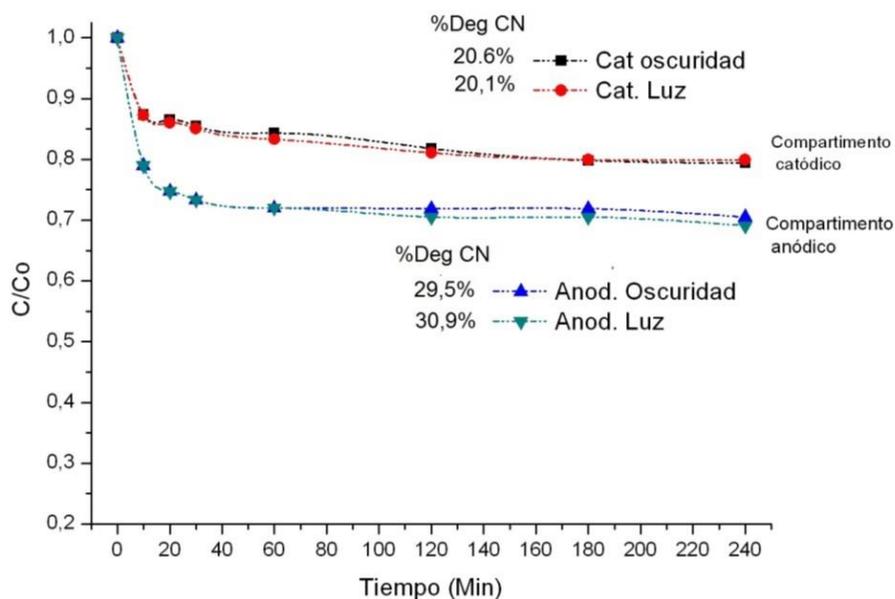
Figura 46. Curvas cinéticas de reducción de mercurio en el compartimento catódico. Solución 0,02M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11.



En la Figura 47 se presentan las curvas cinéticas de oxidación de cianuro libre en el reactor. Teniendo en cuenta que los aniones de cianuro pueden difundir a través de la membrana de separación de los dos compartimentos, se presentan las curvas de variación de cianuro, tanto en el compartimento anódico como en el catódico.

Al igual que para la reducción de mercurio (II), la cinética de oxidación de cianuro es rápida durante los primeros 10 minutos, a partir de dicho tiempo, la cinética se ralentiza notablemente, siendo despreciable, la cantidad de cianuro oxidado luego de los primeros 30 minutos.

Figura 47. Curvas cinéticas de oxidación de cianuro en los dos compartimentos del reactor, solución 0,02M NaCN y 1mM HgCl<sub>2</sub> en 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 11



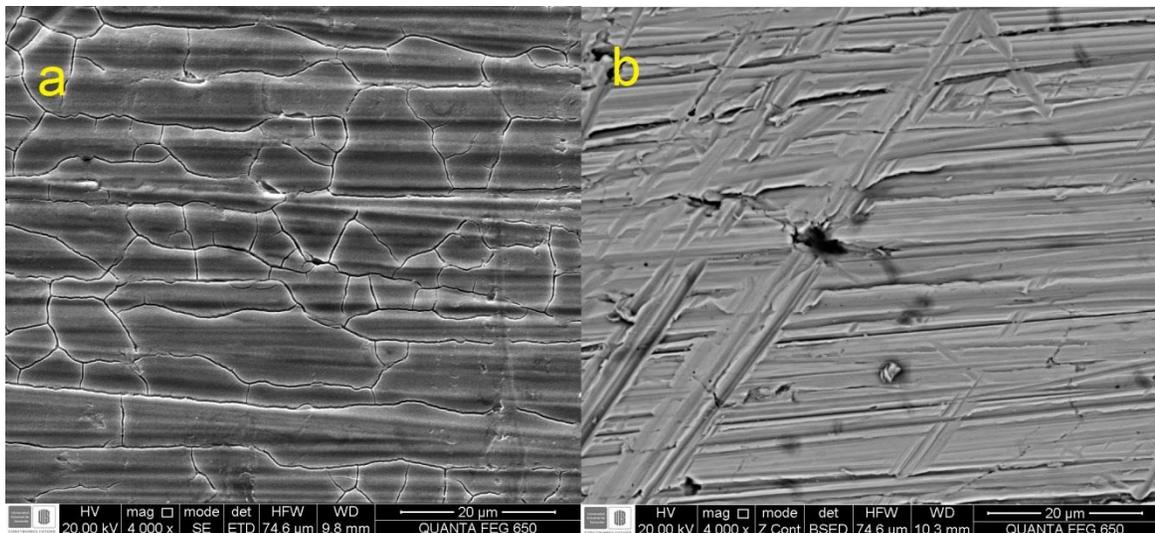
Por otro lado la Figura 47 evidencia la ineffectividad de la iluminación del fotoánodo, dado que las curvas cinéticas obtenidas con y sin iluminación, prácticamente se superponen. Asumiendo que la concentración de cianuro libre en el catolito es debida a la difusión del ion cianuro a través de la membrana, desde el compartimento catódico al anódico, se puede determinar que durante las cuatro horas de reacción se logran oxidar 650mg de CN<sup>-</sup>, lo cual corresponde al 25% del cianuro inicialmente contenido en el anolito.

Con el fin de determinar si hubo daño físico en el recubrimiento del fotocatalizador (TiO<sub>2</sub>-N) desarrollado sobre el ánodo y que pueda explicar la ineficiencia del proceso

fotocatalítico se decidió analizar la morfología de la película de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  antes y después de las pruebas electrolíticas de 4 horas.

En la Figura 48 se muestran las micrografías SEM obtenidas sobre el recubrimiento antes (a) y después (b) de la prueba electrolítica. Se evidencia que la superficie inicial está en buen estado; sin embargo, luego de los ensayos que tienen una duración de 4 horas, se observó que algunas partes del ánodo recubrimiento se había desprendido.

Figura 48. Micrografías SEM del recubrimiento de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  del ánodo. a) Antes y b) después de 4 horas de degradación de cianuro.

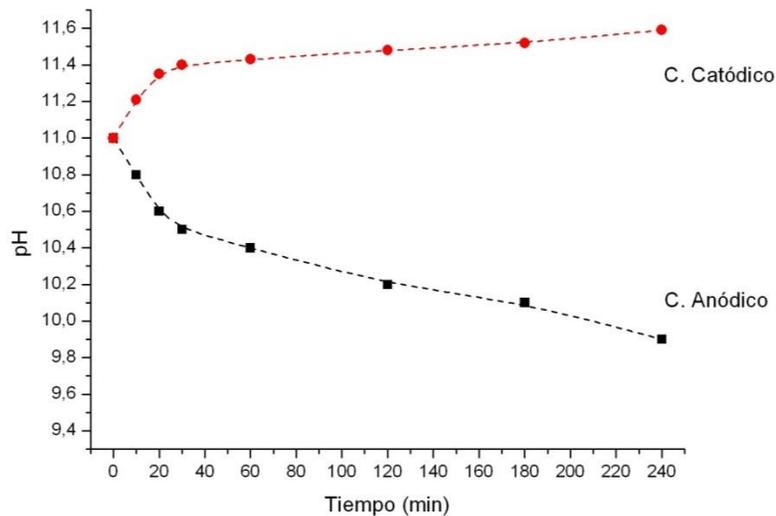


El método usado para recubrir los ánodos con  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fue “Dip coating”, el cual ha sido ampliamente usado en la Universidad Industrial de Santander sobre láminas planas de pequeñas áreas, [35, 76] e industrialmente sobre grandes áreas en otros países como Argentina y España. [66] Sin embargo, los resultados anteriores ponen de manifiesto que se debe mejorar el procedimiento utilizado para la conformación de los recubrimientos, de tal manera que se aumente la adherencia de los mismos al sustrato metálico. Tal problema no se había presentado en los trabajos previos, sobre el tema, en el grupo de investigación GIMBA, dado que las pruebas en tales trabajos

fueron a nivel de microelectrólisis, en los cuales las fuerzas convectivas del fluido eran muy pequeñas y no afectaban la integridad de los recubrimientos. Entre las variables que se deben estudiar para mejorar la adherencia de las películas cabe señalar la temperatura y tiempo de sinterización, la viscosidad del sol precursor, la rugosidad del sustrato y la velocidad de inmersión extracción del sustrato en el sol.

Continuando nuevamente con el análisis del rendimiento del reactor con soluciones sintéticas, se debe observar la variación temporal del pH. Esto último es importante puesto que se debe impedir la formación de gases tóxicos, tal como el HCN, el cual se forma a  $\text{pH} < 9$ . [20] En la Figura 49 se muestra la variación de pH en cada uno de los compartimientos, estos valores fueron seguros para la experimentación, pues el valor más bajo fue de 9,9.

Figura 49. Variación de pH en el catolito y anolito en función del tiempo para la solución sintética en el ensayo fotoelectrolítico.



Estas variaciones de pH se generan porque el agua reacciona por el potencial aplicado, generando iones hidronio en el compartimento anódico e iones hidroxilo en el compartimento catódico. Finalmente en la Tabla 10 se resumen los resultados

obtenidos para la prueba de degradación usando iluminación. Se observa que el rendimiento global de cada una de las reacciones anódica y catódica son 30 y 35.9% respectivamente.

Tabla 10. Rendimiento del reactor en la remoción de Hg (II) y oxidación de CN<sup>-</sup> para 5 Litros de solución sintética usando iluminación.

	Concentración [ppm]			Rendimiento (%)		
	Solución Inicial	Anolito final	Catolito final	Comp. Anódico	Comp. Catódico	Globa l
<b>CN<sup>-</sup></b>	520	359	367	31	29.0	30
<b>Hg(II)</b>	206	206	58.5	-	71.8	35.9

### 5.6.2 Evaluación del rendimiento del proceso con efluentes reales

En esta parte final de la investigación se evaluó el rendimiento del reactor con un efluente real de minería aurífera de una mina del municipio de Vetas, Santander. En la Tabla 11 se presentan los valores de concentración de metales y cianuro en el efluente.

Tabla 11. Concentración de metales y CN libre en el efluente real, [ppm] pH=12

CN libre	Hg	Zn	Fe	Ni	Cu	Au	Ag
<b>3124</b>	19	209.3	75.6	17.0	3.5	0.8	0.5

En la Figura 50 se aprecian las curvas cinéticas obtenidas para la degradación de cianuro en ambos compartimentos y la reducción de mercurio en el catolito.

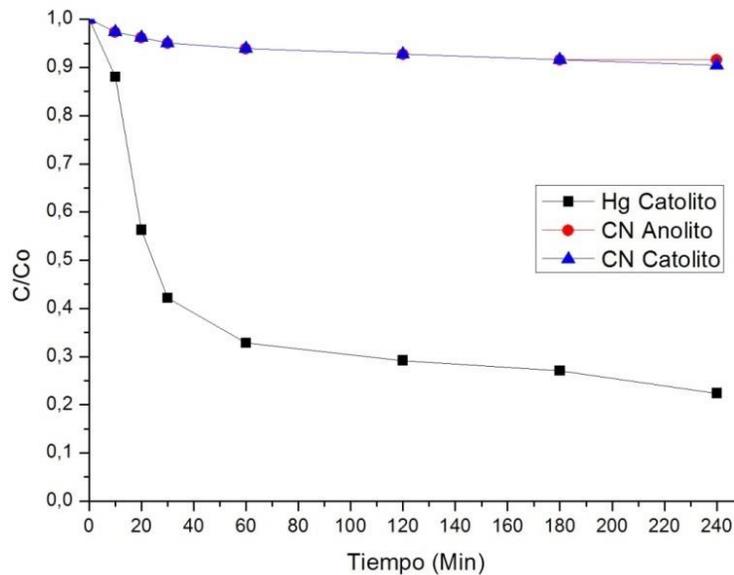
Teniendo en cuenta que las concentraciones de cianuro y mercurio en la solución sintética son distintas a la solución real y que además, esta última contiene otros

iones disueltos, era de esperarse que los potenciales obtenidos en el cátodo y en el ánodo fuesen diferentes al implementar las densidades de corriente obtenidas en los estudios electroquímicos, esto se resume en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de operación usando la solución real.

Compartimento	Caudal [L/min]	Potencial [V vs SCE]	Corriente aplicada [mA]	Área del electrodo [cm <sup>2</sup> ]
Anódico	1	+1.83	100	45.7
Catódico	0.75	-0,37	100	1400

Figura 50. Curvas cinéticas de oxidación de cianuro y reducción de mercurio en el reactor electroquímico asistido por luz, para una solución real.

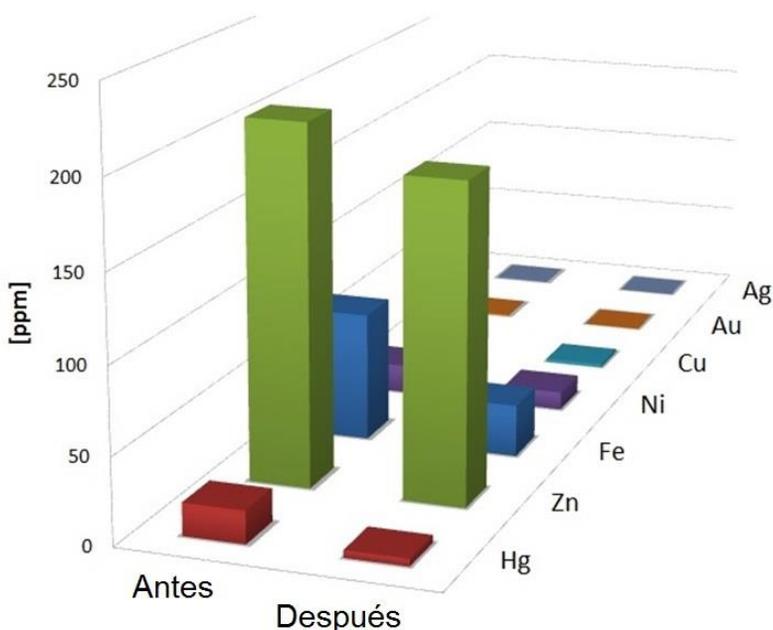


Como se observa en la Tabla 12, los potenciales de operación son distintos a los obtenidos para la solución sintética. No obstante se logró remover el 77,5% del mercurio presente en el catolito, el cual pasó de 19 ppm a 4.3ppm en cuatro horas, a pesar de la competencia de la reacción del mercurio con la reducción de los demás metales presentes en la solución (ver Tabla 13 y Figura 51).

Tabla 13. Concentración inicial y final [ppm] del efluente de minería y recuperación de metales del reactor luego de 4 horas de operación.

	CN	Hg	Zn	Fe	Ni	Cu	Au	Ag
<b>Inicial</b>	3124	19	209.3	75.6	17.0	3.5	0.8	0.5
<b>Final</b>	2853	4.3	184.4	30.5	10.8	1.7	0.2	0.1
<b>Remoción [%]</b>	8,6	77,5	11,9	60	36,4	51	75	80

Figura 51. Concentración inicial y final [ppm] del efluente de minería y recuperación de metales del reactor, antes y después de 4 horas



Para explicar lo sucedido se debe tener en cuenta dos variables; la primera es la conductividad del electrolito, la cual aumenta por la presencia de los iones del efluente de minería, esto disminuye la caída óhmica y el consumo energético. La segunda es el potencial de reducción del mercurio, el cual se encuentra termodinámicamente en primer lugar que los otros metales encontrados en el efluente de minería, a condiciones normales de concentración, temperatura y presión, [17] es

decir, primero se reduce el mercurio, luego inicia paralelamente la reducción de los iones de Zn y de Fe, los cuales se encontraban en mayor cantidad en el efluente minero, tal como se observa en la Figura 51.

## 6. CONCLUSIONES

El reactor electroquímico rediseñado para adaptarlo a la tecnología fotoelectroquímica tuvo una carcasa cilíndrica de vidrio Pyrex que permitió el paso de energía lumínica; además mediante dinámica de fluidos computacional (CFD), usando el Software COMSOL Multiphysics se obtuvo una geometría de ánodo viable para una buena hidrodinámica que permitió una mayor convección forzada cerca al electrodo, lo cual posibilita la buena transferencia de masa. No obstante la ausencia, complejidad y limitación de la simulación CFD, ocasionó una falencia en el diseño en el compartimiento catódico.

La caracterización hidrodinámica del reactor fotoelectroquímico mostró una correlación adimensional  $Sh=7.7Re^{0,32}Sc^{0,33}$  en el compartimiento anódico, la cual establece que el flujo es de naturaleza laminar y posibilita un futuro escalado del reactor. En el compartimiento catódico se genera un flujo turbulento causado por la pequeña área transversal y la caída de presión generada por las mallas concéntricas agrupadas en un espacio confinado.

El potencial catódico necesario para reducir el mercurio en la superficie de acero inoxidable AISI 304 usando la solución modelo fue de -1.20 V vs SCE y el potencial de oxidación del cianuro en la superficie del semiconductor de TiO<sub>2</sub>-N iluminado y usando la solución modelo fue +1.15 V vs SCE.

El coeficiente de transferencia de masa, determinado en cada uno de los compartimientos, demostró que en la interfase ánodo-anolito se presenta un mejor intercambio de reactivos y productos que en la interfase cátodo-catolito, lo cual conlleva a un mejor rendimiento de la reacción; sin embargo debido al desprendimiento de la película del semiconductor TiO<sub>2</sub>-N de la superficie del ánodo, no se obtuvieron los resultados esperados.

## 7. RECOMENDACIONES

Realizar simulaciones de fluidos computacionales con todas las variables del reactor, en donde se incluyan estudios de transporte de masa y distribución de corriente y potencial; además establecer estrategias sistémicas de mallado de la geometría del reactor, para hacer eficiente la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales correspondientes.

Se debe mejorar el procedimiento utilizado para la conformación de los recubrimientos, de tal manera que se obtengan películas homogéneas y con buena adhesión, posibilitando la generación de una fotocorriente en futuros reactores asistidos lumínicamente. Para ello se requiere hacer estudios del efecto en la adherencia del recubrimiento, de variables tales como temperatura y tiempo de sinterización, viscosidad del sol precursor, rugosidad del sustrato y la velocidad de inmersión extracción. Además se recomienda estudiar el comportamiento de recubrimiento de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sobre otros sustratos diferentes al acero inoxidable 304.

Realizar tomas de muestras en diferentes minas del país, con el objetivo de implementar diferentes tipos de soluciones modelo que se acerquen a la realidad industrial y a una posible solución de la problemática ambiental en cada región del país. Posteriormente realizar estudios termodinámicos y electroquímicos para determinar las condiciones energéticas necesarias para lograr la eficiente remoción de cianuro y mercurio

Si se pretende usar el reactor en futuras aplicaciones solares, se recomienda usar en todas las pruebas una fuente externa de luz. De esta manera se podrá mejorar, aún más, los diseños obtenidos mediante el uso de colectores solares.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Shafieea and E. Topal. (2010). "An Overview of Global Gold Market and Gold Price Forecasting," *Resources Policy*, vol. 35, no. 3, pp. 178-179.
- [2] Ministerio de Minas y Energía. (2002). «Sector Colombiano de la minería "realidad y perspectivas para su desarrollo,» MINENERGÍA, Bogotá.
- [3] Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, «Informe Anual de la Red de Monitoreo de la Calidad de Agua, (2013) » C.D.M.B, Bucaramanga.
- [4] N. Jaspón. (2010). «Plan de ordenamiento del recurso hídrico para la microcuenca del rio Vetas,,» CDMB, Bucaramanga.
- [5] Y. Arboleda. (2006). Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la Planta Bosconia, Bucaramanga: CDMB.
- [6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki y Y. Taga. (2001). «Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.,» vol. 293.
- [7] C. L. Mantell. (2003). Ingeniería Electroquímica, 4 Edición, Barcelona: Reverté,
- [8] M. I. Ismail. (1989). Electrochemical Reactors, Their science and technology, Part A, New York: ELSEVIER.
- [9] A. Stavart, C. Leroy y A. V. Verde. (1999). «Potencial Use of Carbon Felt in Gold Hidrometallurgy,» vol. 12, nº 5. Pp 32.

- [10] L. Jianming, D. B. Dreisinger y W. C. Cooper. (2002). «Copper Electrowinning from dilute Cyanide Solution in a Membrane Cell Using Graphite Cell,» *International journal of Energy*, vol. 6, nº 11.
- [11] Ü. Bakir, E. Toru y S. Kopa. (1999). «Removal of Cyanide by anodic Oxidation Wastewater Treatment,» *Water Research*, vol. 33, nº 8, p. 1851–1856.
- [12] L. A. D. Barbosa, L. G. S. Sobral y A. J. B. Dutra. (2001). «Gold Electrowinning from Diluted Cyanide liquours: Performance Evaluation of Diferent Reaction System,» vol. 14, nº 9.
- [13] L. Sobral, R. Dos Santos, M. Hempel y J. Thoming. (1996). «The Electroleaching of Residues Containig Mercury, part 1: Kinetics Aspects.,» *Clean Technology for the Mining Industry*, nº 131, pp. 175-188.
- [14] Y. Zhang, M. Merril y B. Logan. (2010). «The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells,» *International journal od Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2020-2028.
- [15] G. Torsi and G. Mamantov. (1971). *Journal Electroanalytal Chemistry*, nº 32, p. 465.
- [16] P. Kiekens, M. Bogaert y T. E. (1983). «Voltammetric Study of the Reduction of Hg(II) at a Rotating Ring-Disk Electrode,» *Mikrochimica Acta* , nº 3, pp. 29-40.
- [17] C. M. A. Brett y A. M. O. Brett. (1994). *ELECTROCHEMISTRY, Principles, Methods, and Applications*, Oxford: Oxford University Press.

- [18] P. Danwanichakul y D. Danwanichakul. (2009). «Mass Transfer Analysis of Mercury (II) Removal from Contaminated Water by Non-Porous Waste Tire Granules,» *European Journal of Scientific Research*, vol. 36, nº 3, pp. 363-375.
- [19] F. Calvo, A. Ballester, E. Otero y F. Gonzales. (1989). «Precipitación por Electrolisis de Mercurio a Partir de las Soluciones del Ión Tetrabromomercuriato,» *Real Academia de Las Ciencias Exactas, Física y Ciencias Naturales*, pp. 240-243.
- [20] M. E. Rodriguez. (1998). «Estudio Electroquímico del Proceso de Electrolixiviación para la Recuperación de Mercurio a Partir de Residuos Sólidos Mineros,» Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [21] J. Bustamante. (2012). «Estudio Electroquímico de la Reducción de Cianocomplejos de Mercurio en Acero Inoxidable y Grafito en Efluentes de la Minería Aurífera,» Tesis pregrado UIS, Bucaramanga.
- [22] N. Panqueba y A. Albarracín. (2013). «Contrucción y Operación de un Reactor Electroquímico para la Reducción de Mercurio y Oxidación de Cianuro,» Tesis pregrado UIS, Bucaramanga.
- [23] V. E. Reyes Cruz. (2002). «Recuperación Selectiva de Doré (Au-Ag) de Disoluciones Provenientes de Minerales usando un Reactor Electroquímico FM01LC,» UAM Ph.D Thesis, Iztapalapa, Ciudad de México.
- [24] V. Reyes Cruz, T. Oropeza y I. Gonzalez. (2012)« Electrorecovery of Au-Ag from cyanide leaching solution using a FM01-LC reactor with RVC electrode- the influence of the mass». *Electrochimica Acta*, vol 34, pp 123.

- [25] N. S. Bhadrinarayana, C. Ahmed Basha y N. Anantharaman. (2007) «Electrochemical Oxidation of Cyanide and Simultaneous Cathodic Removal of Cadmium Present in the Plating Rinse Water,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, nº 46, pp. 6417-6424.
- [26] S. Bard y N Frank. (1977). «Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders,» vol. 81, nº 15, 19
- [27] V. Augugliaro, J. Cáceres, E. García, M. López y S. Malato (1999) «Photocatalytic Oxidation of Cyanide in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions Irradiated by Sunlight in Mild and Strong Oxidant Conditions,» vol. 54.
- [28] H. POLLEMA, J. HENDRIX, J. NELSON, E. MILOSAVLJEVIC y L. SOLUJIC, (1992). «Photocatalytic Oxidation of Cyanide to Nitrate at TiO<sub>2</sub> Particles,» vol. 66, nº 2.
- [29] Nowakowska. (1999). «photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous solutions,» *Chemospher*, vol. Vol. 39, nº 1, pp. pp. 2249-225.
- [30] S. P. Hudson. (2000). «Photocatalytic Oxidation of Cyanide ions by Alkoxy-derived titanium oxide coatings,» vol. 109. Pp 134..
- [31] J. Aguado, M. López y J. Marugan. (2002). «Removal of Cyanides in Wastewater by Supported TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts,» *Catalysis*, nº 75, pp. 12-18.
- [32] P. Acevedo, J. A. Pedraza y J. E. Pedraza. (2008). «Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: An electrochemical approach,» *Catalysis Today*, nº 133, pp. 611-618.

- [33] L. B. Khalil, M. Rophael y W. Mourad. (2002). «The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 36, nº 36, pp. 125-130.
- [34] F. Walsh. (2000) Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica, Ed Club Universitario,, Alicante, España.: Club Universitario.
- [35] L. Alvarado y S. Torres. (2012). «Estudio Electroquímico de la Degradación de Cianuro con Luz Visible Utilizando Películas de Óxido de Titanio Dopado con Nitrogeno,» UIS, Bucaramanga.
- [36] K. Vinidgopal, Y. Kamat y V. Prashant. (1995). «Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films,» vol. Vol. 38, nº 401-410.
- [37] E. Afanador y N. A. (2010). «Evaluación del Proceso Fotoelectrolítico de Remoción de Hg(II) en Soluciones Cianuradas Utilizando Fotoánodos de TiO<sub>2</sub> Soportado en Acero Inoxidable AISI 304,» UIS, Bucaramanga. 2010.
- [38] M. Blesa, Eliminación de Contaminante por Fotocatálisis Heterogénea, Buenos Aires: CYTED, CNEA, 2001.
- [39] J. Blanco, Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua, Madrid: Ciemat, 2003.
- [40] D. Skoog, Fundamentos de Química analítica, 8 ed., Mexico D.F: Thomson, 1990.

- [41] B. J. R. A. y G. M., (2002). *Electroquímica Moderna Vol 2*, New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [42] G. Constantinos, V. Bebelis y S. Bebelis, (1997). «Electrocatalysis and electrochemical Reactors,» de *The CRC Handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, p. 60.
- [43] L. Zhigang, W. Feifei, L. Yansheng, X. Tianlong y Z. Shaomin, (2011). «Continuous electrochemical oxidation of methyl orange wastewater using a three-dimensional electrode reactor,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, pp. 70-73.
- [44] P. Bueno y R. Bertazzoli, (2005). «Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor,» *Chemosphere*, vol. 58, pp. 41-46.
- [45] K. Wook, E.-H. Lee, Y. Jun, M.-H. Lee y D.-W. Shin. (2003). «A study on characteristics of an electrolytic–photocatalytic reactor using an anode coated with TiO<sub>2</sub>,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 161, pp. 11-20.
- [46] M. Terumi, J. Guimar y R. Bertazzoli, (2008). «Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 236-241.
- [47] F. Goodridge y K. Scott, *Electrochemical Process engineering*, 1 ed., New York: Plenum Publishing Corporation, 1995.
- [48] A. y. Vante, *Electroquímica y electrocatalisis*, Buenos Aires: e-libro.net, 2003.

- [49] G. Carreño. (1196) Caracterización de una Celda Electroquímica de Flujo cruzado con Cátodo de Carbón Vítreo Reticulado en la Eliminación y Recuperación de Metales Pesado,
- [50] F. River y E. P. R. I. G. M. Cruz-Díaz, «Elementos de análisis de reactores electroquímicos para su diseño y caracterización,» México D.F, 2010.
- [51] A. Galia (2007). *Ind. Eng. Chem. Res.*, nº 46, p. 236.
- [52] P. Trinidad y W. Frank, (1996) «hydrodynamic behaviour of the fm01-lc reactor,» *Electrochimica Acta*, vol. 41, nº 4, pp. 493-502, 1996.
- [53] A. J. Frias Ferrer, «Optimización de la Hidrodinámica de reactores electroquímicos: Empleo de métodos experimentales y numéricos,» Universidad de Alicante, Alicante, 2004.
- [54] M. Cruz, F. Rivera, E. Rivero y I. González, (2012). «The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST),» *Electrochimica Acta* , nº 63, pp. 47-54.
- [55] P. Granados, F. Rivera y I. Gonzalez. (2009). «Modeling and Simulation of a Rotating Cylinder Electrode Reactor for Metal Recovering,» *ECS Transactions*, vol. 20, nº 1, pp. 73-81 .
- [56] G. Rodríguez y Á. Rodríguez «Implementación de un Reactor Electrolítico con Electrodo de Cilindro Rotatorio para la Remoción de Cobre en Medio Ácido,» UIS, Bucaramanga, 2010.

- [57] A. Alonso, G. Lapidus y I. Gonzalez, (2008). «Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE) 3,» *Hydrometallurgy* 92 (2008) 115– 12, nº 92, pp. 115-120.
- [58] F. Almazan, F. Caballero, P. Eligio, M. Cruz y I. Gonzalez, (2012)«Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen,» *Electrochimica Acta* , nº 77, pp. 262-271.
- [59] F. Rivera, I. Gonzales y J. Nava, (2012). «Copper removal from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor,» , *Environmental Technology*, vol. 8, nº 29, pp. 817-825, 817 – 825.
- [60] M. Trivizadakis y K. A. (2006). «A study of local liquid/solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow,» *Chemical Engineering Science*, nº 61, p. 7684 – 7696.
- [61] I. Oller, S. Malato y A. Sánchez-Pérez. (2011). «Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination— A review,» *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4141–4166, nº 409, pp. 4141-4166.
- [62] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover y T. Leal, Purificación de aguas por Fotocatálisis heterogénea, Almería: Instituto de estudios Almerienses, 2006.
- [63] G. Veréba, Z. Ambrus, Z. Papa, A. Kmetykó y A. Dombi, (2012). «Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium

dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 417, nº 29, pp. 26-36.

- [64] W. P., K. J., G. D. y S. K., (1994) «Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part I: Flat plate configuration,» *J. Solar Energy Eng.*, vol. 116, nº 1, pp. 2-7.
- [65] W. P., K. J., G. D. y S. K., (1994) «Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part II: Shallow pond configuration,» *J. Solar Energy Eng.*, vol. 116, nº 1, pp. 8-13.
- [66] J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sanchez y I. Cardona, (2001) «Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones, Capítulo 11,» de *Eliminación de Contaminantes por fotocatálisis Homogénea*, Madrid, CYTED, pp. 243-266.
- [67] J. Blanco Galvez, Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua, Madrid: Ciemat, 2003.
- [68] S. Bilmes, R. Candal, A. Arancibia, B. Loeb y J. Rodriguez, (2010). «Fotocatálisis Asistida por Potencial,» de *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Homogénea*, Madrid, CYTED, 2001, pp. 165-190.
- [69] G. López, A. Vargas, M. Gutiérrez, R. Ramírez y A. Durán, (2011). «Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>,» *Revista Internacional Cont. Amb.*, nº 27, pp. 75-84.
- [70] P. Christensen, T. Curtis, T. Egerton, S. Kosa y J. Tinlin, «Photoelectrocatalytic

and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide,» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 41, p. 371–386, 2003.

- [71] P. Fernandez, S. Malato y O. Enea, (1999). «Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water,» *Catalysis Today*, nº 54, pp. 329-339.
- [72] L. Guoting, Q. Jiuhui, Z. Xiwang y G. Jiantuan, (2006). «Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with b-PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub>,» *Water Research*, nº 40, pp. 213-220.
- [73] B. Bird, W. Stewart y E. Lightfoot, Fenomenos de transporte, Barcelona: REVERTÉ S.A, 1992.
- [74] L. Vazquez, A. Gallegos, F. Sierra, C. P. D. León y F. Walsh. (2010) «Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter press electrolyser by computational fluid dynamics modelling,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, nº 10, pp. 3446-3453.
- [75] C. E. L y R. M. L., «Obtención de fotoánodos de N-TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su uso en la reducción fotoelectrolítica de mercurio,» Proyecto de pregrado Ingeniería Metalúrgica Trabajo de grado Ingeniero Metalúrgic, Bucaramanga, 2012.
- [76] L. Á. Téllez y F. A. Díaz, «Síntesis de TiO<sub>2</sub> Dopado con Nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible,» Tesis pregrado, UIS, Bucaramanga, 2010.
- [77] S. García, «Estudio de la factibilidad de un proceso fotoelectroquímico para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en efluentes provenientes de la minería del oro,» UIS, Bucaramanga, Colombia, 2014.

- [78] I. Konstantin, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, New York: Kluwer Academy Publisher, 2002.
- [79] D. M. Blake y colaboradores, (2006) «Material Issues in solar detoxification of air and water,» *The Int. Society for Optical Engineering*, pp. 154-162, 1997.
- [80] S. M. Delgadillo y et al, (2012). «Performance evaluation of an electrochemical reactor used to reduce Cr(VI) from aqueous media applying CFD simulations,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 34, pp. 120-124.
- [81] S. Martínez-Delgadillo y col. (2010). «Residence time distribution and back-mixing in a tubular electrochemical reactor operated with different inlet flow velocities, to remove Cr(VI) from wastewater,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 165 , p. 776–783.
- [82] Á. Ferrández, *Una Visión Intuitiva de la Geometría Diferencial*, 1 ed., Murcia: Universidad de Murcia, 2010.
- [83] GSI, 10 2013. [En línea]. Available: <http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/149.html>.
- [84] W. Frank, «The Role of the Rotating Cylinder Electrode Reactor in Metal Ion Removal, Cap 4,» de *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, Lancaster , Genders and Weinberg, Electrosynthesis Company, 1992.
- [85] D. Gabe y F. Walsh, «The Rotating Cylinder Electrode Reactor,» *Journal of Electrochemistry Appl.*, nº 3, 1983.

- [86] M. E. R. Cepeda, «Estudio Electroquímico del proceso de electrolixiviación para la recuperación de mercurio a partir de residuos sólidos mineros,» Tesis Maestría en Ingeniería Metalúrgica, UIS, Bucaramanga, 2002.
- [87] G. Ardila y M. Rodriguez, «Construcción y operación de una celda electrolítica tipo MINTEK, a nivel de laboratorio para recuperación de oro a partir de soluciones aurocianuradas,» UIS, Bucaramanga, 1998.
- [88] L. G. Sobral, R. Santos y L. Barbosa, (2000) «Electrolytic Treatment of Mercury-loaded Activated Carbon form a Gas Cleaning System,» *The science of the total environment*, pp. 195-201.
- [89] A. Donald, Ciencia e Ingeniería de los materiales, 3 Ed, México D.F: Thomson International, 1998.
- [90] B. Brener, Electrodeposition of Alloys, Volume I, Principles and Practice, New York: Academic Press, 1963.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Stavart, C. Leroy y A. V. Verde. (1999). «Potencial Use of Carbon Felt in Gold Hydrometallurgy,» vol. 12, nº 5. Pp 32.
- C. L. Mantell. (2003). Ingeniería Electroquímica, 4 Edición,,: Reverté, Barcelona.
- D. Gabe y F. Walsh, «The Rotating Cylinder Electrode Reactor,» *Journal of Electrochemistry Appl.*, nº 3, 1983.
- D. M. Blake y colaboradores, (2006) «Material Issues in solar detoxification of air and water,» *The Int. Society for Optical Engineering*, pp. 154-162, 1997.
- D. Skoog, (1990) Fundamentos de Química analítica, 8 ed., Mexico D.F: Thomson.
- F. Almazan, F. Caballero, P. Eligio, M. Cruz y I. Gonzalez, (2012)«Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen,» *Electrochimica Acta* , nº 77, pp. 262-271.
- F. Goodridge y K. SCott, Electrochemical Process engineering, 1 ed., New York: Plenum Publishing Corporation, 1995.
- F. Rivera, I. GonzaleZ y J. Nava, (2012). «Copper removal from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor,» , *Environmental Technology*, vol. 8, nº 29, pp. 817-825, 817 – 825.
- F. Walsh. (2000) Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica, Ed Club Universitario,, Alicante, España.: Club Universitario.
- G. Constantinos, V. Bebelis y S. Bebelis, (1997). «Electrocatalysis and electrochemical Reactors,» de *The CRC Handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, p. 60.
- G. Veréba, Z. Ambrusb, Z. Papa, A. Kmetykóa y A. Dombia, (2012). «Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 417, nº 29, pp. 26-36.
- G.López, A. Vargas, M. Gutiérrez, R. Ramírez y A. Durán, (2011). «Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>,» *Revista Internacional Cont. Amb.*, nº 27, pp. 75-84.

I. Oller, S. Malato y A. Sánchez-Pérez. (2011). «Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review,» *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4141–4166, nº 409, pp. 4141-4166.

J. Aguado, M. López y J. Marugan. (2002). «Removal of Cyanides in Wastewater by Supported TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts,» *Catalysis*, nº 75, pp. 12-18.

J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sanchez y I. Cardona, (2001) «Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones, Capítulo 11,» de *Eliminación de Contaminantes por fotocatálisis Homogenea*, Madrd, CYTED, pp. 243-266.

J. Bustamante. (2012). «Estudio Electroquímico de la Reducción de Cianocomplejos de Mercurio en Acero Inoxidable y Grafito en Efluentes de la Minería Aurífera,» Tesis pregrado UIS, Bucaramanga.

K. Vinidgopal, Y. Kamat y V. Prashant. (1995). «Electrochemically assisted photocatalysi using nanocrystalline semiconductor thin films,» vol. Vol. 38, nº 401-410.

K. Wook, E.-H. Lee, Y. Jun, M.-H. Lee y D.-W. Shin. (2003). «A study on characteristics of an electrolytic–photocatalytic reactor using an anode coated with TiO<sub>2</sub>,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 161, pp. 11-20.

L. A. D. Barbosa, L. G. S. Sobral y A. J. B. Dutra. (2001). «Gold Electrowinning from Diluted Cyanide liquours: Performance Evaluation of Diferent Reaction System,» vol. 14, nº 9.

L. Alvarado y S. Torres. (2012). «Estudio Electroquímico de la Degradación de Cianuro con Luz Visible Utilizando Películas de Óxido de Titanio Dopado con Nitrogeno,» UIS, Bucaramanga.

L. B. Khalil, M. Rophael y W. Mourad. (2002). «The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis,» *Applied Catalysis B: Environmental* , vol. 36, nº 36, pp. 125-130.

L. G. Sobral, R. Santos y L. Barbosa, (2000) «Electrolytic Treatment of Mercury-loaded Activated Carbon form a Gas Cleaning System,» *The science of the total environment*, pp. 195-201.

L. Guoting, Q. Jiuhui, Z. Xiwang y G. Jiantuan, (2006). «Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with b-PbO<sub>2</sub> electrodes modified by TiO<sub>2</sub>,» *Water Research*, nº 40, pp. 213-220.

- L. Jianming, D. B. Dreisinger y W. C. Cooper. (2002). «Copper Electrowinning from dilute Cyanide Solution in a Membrane Cell Using Graphite Cell,» *International Journal of Energy*, vol. 6, nº 11.
- L. Sobral, R. Dos Santos, M. Hempel y J. Thoming. (1996). «The Electroleaching of Residues Containig Mercury, part 1: Kinetics Aspects.,» *Clean Technology for the Mining Industry*, nº 131, pp. 175-188.
- L. Vazquez, A. Gallegos, F. Sierra, C. P. D. León y F. Walsh. (2010) «Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter press electrolyser by computational fluid dynamics modelling,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, nº 10, pp. 3446-3453.
- L. Zhigang, W. Feifei, L. Yansheng, X. Tianlong y Z. Shaomin, (2011). «Continuous electrochemical oxidation of methyl orange wastewater using a three-dimensional electrode reactor,» *Journal of Environmental Sciences* , vol. 23, pp. 70-73.
- M. Cruz, F. Rivera, E. Rivero y I. González, (2012). «The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST),» *Electrochimica Acta* , nº 63, pp. 47-54.
- M. I. Ismail. (1989). *Electrochemical Reactors, Their science and technology, Part A*, New York: ELSEVIER.
- M. Terumi, J. Guimar y R. Bertazzoli, (2008). «Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode,» *Chemical Engineering Journal* , vol. 136, pp. 236-241.
- M. Trivizadakiis y K. A. (2006). «Astudy of local liquid/solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow,» *Chemical Engineering Science*, nº 61, p. 7684 – 7696.
- Ministerio de Minas y Energía. (2002). «Sector Colombiano de la minería "realidad y perspectivas para su desarrollo,» MINENERGÍA, Bogotá.
- N. Jusbón. (2010). «Plan de ordenamiento del recurso hídrico para la microcuenca del rio Vetás,,» CDMB, Bucaramanga.
- N. Panqueba y A. Albarracín. (2013). «Contrucción y Operación de un Reactor Electroquímico para la Reducción de Mercurio y Oxidación de Cianuro,» Tesis pregrado UIS, Bucaramanga.
- N. S. Bhadrinarayana, C. Ahmed Basha y N. Anantharaman. (2007) «Electrochemical Oxidation of Cyanide and Simultaneous Cathodic Removal of Cadmium Present in the Plating Rinse Water,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, nº 46, pp. 6417-6424.

- Nowakowska. (1999). «photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous solutions,» *Chemospher*, vol. Vol. 39, nº 1, pp. pp. 2249-225.
- P. Acevedo, J. A. Pedraza y J. E. Pedraza. (2008). «Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: An electrochemical approach,» *Catalysis Today*, nº 133, pp. 611-618.
- P. Bueno y R. Bertazzoli, (2005). «Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor,» *Chemosphere*, vol. 58, pp. 41-46.
- P. Christensen, T. Curtis, T. Egerton, S. Kosa y J. Tinlin, (2003) «Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide,» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 41, p. 371–386.
- P. Danwanichakul y D. Danwanichakul. (2009). «Mass Transfer Analysis of Mercury (II) Removal from Contaminated Water by Non-Porous Waste Tire Granules,» *European Journal of Scientific Research*, vol. 36, nº 3, pp. 363-375.
- P. Fernandez, S. Malato y O. Enea, (1999). «Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water,» *Catalysis Today*, nº 54, pp. 329-339.
- P. Granados, F. Rivera y I. Gonzalez. (2009). «Modeling and Simulation of a Rotating Cylinder Electrode Reactor for Metal Recovering,» *ECS Transactions*, vol. 20, nº 1, pp. 73-81 .
- P. Kiekens, M. Bogaert y T. E. (1983). «Voltammetric Study of the Reduction of Hg(II) at a Rotating Ring-Disk Electrode,» *Mikrochimica Acta*, nº 3, pp. 29-40.
- P. Trinidad y W. Frank, (1996) «hydrodynamic behaviour of the fm01-lc reactor,» *Electrochimica Acta*, vol. 41, nº 4, pp. 493-502.
- S. Bard y N Frank. (1977). «Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders,» vol. 81, nº 15, 19
- S. Bilmes, R. Candal, A. Arancibia, B. Loeb y J. Rodriguez, (2010). «Fotocatálisis Asistida por Potencial,» de *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Homogénea*, Madrid, CYTED, 2001, pp. 165-190.
- S. M. Delgadillo y et\_al, (2012). «Performance evaluation of an electrochemical reactor used to reduce Cr(VI) from aqueous media applying CFD simulations,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 34, pp. 120-124.
- S. Martinez-Delgadillo y col. (2010). «Residence time distribution and back-mixing in a tubular electrochemical reactor operated with different inlet flow velocities, to

remove Cr(VI) from wastewater,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 165 , p. 776–783.

S. P. Hudson. (2000). «Photocatalytic Oxidation of Cyanide ions by Alkoxy-derived titanium oxide coatings,» vol. 109. Pp 134..

S. Shafieea and E. Topal. (2010). "An Overview of Global Gold Market and Gold Price Forecasting," *Resources Policy*, vol. 35, no. 3, pp. 178-179.

Ü. Bakir, E. Toru y S. Kopa. (1999). «Removal of Cyanide by anodic Oxidation Wastewater Treatment,» *Water Research*, vol. 33, nº 8, p. 1851–1856.

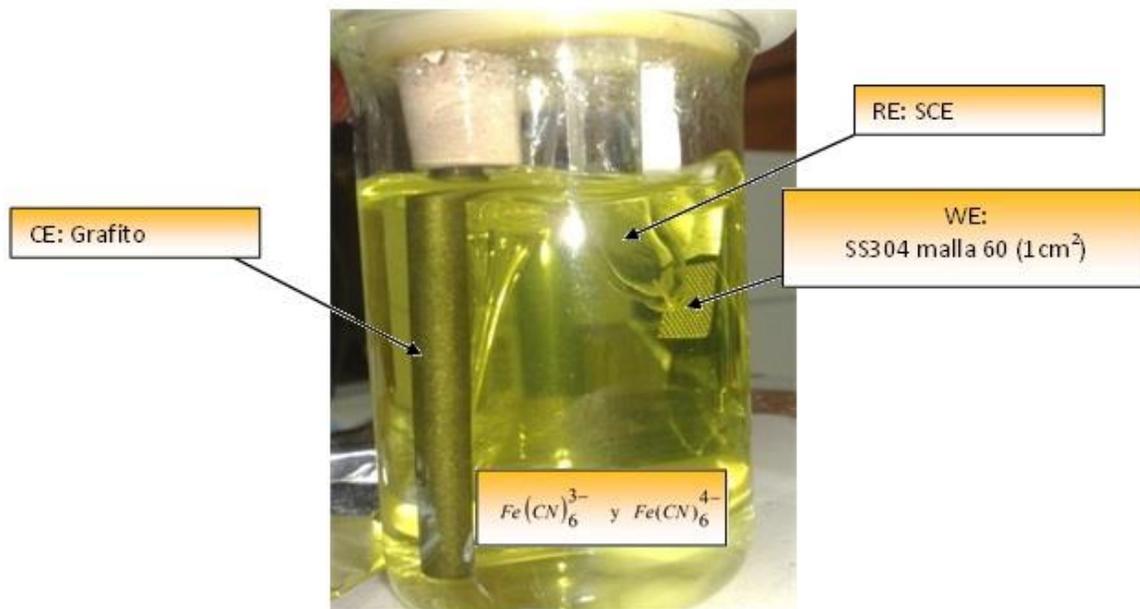
V. Reyes Cruz, T. Oropeza y I. Gonzalez. (2012)« Electrorecovery of Au-Ag from cyanide leaching solution using a FM01-LC reactor with RVC electrode- the influence of the mass». *Electrochimica Acta*, vol 34, pp 123.

Y. Arboleda. (2006). Experiencias en el control de cianuro y mercurio en la Planta Bosconia, Bucaramanga: CDMB.

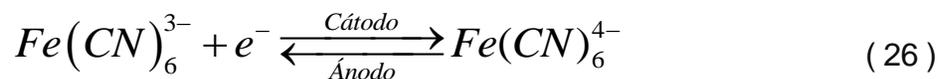
Y. Zhang, M. Merril y B. Logan. (2010). «The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells,» *International journal od Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2020-2028,.

## ANEXOS

**ANEXO A.** Montaje y procedimiento usado en la medición de áreas.



Para la medición de área electroactiva se tiene en cuenta la reacción:



Usando el montaje anterior, se realizan voltamperometrías cíclicas con diferentes velocidades de barrido, 30mV/s, 60mV/s, 90mV/s y 120 mV/s. Luego se elabora una gráfica de corriente máxima (pico) contra la raíz de la velocidad de barrido, valores que están relacionados por la ecuación 27, de la cual se despeja el área electroactiva.

$$I_p = \underbrace{0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D_i^{1/2} C_o}_{\text{valor de la pendiente}} v_{\text{barrido}}^{1/2} \quad (27)$$

$$I_p = m v_{\text{barrido}}^{1/2}$$

Donde n=1, es el número de electrones transferidos

D=  $2.66 \cdot 10^{-6}$  [cm<sup>2</sup>/s] coeficiente de difusión del Hexacianoferrato (III). [14]

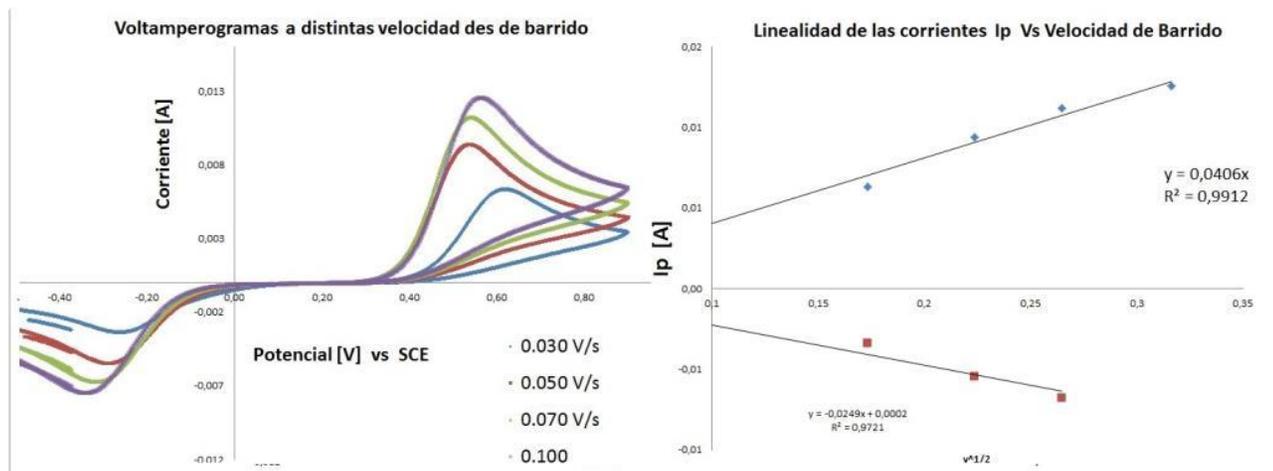
F= 96487 [C/mol]

T=303 [K]

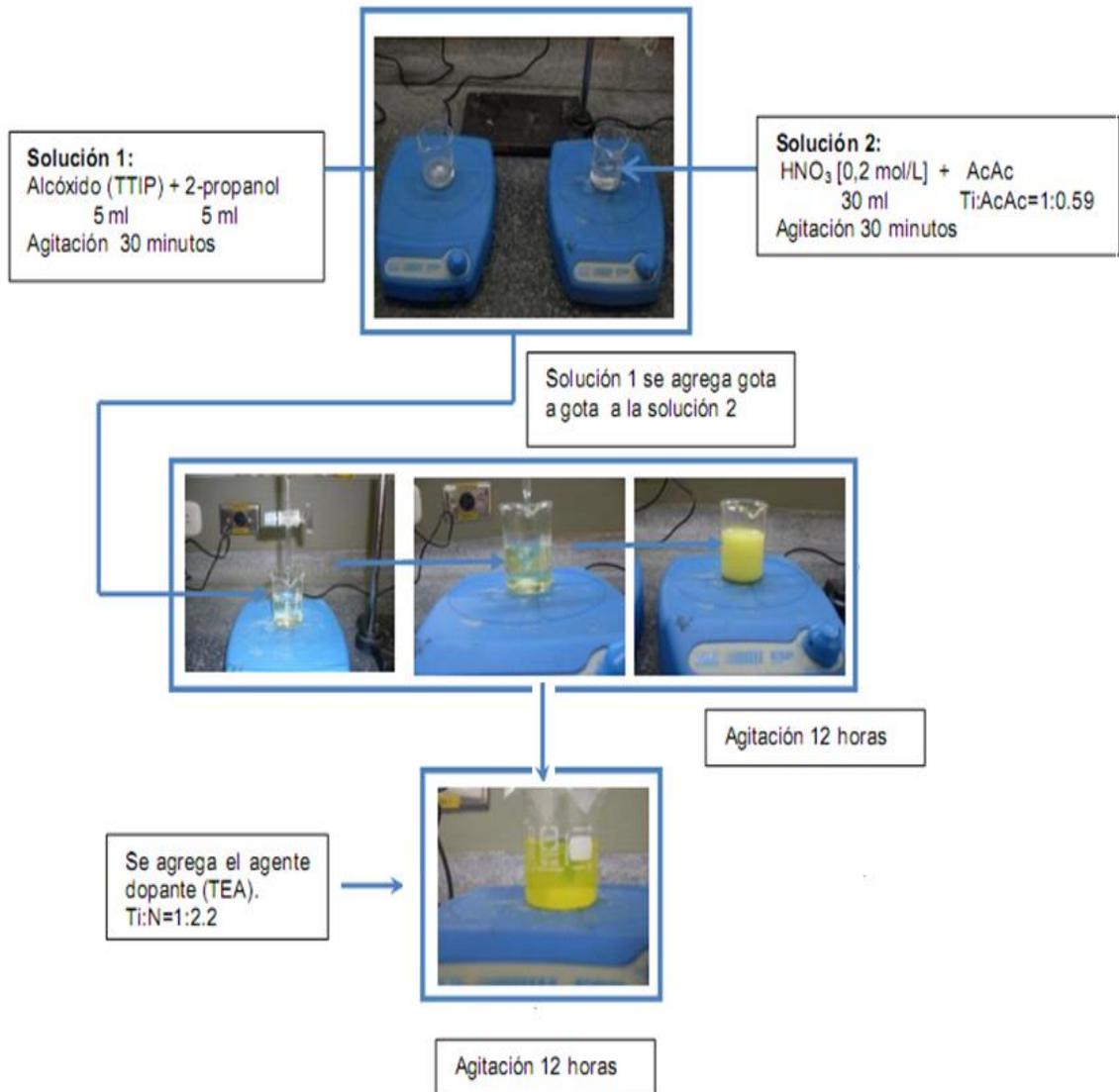
R= 8.314 [J/mol.K]

C<sub>o</sub>=0.005 [mol/L] ( $K_3Fe(CN)_6$ )

Figura 52. . (a) Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y (b) Determinación de la pendiente de la corriente pico vs la velocidad de barrido.

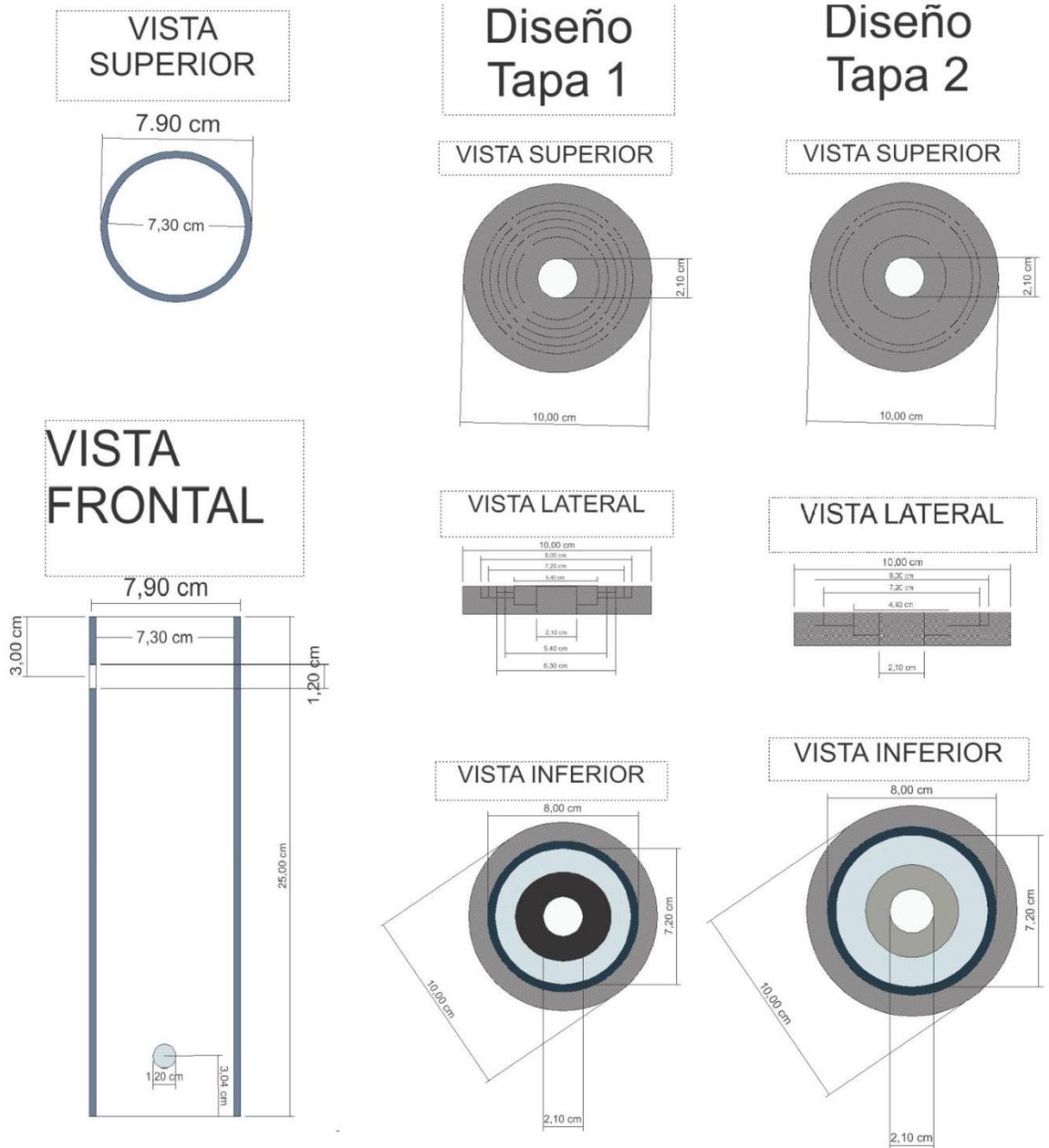


**ANEXO B.** Preparación del sol-gel usado en el recubrimiento del fotoánodo.



Fuente: Téllez y Díaz, 2010.

**ANEXO C. Medidas de la carcasa y de las tapas superior e inferior del reactor**



#### **ANEXO D. Propiedades del acero inoxidable aisi 304**

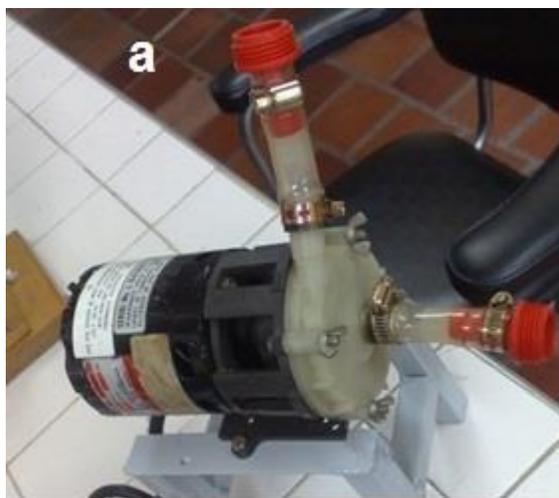
Es un acero inoxidable austenítico al Cr-Ni. Posee alta ductilidad. Es esencialmente no magnético, pero se vuelve ligeramente magnético cuando se trabaja en frío. Posee bajo contenido de carbono, por lo cual causa menos precipitación de carburos en la zona afectada por el calor durante la soldadura y tiene una menor susceptibilidad a la corrosión intergranular. Tiene una densidad de 8 g/cm<sup>3</sup> y una resistividad eléctrica es 0.000072 Ω-cm.

Tabla 14. Elementos constituyentes del AISI 304.

<b>Elementos constituyentes</b>	<b>Cantidad</b>
<b>Carbono, C</b>	<=0.080
<b>Cromo, Cr</b>	18 - 20
<b>Hierro, Fe</b>	66,35 - 74.0
<b>Manganeso, Mn</b>	<2.0
<b>Nickel, Ni</b>	8-10.5
<b>Fosforo, P</b>	<=0.045
<b>Silicio, Si</b>	<=1.0
<b>Azufre</b>	<=0.030

Fuente: <http://matweb.com>

**ANEXO E. Bomba, rotámetro y sistema de llenado y vaciado del reactor**

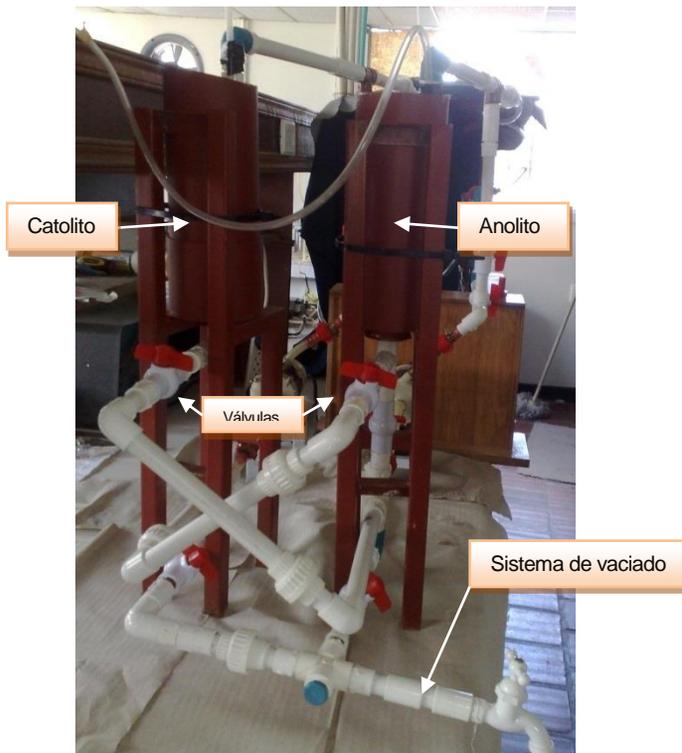


Bomba Cole Palmer, 110V, 60Hz.

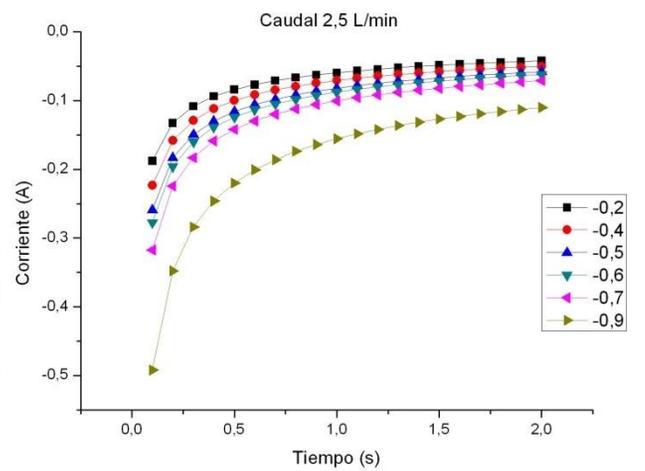
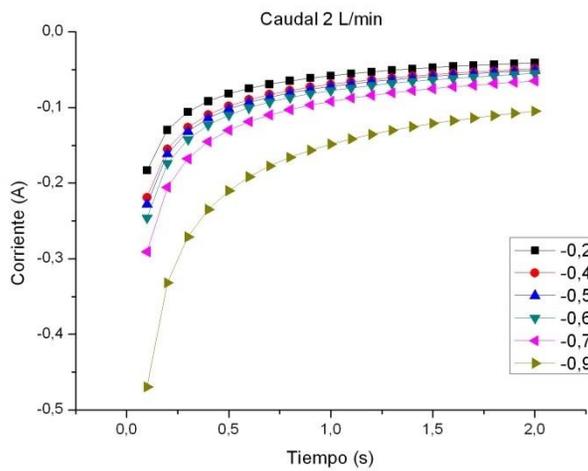
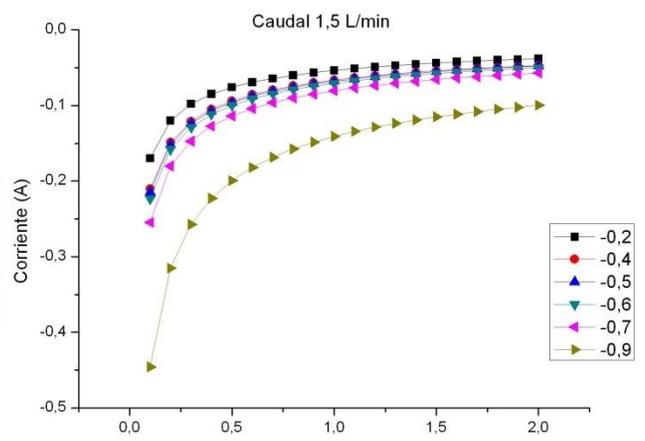
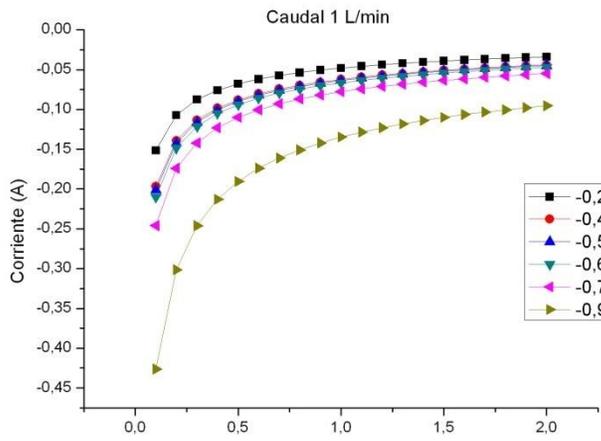


Rotámetro Hedland (2-10L/min)

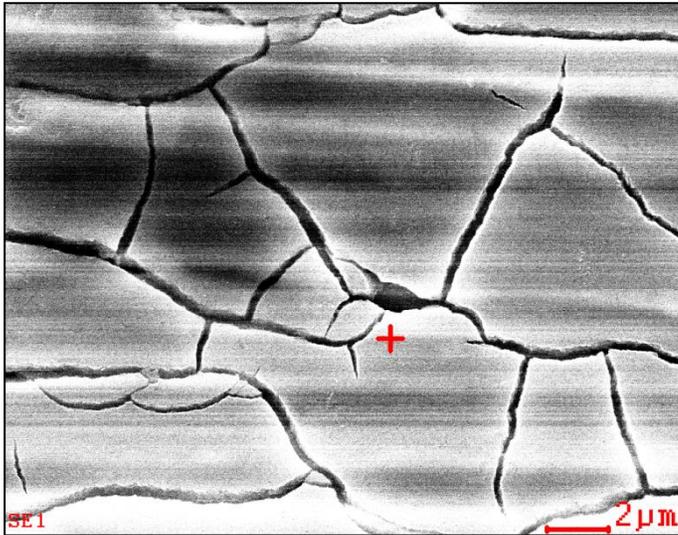
Sistema de recipientes, conexiones y demás.



**ANEXO F. Cronoamperogramas para determinar la voltamperometria de corriente muestreada en el cátodo.**



**ANEXO G. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el recubrimiento de TiO<sub>2</sub>-N**



<b>Element</b>	<b>Wt%</b>	<b>At%</b>
<b>CK</b>	07.39	20.97
<b>OK</b>	13.54	28.83
<b>SiK</b>	00.55	00.67
<b>SK</b>	00.22	00.24
<b>TiK</b>	10.56	07.51
<b>CrK</b>	13.71	08.98
<b>MnK</b>	01.15	00.71
<b>FeK</b>	47.54	28.99
<b>NiK</b>	05.32	03.09
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

