

**CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO
PARA LA REDUCCIÓN DE MERCURIO Y OXIDACIÓN DE CIANURO**

**ALBERT RENÉ ALBARRACÍN CANDELA
NEIL PANQUEVA MÉNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO
PARA LA REDUCCIÓN DE MERCURIO Y OXIDACIÓN DE CIANURO**

**ALBERT RENÉ ALBARRACÍN CANDELA
NEIL PANQUEVA MÉNDEZ**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de
INGENIERO METALÚRGICO**

**Directora
Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA
Codirector
Ing. JOSÉ DARÍO SANTOS AMADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2013**

Dedico este trabajo de manera especial a todas las personas que siempre creyeron en mi capacidad; es satisfactorio darse cuenta de la fuerza y la determinación que poseemos cuando queremos alcanzar lo anhelado.

A MI MADRE BLANCA, porque sin su apoyo incondicional no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Gracias por ser el pilar fundamental en mi formación y educación, y ante todo, gracias por el amor.

A mi abuela María Jaimes (QEPD), por sus enseñanzas y apoyo durante el tiempo que compartimos.

A mis hermanos Danny, Jhon Jairo y Samuel David; cuando nos esforzamos por nuestros sueños y metas podremos lograr grandes cosas.

A mi tía Geña por su apoyo durante el tiempo que estuve en la universidad

A Katherin, compañera incondicional, bella persona que demuestra la sencillez, gracias por el amor, el cariño y el apoyo factores fundamentales que me brindaron equilibrio.

Una de las grandes enseñanzas de esta carrera es saber que existen personas valiosas, compañeros y amigos; Neil, Jacobo, Harrison, Erika, Oscar, Luisa, Adriana, Leo Doncel y demás compañeros; valió la pena luchar juntos por una meta, si bien he de terminar esta etapa me queda la satisfacción de haber compartido con ustedes, les doy las gracias por el apoyo y el afecto.

Albert

*A mi Mamá, mi Papá, mis hermanos, Paola y mi familia y mis amigos,
quienes me brindaron todo su apoyo afecto y compañía, para culminar este
proceso de formación.*

*A todas las personas conocidas durante este tiempo, Albert, Jacobo, Silvia,
Floren, Erika, Harrison, Kusi, Orny, y los demás que me acompañaron que
hicieron más alegre mi paso por la Universidad.*

NEEL

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS por la financiación del presente Trabajo de Investigación, a través del proyecto titulado “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis” (Código Colciencias: 1102-521-28875, Código UIS: 9416).

A nuestra directora, la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por la oportunidad y colaboración en la realización de esta investigación.

Al Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, por su tiempo, dedicación y asesoría brindada, aportando su conocimiento científico en el área electroquímica.

A nuestro codirector, José Darío Santos Amado, por su ayuda durante la realización del presente proyecto.

Al Dr. Ignacio González y a su equipo de trabajo, por facilitarnos la membrana y por la ayuda prestada con las simulaciones en Comsol.

Al grupo de investigación GIMBA, por las instalaciones, equipos y materiales prestados para desarrollar el presente trabajo y sus integrantes por la ayuda prestada.

Al centro de materiales y nanociencias del parque tecnológico Guatiguará, por el préstamo del potencióstato Autolab 302N, para realizar las pruebas electroquímicas.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos la formación profesional con alta calidad humana y académica.

CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 19 |
| 2. OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 OBJETIVO GENERAL | 21 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 3. CONCEPTOS TEÓRICOS | 22 |
| 3.1 REACTORES ELECTROQUÍMICOS | 22 |
| 3.1.1 Tipos de reactores electroquímicos | 22 |
| 3.1.2 Geometría de los electrodos para reactores electroquímicos | 24 |
| 3.1.3 Separadores de zonas de reacción | 25 |
| 3.1.4 Hidrodinámica dentro de un reactor | 26 |
| 3.2 REACTORES PARA FOTOCATÁLISIS | 27 |
| 3.3 REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS | 29 |
| 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 30 |
| 4.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO Y ADAPTACIÓN AL PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO. | 31 |
| 4.1.1 Selección y adaptación del reactor electroquímico | 31 |
| 4.1.2. Estudio hidrodinámico del reactor | 31 |
| 4.2 FABRICACIÓN DE LAS PARTES Y MONTAJE DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO. | 31 |
| 4.2.1 Fabricación del recipiente. | 31 |
| 4.2.2 Preparación mecánica del cátodo y el sustrato del ánodo fotoactivo. | 31 |
| 4.2.3 Deposición del recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-N}$. | 31 |
| 4.2.4 Ensamble de las partes del reactor y puesta a punto | 32 |
| 4.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL REACTOR. | 32 |
| 4.3.1 Condiciones de operación en el compartimiento catódico | 32 |
| 4.3.2 Condiciones de operación en el compartimiento anódico | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO. | 33 |
| 4.4.1 Evaluación de la eficiencia del reactor con la Solución 1 | 34 |
| 4.4.2 Evaluación de la eficiencia del reactor con la solución 2 y la solución real | 34 |
| 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 35 |
| 5.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO Y ADAPTACIÓN AL PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO | 35 |
| 5.1.1 Selección del diseño para su adaptación. | 35 |
| 5.1.2 Adaptación al proceso fotoelectroquímico y parámetros del reactor | 37 |
| 5.1.3 Estudio hidrodinámico del reactor. | 41 |
| 5.2 FABRICACIÓN DE LAS PARTES Y MONTAJE DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO. | 47 |
| 5.2.1 Fabricación del recipiente | 47 |
| 5.2.2 Preparación mecánica del cátodo y del sustrato del ánodo fotoactivo. | 47 |
| 5.2.3 Deposición del recubrimiento de TiO ₂ -N. | 48 |
| 5.2.4 Ensamble del reactor | 49 |
| 5.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN EL REACTOR | 50 |
| 5.3.1 Condiciones de operación en el compartimiento catódico. | 51 |
| 5.3.2 Condiciones de operación en el compartimiento anódico. | 54 |
| 5.4. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO. | 58 |
| 5.4.1. Fotelectrólisis de la solución 1 | 59 |
| 5.4.2. Fotelectrólisis de la solución sintética 2 y del vertido minero real | 63 |
| 6. CONCLUSIONES | 67 |
| 7. RECOMENDACIONES | 68 |
| BIBLIOGRAFÍA | 69 |
| ANEXOS | 74 |

LISTA DE TABLAS

| | | Pág. |
|----------------|--|------|
| Tabla 1 | Parámetros de entrada para las simulaciones en Comsol™. | 41 |
| Tabla 2 | Parámetros de operación para el reactor fotoelectroquímico construido. | 58 |
| Tabla 3 | Eficiencia del reactor para la remoción fotoelectrolítica de CN ⁻ y Hg(II). | 63 |
| Tabla 4 | Potenciales medidos al inicio y final de la prueba con la solución sintética 2. | 64 |
| Tabla 5 | Potenciales medidos al inicio y final de la prueba con la solución real. | 65 |
| Tabla 6 | Caracterización de la solución real antes y después de la prueba fotoelectrolítica. | 66 |

LISTA DE FIGURAS

| | | Pág. |
|------------------|--|-------------|
| Figura 1 | Figura 1 Esquema del reactor electroquímico de cilindro rotatorio, A) electrodo de cátodo rotatorio, B) ánodos, C) separador de zonas de reacción, W) velocidad angular, D) agitador mecánico. | 22 |
| Figura 2 | Figura 2. Esquemas de reactores electroquímicos según su modo de operación, A). Batch B). Continuo con tanque agitado C). Flujo pistón continuo. | 23 |
| Figura 3 | Clasificación de los electrodos en reactores electroquímicos, según su geometría. | 25 |
| Figura 4 | Diseño de un reactor fotocatalíticos para el tratamiento de contaminantes, geometría típica del reactor fotocatalítico tubular con CPC. | 28 |
| Figura 5 | Esquema de absorción de los fotones en el semiconductor. | 28 |
| Figura 6 | Reactor fotoelectroquímico con lámpara concéntrica. Disposición interna de los elementos del reactor. | 29 |
| Figura 7 | Metodología empleada para el desarrollo del proyecto. | 30 |
| Figura 8 | Esquema del reactor tipo filtro prensa FM-01. | 35 |
| Figura 9 | Esquema del reactor de cilindro rotatorio, RCE. | 36 |
| Figura 10 | Esquema del reactor de lecho fluidizado. | 37 |
| Figura 11 | Transmisión de la luz en diferentes materiales para reactores fotocatalíticos. | 38 |
| Figura 12 | Diseño seleccionado para el electrodo rotatorio. | 39 |
| Figura 13 | Diseño seleccionado para el sustrato del ánodo fotoactivo. | 40 |
| Figura 14 | Esquema de los compartimientos y del reactor para las simulaciones. | 42 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 15 | Distribución de velocidad del fluido en el compartimiento catódico del reactor: a) Corte transversal b) Corte longitudinal. | 43 |
| Figura 16 | Distribución de velocidad del anolito con entrada y salida perpendicular a la superficie y sobre el mismo lado del recipiente. | 44 |
| Figura 17 | Distribución de velocidad del fluido en el compartimiento anódico con entrada y salida perpendiculares a la superficie del recipiente y en lados opuestos. | 45 |
| Figura 18 | Distribución de velocidad del fluido a lo largo del compartimiento anódico con entrada tangencial a la superficie del recipiente. | 46 |
| Figura 19 | Diseño del recipiente seleccionado Izquierda: Medidas, Derecha: Esquema. | 47 |
| Figura 20 | Cátodo fabricado de acero inoxidable 304 | 48 |
| Figura 21 | Ánodos fotoactivos obtenidos | 49 |
| Figura 22 | Ensamble de las partes del recipiente. | 50 |
| Figura 23 | Voltamperogramas cíclicos sobre acero inoxidable 304, a diferentes potenciales de inversión, en una solución 0.02M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl ₂ (206 ppm) en 0.1M K ₂ SO ₄ a pH 11. | 52 |
| Figura 24 | Voltamperometría de corriente muestreada para el cátodo ($t=35$ ms) a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.02M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl ₂ (206 ppm) en 0.1M K ₂ SO ₄ a pH 11. | 54 |
| Figura 25 | Curvas cronoamperométricas para el ánodo en solución 0.02M KCN y 10^{-3} M HgCl ₂ en 0.1M K ₂ SO ₄ a pH 11, a) bajo iluminación, b) sin iluminación. | 55 |
| Figura 26 | Cronoamperogramas obtenidos al aplicar un pulso de potencial de 1.15 V vs SCE, para una película de TiO ₂ -N con diferentes áreas en contacto con una solución 0.02M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl ₂ (206 ppm) en 0.1M K ₂ SO ₄ a pH 11, bajo iluminación. a) Corriente b) Densidad de corriente. | 56 |
| Figura 27 | Reactor fotoelectroquímico construido, a) fotografía del reactor, | 59 |

| | | |
|------------------|--|----|
| | b) esquema de las partes del reactor | |
| Figura 28 | Curvas cinéticas para el proceso fotoelectroquímico de oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II) en el reactor construido (solución 1) | 60 |
| Figura 29 | Superficie del cátodo: a) antes, b) después, de la fotoelectrólisis de la solución 1. | 60 |
| Figura 30 | Potenciales registrados para los electrodos durante la fotoelectrólisis de la solución 1: a) Ánodo, b) Cátodo. | 61 |
| Figura 31 | Variación del pH para los dos compartimientos durante las remociones. | 62 |
| Figura 32 | Fotografía del cambio de la coloración de la solución real en el compartimiento anódico. | 66 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Anexo A Concentraciones típicas de cianuro y mercurio en la quebrada la baja, periodo de 2002-2010. | 74 |
| Anexo B Concentración de mercurio en vertidos mineros según CDMB periodo de (2000- 2008). | 74 |
| Anexo C Distribución de velocidad en el compartimiento anódico con entrada y salida tangenciales. | 75 |
| Anexo D Diseño para la tapa superior e inferior. | 76 |
| Anexo E Adecuación de la membrana de intercambio iónico. | 77 |
| Anexo F Montaje para las pruebas electroquímicas. | 78 |
| Anexo G Cronoamperogramas para las diferentes velocidades de agitación. | 80 |
| Anexo H Montaje experimental. | 81 |
| Anexo I Caracterización de los vertidos mineros provenientes de las minas de Santander y Sur de Bolívar. | 82 |

RESUMEN

TÍTULO: CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE UN REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO PARA LA REDUCCIÓN DE MERCURIO Y LA OXIDACIÓN DE CIANURO*

AUTORES: ALBARRACÍN CANDELA, Albert René, PANQUEVA MÉNDEZ, Neil**

PALABRAS CLAVE: Fotoelectroquímica, descontaminación de agua, RCE, CFD, reducción de mercurio, oxidación de cianuro.

DESCRIPCIÓN: El tratamiento de efluentes provenientes de actividades industriales como la minería aurífera es una de las preocupaciones relacionadas con el futuro de la humanidad, por esta razón, el objetivo de esta investigación fue construir y operar un reactor fotoelectroquímico para la oxidación de cianuro y reducción de mercurio en soluciones sintéticas y vertidos mineros.

Para cumplir con tal objetivo, se seleccionó un reactor electroquímico y se construyó adaptándolo a la tecnología fotoelectroquímica, mediante la selección de los materiales adecuados para este proceso. Se realizaron simulaciones computacionales de la hidrodinámica del fluido, con ayuda del software Comsol Multiphysics™. Una vez establecido el diseño del reactor, se fabricaron sus partes y se implementó una membrana de intercambio iónico. Posteriormente se realizó el estudio electroquímico de cada electrodo para determinar y validar las condiciones de operación adecuadas (potencial, densidad de corriente, relación de áreas e hidrodinámica) para remover cianuro y mercurio simultáneamente. Finalmente se evaluó la eficiencia de la remoción de cianuro y mercurio en el reactor.

El reactor seleccionado y construido fue el de electrodo rotatorio, RCE. Para su adaptación al proceso fotoelectroquímico la pared exterior consistió de un tubo de vidrio Pyrex™, con entrada tangencial del anolito; el ánodo fotoactivo fue una lámina de acero inoxidable AISI 304 recubierta con TiO₂-N. Mediante pruebas electroquímicas a nivel macroelectrolítico, se determinó que las condiciones adecuadas para la operación del reactor eran: Relación de áreas catódica/anódica 13,6, potenciales anódico y catódico 1,15 y -1,14 V vs SCE, respectivamente, y densidades de corriente en ánodo y cátodo 5,25 y 0,385 mA/cm², respectivamente. La eficiencia en la remoción de cianuro en el anolito fue 73%, mientras que la de mercurio en el catolito fue 97% y la eficiencia global del reactor fue del 42 y 54% para mercurio y cianuro respectivamente en 240 minutos de duración.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta.

Codirector: Ing. José Darío Santos Amado.

ABSTRACT

TÍTULO: CONSTRUCTION AND OPERATION OF A PHOTOELECTROCHEMICAL REACTOR FOR MERCURY REDUCTION AND CYANIDE OXIDATION*

AUTORS: ALBARRACÍN CANDELA, Albert René, PANQUEVA MÉNDEZ, Neil**

KEY WORDS: Photoelectrochemistry, water decontamination, RCE, mercury reduction, cyanide oxidation.

DESCRIPTION: Treatment of effluents from industrial activities such as gold mining is one of the concerns for the future of mankind. Therefore, the objective of this research was build and operates a photoelectrochemical reactor for the oxidation of cyanide and mercury reduction in synthetic solutions and mining discharges. To accomplish this goal, an electrochemical reactor was selected and then built, having selected the necessary materials for this process and adapting it to the photoelectrochemical technology. Computer simulations of fluid hydrodynamics were carried out in Comsol Multiphysics™ software.

Once established the reactor design, was manufactured each one of its parts and anionic exchange membrane was implemented. Subsequently, was made an electrochemical study on each electrode to determine and validate the appropriate operating conditions (potential, current density, area ratios and hydrodynamics) to remove cyanide and mercury simultaneously. Finally we evaluated the efficiency of removal of cyanide and mercury into the reactor.

The selected and built reactor was the known as “electrode rotating cylinder”. For their adaptation to the photo-electrochemical process, the outer wall was made with a Pyrex™ glass tube with anolyte tangential inlet, the photoactive anode was manufactured with a stainless steel sheet coated with TiO₂ AISI 304-N.

Using electrochemical tests in macro electrolytic levels, was determined the conditions for reactor operation as follows: Cathodic/ anodic area ratio 13.6, anodic and cathodic potentials of 1.15 and -1.14 V vs. SCE, respectively and current densities in the anode and cathode of 5.25 and 0.385 mA/cm², respectively. The removal efficiency of cyanide in the anode compartment was 73%, whereas the mercury in the cathode compartment was 97% and the overall efficiency of the reactor was 42 and 54% respectively for mercury cyanide in 240 minutes duration.

* Project of degree

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering and Material Science.

Director: Dra. Elcy María Córdoba Tuta

Co director: Ing. José Darío Santos Amado.

1. INTRODUCCIÓN

Indudablemente, una de las mayores preocupaciones relacionadas con el futuro de la humanidad es la escasez del agua, dado que tal situación está conllevando a problemas sociales de tipo sanitario, de conflicto armado y de extrema pobreza [4]. El problema de escasez del agua es acrecentado por la contaminación de los recursos hídricos existentes, conllevando a una grave problemática medio ambiental. Esta situación es causada por el hombre en diferentes sectores: doméstico e industrial, tales como, agropecuario, petroquímico, minería y otros, con el vertimiento de soluciones acuosas residuales, con alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Una de las industrias más contaminantes de los recursos hídricos es la minería aurífera, dado que en los procesos involucrados se usa mercurio y cianuro por factores tales como: bajo costo, facilidad de uso y su eficiencia para la extracción de los metales preciosos. Un ejemplo de la contaminación que ocasiona este sector productivo se tiene en Santander, específicamente en los municipios de Vetas y California, los cuales poseen grandes reservas auríferas, y la mayoría de su población subsiste de la minería, la cual se realiza a través de socavones de donde extraen el mineral del interior de la corteza terrestre, beneficiándolo a la orilla de las quebradas Volcán, Páez, Angostura y La baja. Los contaminantes presentes en estas quebradas, tales como cianuro y mercurio llegan hasta el río Suratá, el cual abastece al acueducto metropolitano de Bucaramanga [27].

En el anexo A se presentan algunos valores típicos del contenido de mercurio y cianuro en la quebrada la baja para el periodo comprendido entre los años 2002 y 2010 [6]. Se observa que en diversas ocasiones se han sobrepasado los límites máximos de mercurio y cianuro permitidos en estos recursos hídricos, 0,002 y 0,2 ppm respectivamente, según el decreto 1594 de 1984 que reglamenta el uso del agua y residuos líquidos [28].

No obstante, los valores de mercurio y cianuro presentes en los vertidos mineros son mucho mayores a los presentados en el anexo A, dado que tales contaminantes son diluidos por los caudales de los ríos y quebradas. Se pueden observar en el Anexo B las variaciones de las concentraciones de mercurio en los vertidos provenientes de la región minera de Santander [7], los cuales han llegado hasta valores de 560 ppm. Por su parte, la concentración de cianuro en tales vertidos está en el rango de 500 a 5000 ppm, siendo los valores promedios usados en el proceso de cianuración.

Se han implementado diferentes alternativas para tratar estos residuos tóxicos: precipitación química, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y biodegradación, pero presentan limitaciones tales como alto costo, alta duración y generación de nuevos contaminantes. Por tal razón existe la necesidad de desarrollar técnicas para el tratamiento de aguas contaminadas con cianuro y mercurio, que sean eficientes, económicas y amigables con el medio ambiente [33].

Una tecnología promisorio que está siendo usada para la descontaminación de residuos industriales es la fotocatalisis. Sin embargo, para la reducción de metales presenta un gran inconveniente, pues en este proceso la reducción de iones metálicos y la oxidación de las sustancias reducidas se llevan a cabo sobre la superficie del semiconductor, partículas sólidas móviles, disminuyendo el área de reacción y su eficiencia. Para resolver los inconvenientes anteriores, se ha combinado la electrolisis y la fotocatalisis en una nueva tecnología llamada fotoelectroquímica [17, 22], con la cual se logra la separación de las zonas de reacción y a su vez, se genera una fotocorriente que disminuye el consumo energético del proceso.

En el presente trabajo de investigación se adaptó, construyó y evaluó la eficiencia de un reactor fotoelectroquímico a nivel banco, en la remoción de cianuro y mercurio, encontrando las condiciones adecuadas de potencial, densidad de corriente e hidrodinámica [21,24], para su buen funcionamiento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Construir y evaluar la eficiencia de un reactor electroquímico asistido por luz para la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro presentes en soluciones sintéticas y vertidos mineros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

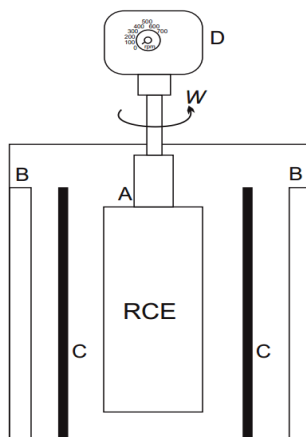
- Seleccionar un diseño de reactor electroquímico para su adaptación al proceso fotoelectroquímico de reducción de mercurio y oxidación de cianuro.
- Construir el reactor fotoelectroquímico, seleccionando y preparando cada uno de sus materiales según las condiciones de operación.
- Evaluar la eficiencia del reactor en la reducción de mercurio y degradación de cianuro presentes en soluciones sintéticas y efluentes provenientes de la minería aurífera.

3. CONCEPTOS TEÓRICOS

3.1 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

En estos reactores ocurren procesos de oxidación y de reducción por medio de un potencial eléctrico, mediante el paso de una corriente eléctrica a través de electrodos conductores, móviles o estáticos, denominados ánodo y cátodo en contacto con un electrolito conductor. En la figura 1, se observa un reactor de cátodo rotatorio empleado para la reducción de iones metálicos en soluciones residuales [1,12], en este reactor se consideran dos reacciones, una de oxidación en el ánodo y una de reducción en el cátodo [15]. Estos reactores son de tipo heterogéneos debido a que la reacción siempre ocurre en la interfase electrodo/electrolito.

Figura 1. Esquema del reactor electroquímico de cilindro rotatorio, A) electrodo de cátodo rotatorio, B) ánodos, C) separador de zonas de reacción, W) velocidad angular, D) agitador mecánico.

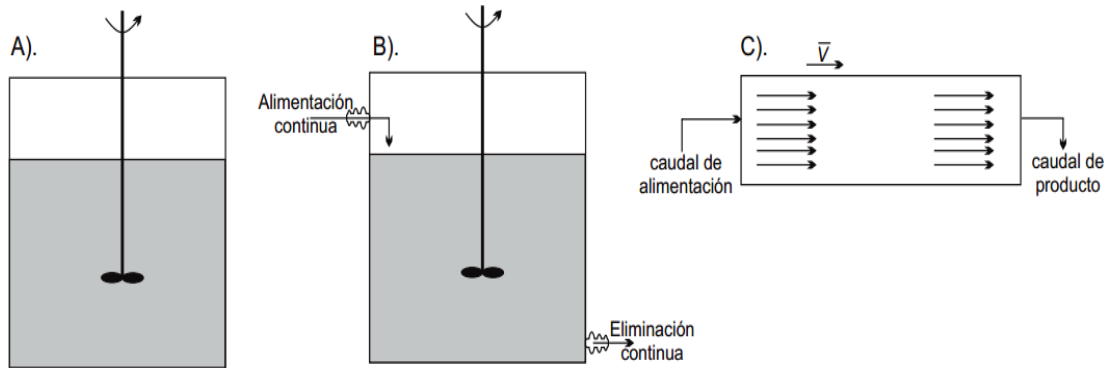


Fuente: Referencia [1]

3.1.1 Tipos de reactores electroquímicos

Dependiendo del modo de operación, estos reactores se clasifican en batch y continuo [15]. En la figura 2 se esquematizan tales tipos de reactores.

Figura 2. Esquemas de reactores electroquímicos según su modo de operación, A). Batch B). Continuo con tanque agitado C). Flujo pistón continuo.



Fuente: Referencia [15]

- Reactor tipo batch:** Este tipo de reactor se carga con reactivos y el electrolito se agita continuamente durante un periodo de tiempo en el cual tiene lugar la reacción. Luego el electrolito se descarga del reactor y el producto puede ser aislado, bien por tratamiento del electrolito o retirándolo del electrodo. Durante la operación, la concentración de reactivos y productos cambia progresivamente con el tiempo de una manera determinada por la cinética de la reacción, la geometría del electrodo, las condiciones de flujo y el volumen del electrolito [15].

Esta operación se usa cuando se determinan los parámetros de consumo mínimo de reactivos y se estudia la cinética del reactor. También es utilizado cuando no es conveniente el flujo del electrolito a causa de su toxicidad o el valor comercial que este tenga [15].

- Reactor de flujo pistón (RFP):** Este reactor opera con concentraciones en estado estacionario. El electrolito fluye a velocidad constante a través del reactor y el producto combinado con el reactivo no convertido sale continuamente. No hay mezcla del electrolito en la dirección del flujo entre la entrada y la salida. Las concentraciones de reactivo y producto son función de la distancia entre la entrada y salida y el tiempo de residencia es el mismo para todas las especies [15].

- **Reactor continuo de tanque agitado (RCTA):** Este tipo de reactor consiste en un flujo de electrolito continuo a través de un tanque con agitación perfecta. El reactivo se añade continuamente a la entrada y el producto (junto con el reactivo no convertido) se retira continuamente a la salida. Debido a la mezcla perfecta en el reactor, la concentración de las especies en la salida es idéntica a la de dentro del reactor. Por lo tanto, los cambios de concentración tienen lugar en realidad entre la corriente de entrada y el reactor. Las condiciones de electrolito perfectamente agitado dentro de un RCTA requieren un movimiento relativamente vigoroso entre el electrodo y el electrolito [15].

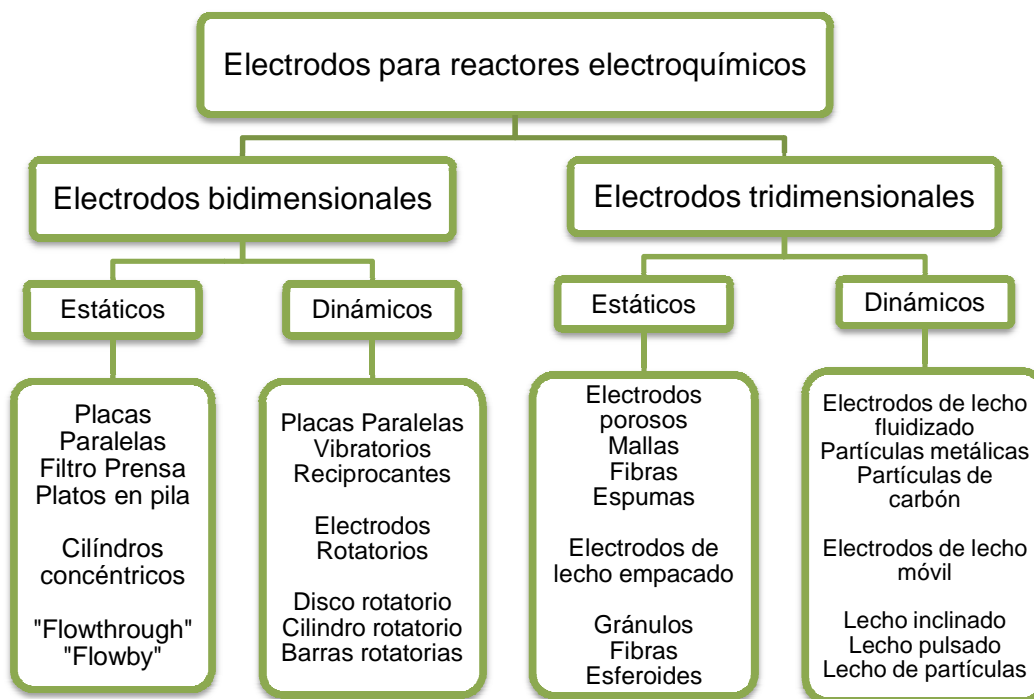
La aplicación de estos tipos de reactores (RCTA y RFP) tiene lugar en industrias en donde se requiere la formación de grandes cantidades de productos, por ejemplo petroquímica, galvanoplastia entre otra.

3.1.2 Geometría de los electrodos para reactores electroquímicos

Uno de los aspectos más importantes en un reactor electroquímico es la geometría de sus electrodos, los cuales se clasifican en bidimensionales y tridimensionales.

Los electrodos bidimensionales poseen un área superficial baja, ejemplos de ellos son: cilindros, placas o láminas que en la mayoría de los casos se emplean en procesos discontinuos o en aquellos procesos en los cuales la velocidad de flujo del electrolito es baja. Una de las excepciones del uso de los electrodos bidimensionales con altas velocidades de flujo son los electrodos de cilindro rotatorio, dado que se obtiene un movimiento de fluido alto en la superficie de este [10]. Por su parte los electrodos tridimensionales tienen una geometría variante, su principal objetivo es obtener una mayor área superficial debido a que la reacción es significativa en las 3 dimensiones y la velocidad de conversión aumenta con respecto a los bidimensionales [32]. En la figura 3 se presenta la clasificación de los electrodos, que pueden ser estáticos o dinámicos y se mencionan algunos ejemplos de ellos.

Figura 3. Clasificación de los electrodos en reactores electroquímicos, según su geometría.



Fuente: Referencia [26]

3.1.3 Separadores de zonas de reacción

Un separador debe ser incorporado sólo si es esencial. Además del incremento del costo y de la complejidad de la construcción de la celda, aumenta sustancialmente su resistencia, y por lo tanto el potencial requerido para una densidad de corriente dada [15].

El separador puede prevenir el contacto físico entre el ánodo y el cátodo si los electrodos están cerca uno del otro, además permite mantener condiciones diferentes en los compartimientos anódico y catódico.

Los tipos de separadores más comunes son:

- **Espaciadores porosos:** Son estructuras muy abiertas que proporcionan una barrera física entre electrodos. Ellos proporcionan soporte para electrodos frágiles y

poca o nula resistencia a la mezcla de anolito y catolito, y tienen un tamaño de poro entre 0.5 mm y 12 mm [15].

- **Separadores microporosos:** Permiten el paso tanto al disolvente como al soluto, así como a los iones transportados debido a la permeabilidad hidráulica. No obstante, existe resistencia tanto a la difusión como a la convección debido al tamaño de poro relativamente pequeño (0.1 a 50 μ m) [15].
- **Membranas de intercambio iónico:** Dividen la celda en dos compartimentos totalmente separados y funcionan como barreras a la convección y a la difusión, mientras que permiten la migración selectiva de iones. Estos materiales son diseñados químicamente con poros de tamaño molecular (en el rango de 10⁻⁹ a 10⁻⁸ m) [15].

La conveniencia y selección del separador debe evaluarse para cada aplicación en particular, teniendo en cuenta las necesidades específicas de las reacciones en cada electrodo [21, 24].

3.1.4 Hidrodinámica dentro de un reactor

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 [15].

Las condiciones de flujo de un electrolito, en una geometría de reactor dada, normalmente están caracterizadas por un grupo adimensional conocido como número 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 [18].

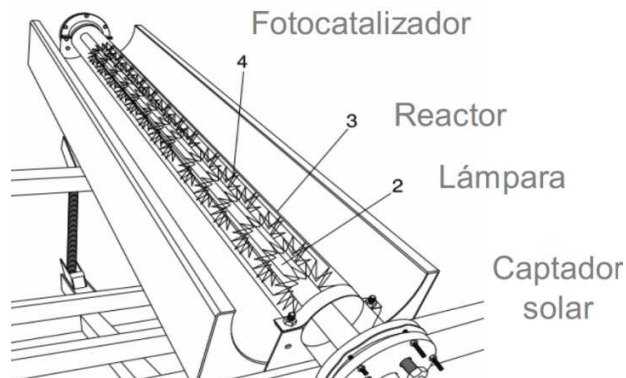
Considerando dos condiciones hidrodinámicas dentro de un reactor, Re_1 (menor) y Re_2 (mayor), a un potencial constante para las dos condiciones, un incremento en la velocidad del fluido (electrolito) ocasiona un aumento de la transferencia de masa hacia el electrodo, lo que produce un aumento en la velocidad de reacción. Sin embargo, existe un valor crítico para dicha velocidad, por encima de la 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 [14].

3.2 REACTORES PARA FOTOCATÁLISIS

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico dado que la necesidad de utilizar un catalizador particulado complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz para que ocurra el proceso fotocatalítico. Además hay que considerar los parámetros convencionales: distribución de flujo, transferencia de masa, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador [19].

En la figura 4 se muestra el montaje de un reactor fotocatalítico tipo tubular con colector de cilindro parabólico (CPC) en el cual se utiliza un semiconductor fotoactivo como catalizador. Estos reactores se basan en la fotocatalisis heterogénea, la cual es una tecnología de oxidación avanzada para el tratamiento de agua contaminada [19].

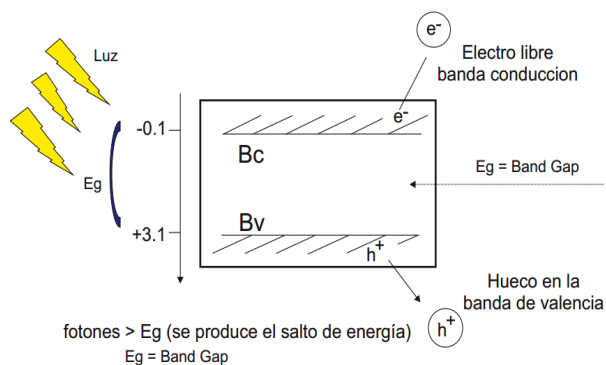
Figura 4. Diseño de un reactor fotocatalítico para el tratamiento de contaminantes, geometría típica del reactor fotocatalítico tubular con CPC



Fuente: Referencia [19].

Los reactores fotocatalíticos utilizan energía radiante en el campo de luz visible y UV, la cual se irradia sobre el catalizador. Tal fotocatalizador es un semiconductor (TiO_2) en forma particulada (con diámetros entre 50 y 100 nm). Al irradiar el semiconductor, se absorbe energía que excita los electrones de la banda de valencia, generándose un salto energético de éstos hacia la banda de conducción, sobrepasando la brecha de energía entre dichas bandas, formándose 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 apropien de este par, se recombinan en la superficie del catalizador [9,30]. En la figura 5 está representado esquemáticamente este fenómeno.

Figura 5. Esquema de absorción de los fotones en el semiconductor.



Fuente: Autores

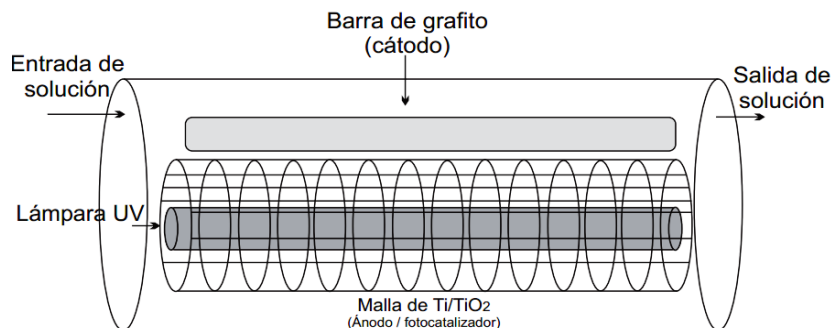
Una de las variables más importantes en los reactores fotocatalíticos es el material del cual está elaborado el recipiente del reactor, el cual debe permitir la transmisión de la luz (visible y/o UV). Entre las alternativas de materiales a usar se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), acrílico y varios tipos de vidrio. El cuarzo es también un material excelente, pero muy costoso, lo que en la práctica lo invalida [19].

3.3 REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Los reactores fotoelectroquímicos permiten combinar los avances de la fotocatalisis y la electrolisis. En este tipo de reactor, el sustrato conductor es recubierto con un material fotoactivo, como el TiO_2 , convirtiéndolo en un ánodo fotoactivo [22], ya que sobre la película semiconductora del ánodo se irradia la luz (UV y/o visible) y se genera una fotocorriente. Esto ayuda a disminuir el consumo de energía eléctrica impuesta por la fuente de poder, haciendo el proceso más económico [17, 31].

Estos reactores han sido poco usados para la descontaminación simultánea en ánodo y cátodo. En la figura 6 se muestra un reactor fotoelectroquímico diseñado para la oxidación de fenol y 4-clorofenol, en el cual el ánodo fotoactivo se irradia con UV y se utilizó como semiconductor TiO_2 , depositado por electroforesis [17].

Figura 6. Reactor fotoelectroquímico con lámpara concéntrica. Disposición interna de los elementos del reactor.

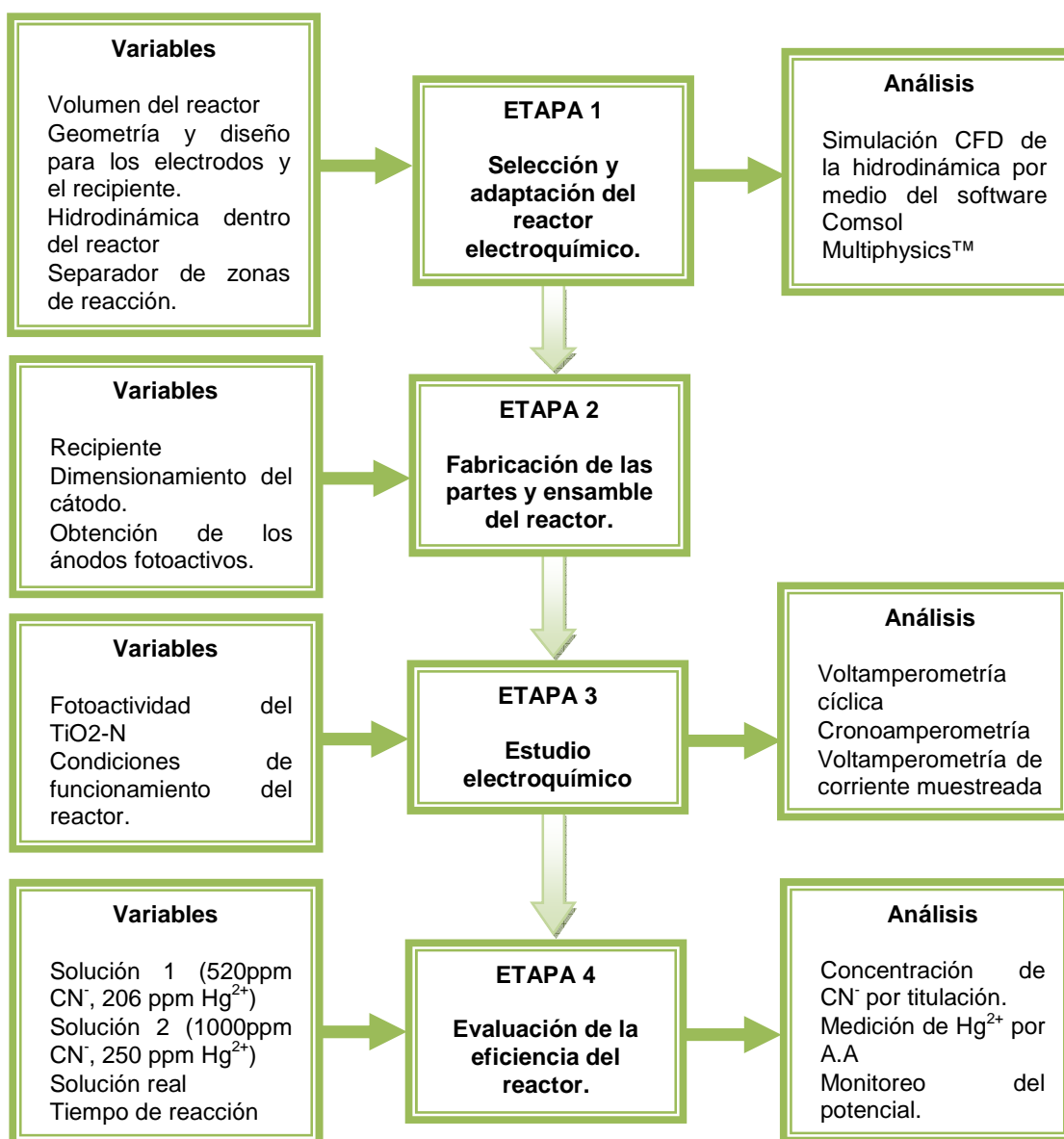


Fuente: Referencia [17]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido para el desarrollo de esta investigación se resume en la figura 7, se compone por 4 etapas principales, dentro de las cuales se estudiaron las diferentes variables del proceso.

Figura 7. Metodología empleada para el desarrollo del proyecto.



A continuación se detallan las actividades realizadas en las 4 etapas del proyecto.

4.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO Y ADAPTACIÓN AL PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO.

4.1.1 Selección y adaptación del reactor electroquímico

Tomando como base la bibliografía consultada, se seleccionó un diseño de reactor electroquímico fácilmente adaptable al proceso fotoelectroquímico, de tal manera que se pudiera irradiar con una fuente de iluminación externa. Se definió el volumen, material y geometría del recipiente, así como las características de cada una de sus partes: ánodo, cátodo y separador de las zonas de reacción.

4.1.2. Estudio hidrodinámico del reactor

Se realizaron simulaciones de fluidos computacionales (CFD) con el software Comsol Multiphysics™ con el fin de evaluar la distribución de velocidad del fluido en el reactor. A partir de tales simulaciones se estableció el diseño final del recipiente del reactor.

4.2 FABRICACIÓN DE LAS PARTES Y MONTAJE DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO.

4.2.1 Fabricación del recipiente.

Se construyó el recipiente con el material previamente seleccionado; además se diseñaron y fabricaron los soportes del separador de zonas de reacción.

4.2.2 Preparación mecánica del cátodo y el sustrato del ánodo fotoactivo.

Se dimensionó el cátodo y el sustrato metálico del ánodo fotoactivo, realizando una preparación mecánica (corte, desbaste y limpieza) a cada una de ellos.

4.2.3 Deposición del recubrimiento de TiO₂-N.

La conformación de las películas del semiconductor, TiO₂-N, se realizó con ayuda de los procesos sol-gel e hidrotérmico y de la técnica dip-coating, siguiendo el

procedimiento desarrollado en un proyecto anterior, [9]. En este sentido, se obtuvo el sol de TiO₂-N utilizando tetraisopropóxido de titanio como precursor del TiO₂ y trietilamina como agente dopante (precursor de nitrógeno). Luego del proceso de inmersión-extracción de los sustratos metálicos en los soles de TiO₂-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°C.

4.2.4 Ensamble de las partes del reactor y puesta a punto

Fabricadas y preparadas cada una de las partes del reactor, se ensamblaron correctamente, evitando posibles fugas. Luego se efectuaron pruebas preliminares para comprobar la hidrodinámica dentro del mismo, la continuidad de la corriente en los electrodos y en general el correcto funcionamiento del reactor.

4.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL REACTOR.

4.3.1 Condiciones de operación en el compartimiento catódico

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una solución desaireada mediante burbujeo con nitrógeno y con una concentración de 0.02M KCN (520 ppm CN⁻) y 10⁻³M HgCl₂ (206 ppm Hg(II)), el electrolito soporte fue K₂SO₄ 0.1M y el pH 11. El cátodo de acero inoxidable 304 fue el electrodo de trabajo, como contraelectrodo se usaron láminas recubiertas de TiO₂-N y se usó el electrodo de referencia de calomel saturado, SCE. El potencióstato usado fue el Autolab 302N. A continuación se especifican los ensayos realizados y la información obtenida de los mismos.

- **Voltamperometría Cíclica:** Se realizaron los barridos de potencial en sentido de la reducción, iniciando en el potencial a circuito abierto. Luego, se cambió el valor del potencial de inversión, determinando así, el potencial al cual se produce la reducción de mercurio (II) a mercurio metálico.
- **Cronoamperometría:** Se hicieron pruebas en un intervalo amplio de potenciales, empezando en el potencial a circuito abierto y terminando en valores en donde se presenta la evolución del medio. Lo anterior se realizó a diferentes condiciones

hidrodinámicas, con el fin de obtener la respuesta a la perturbación causada por cada potencial impuesto al electrodo.

- **Voltamperometría de Corriente Muestreada:** Mediante las cronoamperometrías anteriormente realizadas, se hicieron las curvas de corriente muestreada (densidad de corriente vs potencial), obteniendo el valor de la corriente y la condición hidrodinámica apropiada para la reducción de mercurio (II) a mercurio metálico.

4.3.2 Condiciones de operación en el compartimiento anódico

Para estas pruebas se usó la misma solución que en los ensayos anteriores, pero con la diferencia de que en esta se burbujeó aire de forma constante. En estas pruebas, el ánodo fotoactivo fue el electrodo de trabajo, como contraelectrodo se usó un cilindro de acero inoxidable 304 y se utilizó el electrodo de referencia de calomel saturado. El potencióstato usado fue el Gamry 600.

- **Prueba de fotoactividad:** Para comprobar el comportamiento fotoactivo del ánodo se hicieron pruebas cronoamperométricas con iluminación y sin iluminación incidente sobre el semiconductor soportado con la misma área y bajo las mismas condiciones hidrodinámicas en el reactor.
- **Cronoamperometría:** Las pruebas se realizaron a potencial constante en el intervalo de tiempo donde se registró el valor de la corriente necesaria para que ocurra la reacción de oxidación de cianuro, variando el área del electrodo.

Luego de realizar las pruebas electroquímicas se determinó el valor de la densidad de corriente y relación de áreas de los electrodos para remover simultáneamente cianuro y mercurio en el reactor fotoelectroquímico para la solución de trabajo estudiada.

4.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO.

El fin de esta última etapa del proyecto fue comprobar que el reactor fotoelectroquímico construido, podía funcionar eficientemente en los procesos simultáneos de reducción

de mercurio (II) y oxidación de cianuro, cuando se implementan las condiciones operacionales determinadas mediante las pruebas electroquímicas (incluyendo la composición de la solución cianurada de mercurio). Tal solución se denominó “solución 1”. Adicionalmente, se evaluó la eficiencia del reactor, usando las mismas condiciones que en el ensayo anterior, pero con una solución sintética con diferente composición (solución 2), así como con una solución real.

4.4.1 Evaluación de la eficiencia del reactor con la Solución 1

Como se mencionó anteriormente la composición de la solución 1 corresponde a la utilizada en el estudio electroquímico, es decir 520 ppm de CN^- y 206 ppm de Hg (II), así como 0.1 M de K_2SO_4 y pH de 11. La evaluación de la eficiencia del reactor se hizo a diferentes tiempos, tomando las muestras de la solución al final de cada tiempo de reacción. La concentración de cianuro libre (CN^-) en la soluciones se determinó por titulación con nitrato de plata, mientras que la de mercurio se obtuvo por la técnica de espectroscopia de absorción atómica, previa generación de hidruros. En los ensayos fotoelectroquímicos con el reactor se impuso la corriente necesaria con ayuda de una fuente de poder Agilent E3620A. Por su parte los potenciales en cada uno de los electrodos se controlaron con la ayuda de un multímetro digital de alta impedancia, Agilent 34410A.

4.4.2 Evaluación de la eficiencia del reactor con la solución 2 y la solución real

Estas pruebas se llevaron a cabo con un solo tiempo de reacción (3 horas). El resto del procedimiento fue el mismo utilizado con la solución 1. La composición de la solución sintética 2 fue: 1000 ppm de CN^- y 250 de Hg (II), el pH y la concentración del electrolito soporte (K_2SO_4) se mantuvo constante, es decir, 11 y 0,1 M respectivamente. Por su parte la solución real corresponde a un vertido minero recolectado en Vetas (Santander), la cual contenía además de cianuro y mercurio otros metales disueltos, tales, como hierro, cobre, níquel, zinc, plata y oro. La composición de esta solución se presenta en el apartado de resultados.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

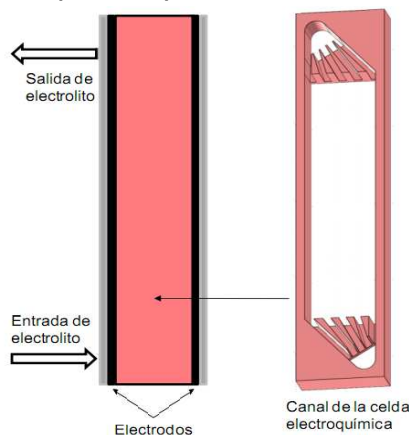
5.1 SELECCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO Y ADAPTACIÓN AL PROCESO FOTOELECTROQUÍMICO

5.1.1 Selección del diseño para su adaptación.

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, en las figuras 8, 9 y 10, se aprecian los esquemas de los diseños anteriormente mencionados. Estos reactores presentan diferencias en la forma de funcionamiento, configuración y diseño de los electrodos.

En la figura 8 se observa el reactor FM-01LC, el cual presenta un buen comportamiento hidrodinámico y distribución de transporte de masa, permitiendo obtener corrientes de reacción altas y potenciales menores.

Figura 8. Esquema del reactor tipo filtro prensa FM-01.



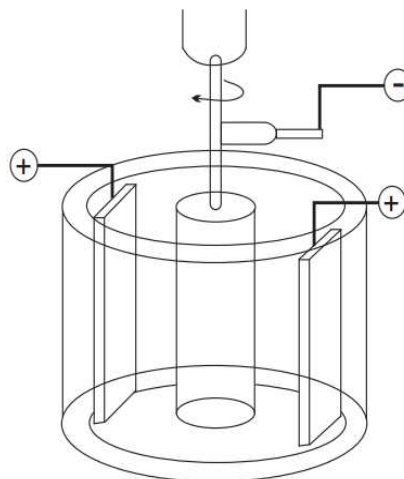
Fuente: Referencia [14]

A pesar de la versatilidad en su operación, bajo ciertas condiciones, se presentan desviaciones importantes en la hidrodinámica de la celda, causando ineficiente

transporte de masa [11]. Otra desventaja que presenta este diseño es la compleja adecuación a la técnica fotoelectroquímica, pues la superficie electroactiva se encuentra al interior de la celda y no podría ser irradiada desde el exterior, con lo cual tendría que hacerse un rediseño muy complejo.

Por su parte, el diseño RCE o de cilindro rotatorio (figura 9) tiene una configuración sencilla, presenta homogeneidad de corriente y potencial a lo largo de la superficie, hay simetría del flujo del fluido debido al movimiento uniforme del electrodo rotatorio y los electrodos pueden ser preparados y fabricados fácilmente [15].

Figura 9. Esquema del reactor de cilindro rotatorio, RCE.



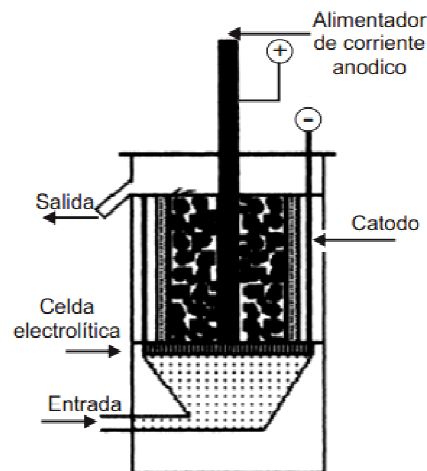
Fuente: Referencia [29]

Este diseño ha sido ampliamente utilizado para remover metales disueltos de soluciones residuales. [2, 3, 8,12, 25]. Además de estas características, el reactor 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.

Por su parte, el reactor de lecho fluidizado (figura 10) tiene una ventaja sobre los demás reactores, porque usa un electrodo tridimensional con el fin de obtener un

área electroactiva muy grande donde se pueda generar mayor reacción [32]. Sin embargo, en este diseño, el contacto eléctrico no es constante, de tal modo que la distribución de la corriente no es siempre homogénea y existe una considerable caída óhmica [5], además el reactor de lecho fluidizado necesita un soporte para contener el electrodo particulado.

Figura 10. Esquema del reactor de lecho fluidizado.



Fuente: Referencia [32]

Una vez evaluadas las ventajas y desventajas de los reactores, se seleccionó el reactor de cilindro rotatorio (RCE), por la simplificación del análisis de flujo de fluido, 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. El RCE es fácilmente adaptable a la tecnología fotoelectroquímica, es fácil su fabricación y preparación de los electrodos y como se mencionó anteriormente, ha sido ampliamente usado para remover metales pesados disueltos de soluciones residuales con excelentes resultados [8,25, 26].

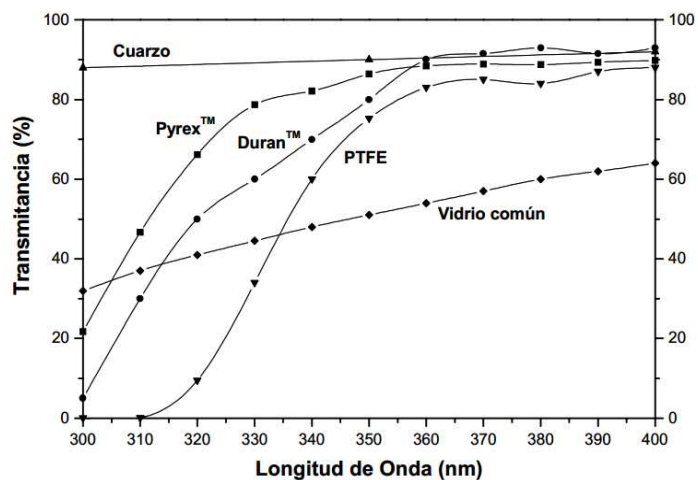
5.1.2 Adaptación al proceso fotoelectroquímico y parámetros del reactor

- **Volumen del reactor:** Se decidió fabricar un reactor a escala banco para tratar 500 cm³ de solución. Este volumen permite el control de las condiciones de operación

y cumple con uno de los compromisos del proyecto denominado “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis”, Código Colciencias: 1102-521-28875, Código UIS: 9416, bajo el cual se financia el presente trabajo de grado.

- **Material para la pared del reactor:** La adaptación del reactor electroquímico a la tecnología fotoelectroquímica empezó con la selección de un material con buena transmitancia de la radiación visible (350nm-750nm) para la pared del mismo, porque a través de ella debe transmitirse la radiación que incidirá sobre el ánodo fotoactivo. En la figura 11 se ve la comparación de la transmisión de la luz para diferentes materiales en procesos fotocatalíticos.

Figura 11. Transmisión de la luz en diferentes materiales para reactores fotocatalíticos.



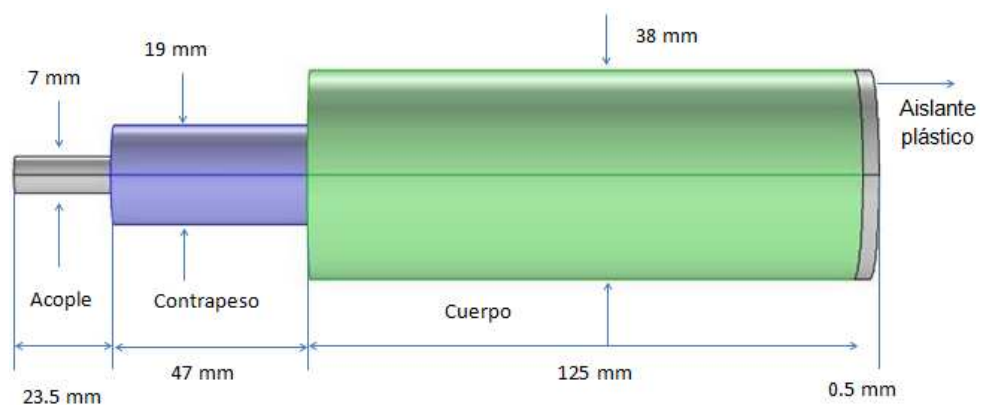
Fuente: Referencia [26]

Como se observa, el vidrio común no es el material más adecuado para las aplicaciones fotocatalíticas, dada su importante absorción tanto de luz UV como visible. El cuarzo se descarta por su alto costo, por lo que la selección final del material se hizo entre las otras tres opciones: vidrios Pyrex y Duran y Politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón.

Entre estos tres materiales, finalmente se seleccionó el vidrio Pyrex™, dada la disposición de piezas cilíndricas de tamaño adecuado para construir el reactor. El diámetro del tubo de vidrio utilizado fue de 8,2 cm y 4 mm de espesor.

- **Geometría de los electrodos:** Las dimensiones del cátodo (cilindro rotatorio) se determinaron teniendo en cuenta el volumen de la solución a tratar. Además se tuvieron en cuenta diferentes investigaciones, donde trabajaron con una superficie lisa [2, 3, 10, 12, 13, 16]. En la figura 12 se observa el diseño para el cátodo rotatorio, el cual presenta tres secciones, acople, contrapeso y cuerpo. Las dimensiones del acople se hicieron tomando en cuenta las medidas del agitador mecánico en donde se va a ajustar el electrodo. El contrapeso se fabricó para mantener la estabilidad del electrodo en el sentido que conserve el momento de inercia del cátodo y de esta forma gire sobre su propio eje. El diámetro de 3,8 cm del cuerpo fue diseñado con el fin de obtener un área electroactiva significativa, la longitud de esta sección puede variarse para obtener diferentes áreas, de acuerdo a las condiciones de operación necesarias determinadas en el estudio electroquímico posterior. La parte inferior va a estar recubierta con un aislante para mantener una distribución de corriente uniforme entre el cátodo y el ánodo.[A. Meléndez, ,comunicación personal, Octubre 16,2012]

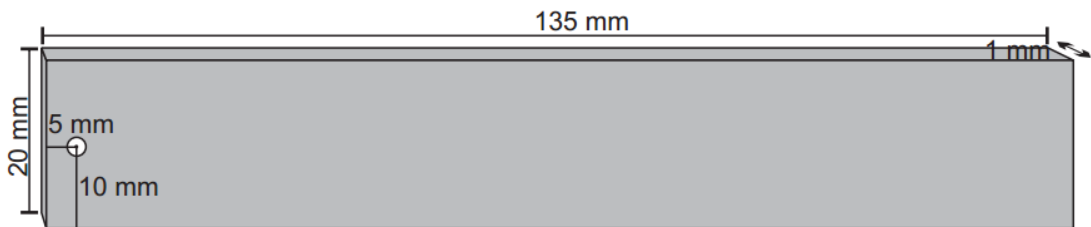
Figura 12. Diseño seleccionado para el electrodo rotatorio.



Fuente: Autores

En la figura 13 se observa el diseño para el sustrato metálico en donde se va a realizar la deposición del semiconductor fotoactivo. Para este electrodo, se seleccionó una geometría plana debido a que la luz debe incidir directamente sobre el ánodo fotoactivo, además ya se han realizado diferentes estudios en los cuales se ha implementado esta geometría, presentando buena estabilidad, adherencia y propiedades mecánicas. Se maquinó un orificio en el cual se pueda sostener y ajustar el colector de corriente y el electrodo.

Figura 13. Diseño seleccionado para el sustrato del ánodo fotoactivo.



Fuente: Autores.

- **Separador de las zonas de reacción:** Se ha determinado en estudios anteriores que la presencia de oxígeno promueve la oxidación de cianuro, pero, redisuelve los núcleos de mercurio metálico formados, por esta razón se requiere de un separador que permita dividir el reactor en dos compartimientos en donde se establecen un medio diferente para cada uno, oxidante para el anódico y libre de oxígeno para el catódico [21,24].

Debido a la naturaleza de la solución a tratar, la especie predominante es el tetracianocomplejo de mercurio ($\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$) [21], que al ser reducido deja aniones CN^- libres que pueden migrar a través de la membrana hacia el ánodo y ser oxidados en el ánodo fotoactivo, por tal motivo el separador puede ser una membrana de tipo aniónica. Por otro lado, al implementarse la membrana en el reactor RCE se necesita que ésta resista los esfuerzos generados por el movimiento sin variar su forma y dimensiones, de esta forma la membrana aniónica a usarse debe ser reforzada. La

membrana comercial seleccionada que cumple con los requerimientos anteriormente mencionados es: IONAC MA-7500, la cual ha sido utilizada en el proceso de electrodeposición selectiva de plata [1].

- **Movimiento del fluido:** A causa de la separación de las zonas de reacción con el uso de la membrana en dos compartimientos, va a generarse un movimiento de fluido diferente en cada uno. En el cátodo se presenta agitación a causa de la rotación del cátodo, pero el ánodo queda inmóvil por la presencia de la membrana. Por eso se necesita generar un flujo del fluido para que la especie electroactiva se renueve en la superficie del electrodo. Por tal razón se implementa la recirculación de la solución en este compartimiento con ayuda de una bomba peristáltica y así obtener una adecuada convección en las dos zonas de reacción.

5.1.3 Estudio hidrodinámico del reactor.

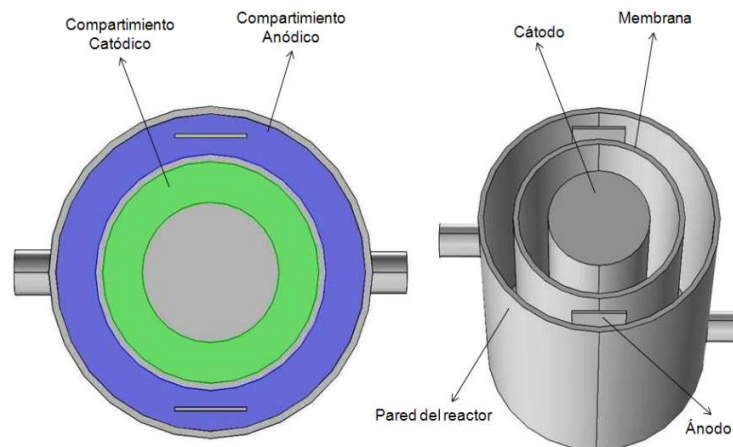
Para las simulaciones realizadas en el software Comsol Multiphysics™ se usaron los parámetros de entrada que aparecen en la tabla 1. Con las simulaciones se estudiaron por separado las dos zonas de reacción, cada una con 250 cm³ de fluido. En la figura 14 se observan los esquemas de los compartimientos anódico y catódico y el reactor en el que se llevaron a cabo las simulaciones.

Tabla 1. Parámetros de entrada para las simulaciones en Comsol™.

| Parámetros para llevar a cabo la simulación en el RCE | |
|---|----------------------|
| Diámetro y longitud del cátodo rotatorio | 3,8 cm y 10 cm |
| Velocidad de rotación cátodo | 100 rpm |
| Longitud, espesor y ancho de ánodos | 10 cm, 0.1 cm y 2 cm |
| Caudal del compartimiento anódico | 18 L/h |
| Diámetro y longitud de la membrana cilíndrica | 6 cm y 10 cm |
| Viscosidad | 1 cP |
| Densidad | 1 g/cm ³ |

Fuente: Autores

Figura 14. Esquema de los compartimientos y del reactor para las simulaciones.



Fuente: Autores

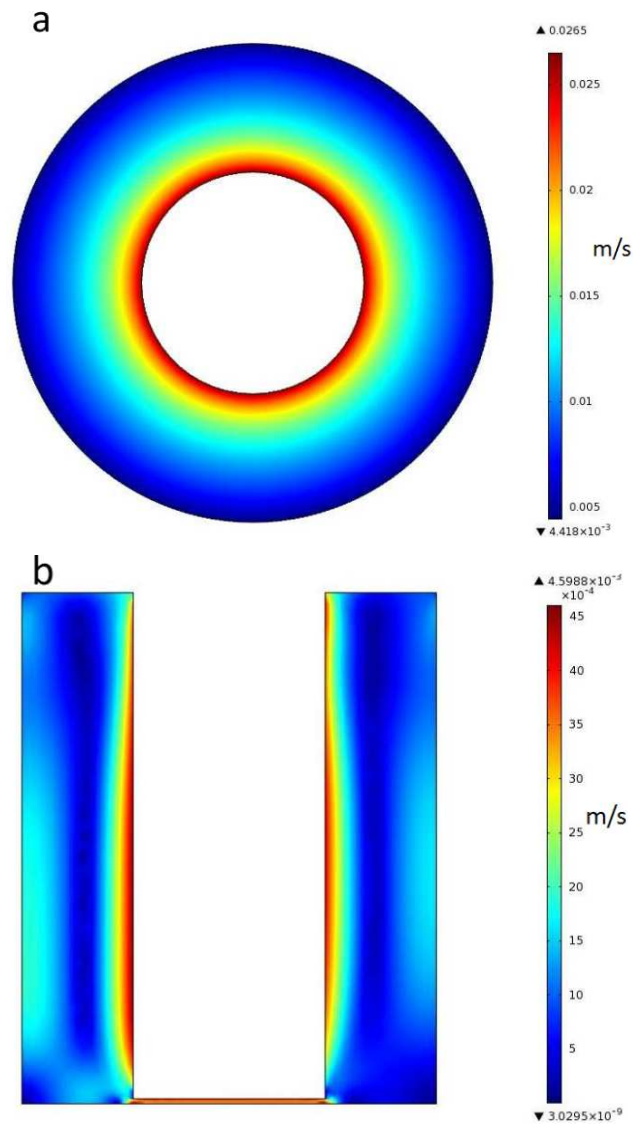
- **Compartimiento Catódico:** Las simulaciones en este compartimiento se hicieron bajo régimen turbulento porque a baja velocidad de rotación en esta configuración prevalece esta condición de flujo [20]. Las dimensiones del cátodo fueron las presentadas en la tabla 1.

En la figura 15 se muestran los cortes transversal (a) y longitudinal (b) de la distribución de velocidad del fluido en el compartimiento catódico. Tal y como era de esperarse, los valores máximos de velocidad se obtienen sobre la superficie del electrodo rotatorio (Figura 15 a). A partir de dicha zona se transmite la cantidad de movimiento en dirección radial hacia afuera, por efecto de las fuerzas viscosas. Motivo por el cual la velocidad disminuye (zona azul oscuro) en dicha dirección hasta la superficie de la membrana, la cual permanece quieta.

De forma general, se puede decir que la distribución de velocidad es homogénea a lo largo del compartimiento catódico, lo cual es favorable para los procesos de transferencia de masa [15]. No obstante, la simulación presentada en la figura 15 b, señala que hacia el centro del compartimiento (en dirección axial) y sobre la superficie de la membrana, la velocidad aumenta (zona celeste) debido a la existencia de alguna

componente de velocidad en dirección radial (además de la tangencial), lo que ocasiona el choque y rebote del fluido sobre la membrana.

Figura 15. Distribución de velocidad del fluido en el compartimiento catódico del reactor: a) Corte transversal b) Corte longitudinal.



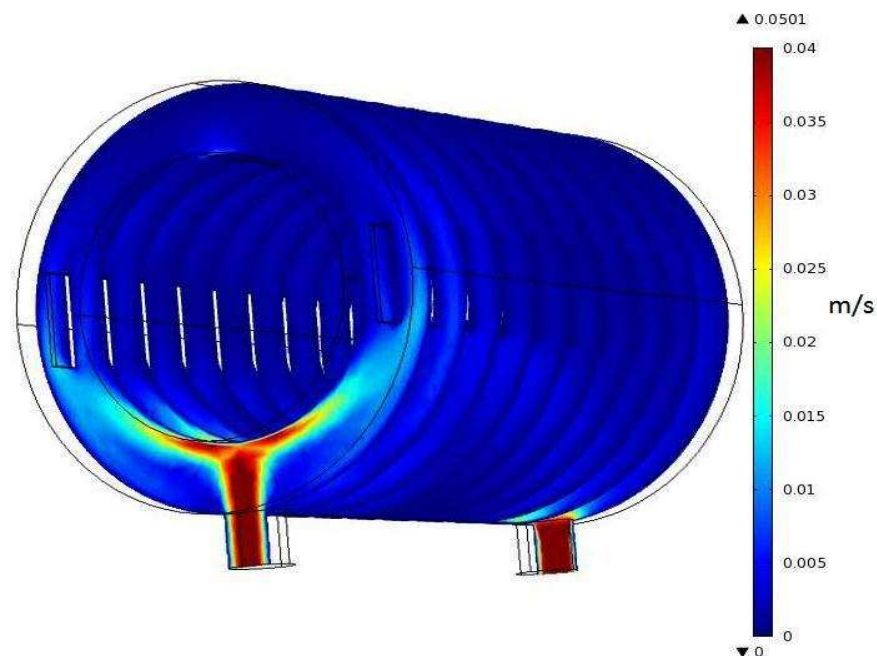
Fuente: Autores

- **Compartimiento Anódico:** Al igual que el compartimiento catódico, el anódico tiene forma de un cilindro hueco; sin embargo en este último el movimiento del fluido

ocurre en dirección longitudinal (de arriba hacia abajo). Las simulaciones en este compartimiento se hicieron bajo régimen laminar con un caudal de 18 L/h, que era el máximo que proporcionaba la bomba peristáltica de la que se disponía. Los orificios de entrada y salida del fluido eran de 1,25 cm, mientras que las dimensiones de los dos electrodos (ánodos) fueron los presentados en la tabla 1. El diseño original del compartimiento incluía la entrada y salida del fluido de manera perpendicular a la superficie del recipiente. No obstante, como se explicará más adelante, hubo necesidad de cambiar la entrada a dirección tangencial.

En la figura 16 se muestra la distribución de velocidad del fluido dentro del compartimiento anódico, cuando la dirección de la entrada y la salida es perpendicular a la superficie del recipiente y se encuentran ubicadas sobre el mismo lado del recipiente. Se observa que el movimiento del fluido a lo largo de todo el compartimiento es bajo y que la velocidad que tiene a la entrada se pierde al chocar con la membrana.

Figura 16. Distribución de velocidad del anolito con entrada y salida perpendicular a la superficie y sobre el mismo lado del recipiente.

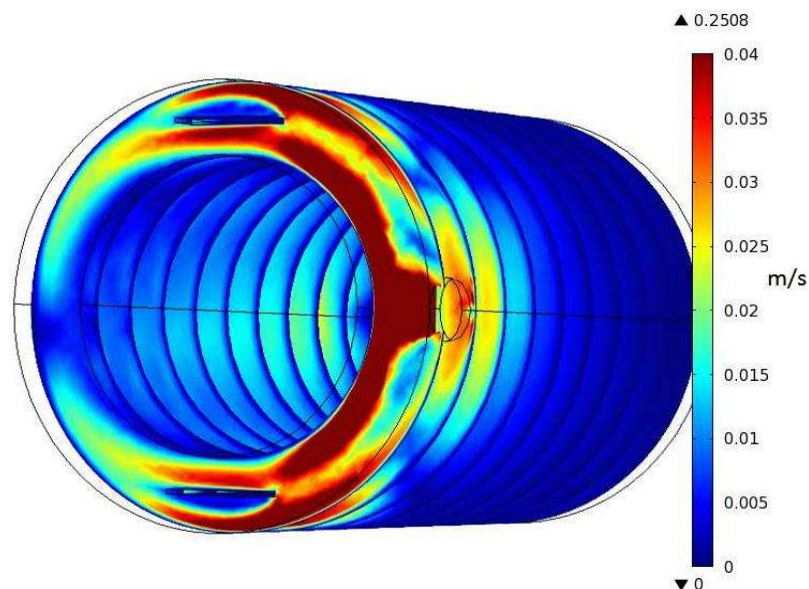


Fuente: Autores

De esta primera simulación fue evidente la necesidad de ubicar la salida del fluido al lado opuesto de la entrada. Por tanto para la siguiente simulación, la salida se rotó 180° con respecto a la posición original.

En la figura 17 se aprecia el cambio en la distribución de velocidad del fluido suscitado por la rotación de la salida. Es claro que la distribución de velocidad mejora con respecto a la simulación anterior, manteniéndose altas velocidades (color rojo) en el fluido que rodea más de la mitad del perímetro de la membrana desde la zona de entrada. Sin embargo, se crean zonas muertas en la parte inferior del compartimiento del lado de la entrada y otra ubicada en la parte opuesta de la entrada del fluido. Adicionalmente se observa que a lo largo de todo el compartimiento las velocidades disminuyen notablemente. Para intentar homogeneizar la distribución de velocidades se decidió ahora modificar el ángulo de entrada del fluido, de tal forma que la dirección de entrada fuera tangencial a las superficies del recipiente y la membrana.

Figura 17. Distribución de velocidad del fluido en el compartimiento anódico con entrada y salida perpendiculares a la superficie del recipiente y en lados opuestos.

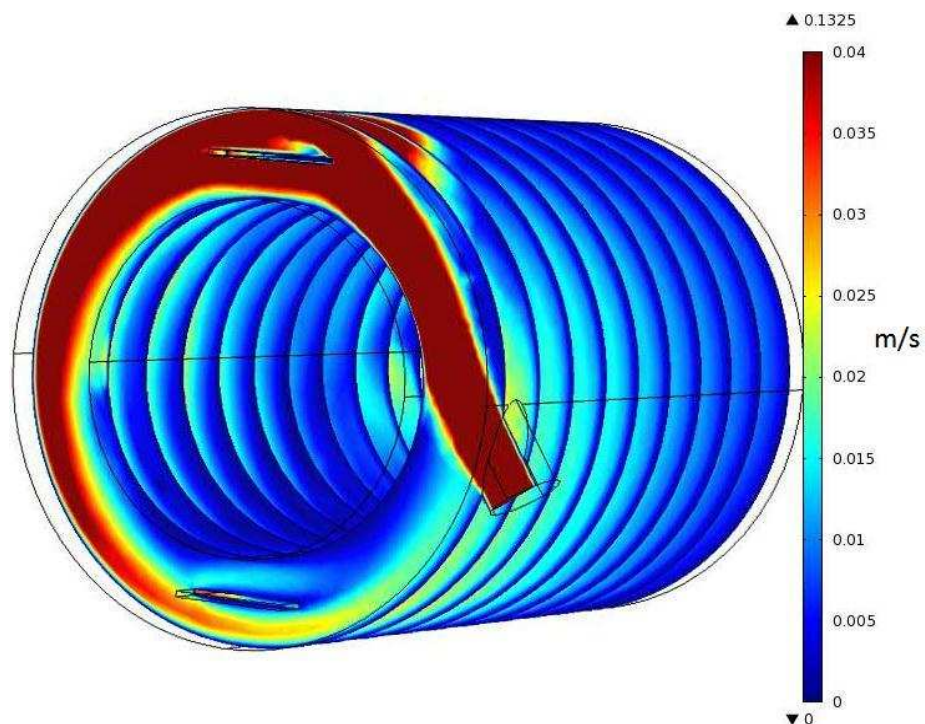


Fuente: Autores

En la figura 18 se muestra la distribución de velocidad del fluido con entrada tangencial. Tal como se esperaba, con la entrada tangencial la pérdida de velocidad es menor, dado que el fluido no choca frontalmente con la superficie de la membrana. De las simulaciones realizadas, esta fue la que generó la distribución de velocidad más homogénea.

Por otro lado, se intentó modificar la dirección de salida del fluido de la misma forma que la de la entrada, es decir tangencialmente; no obstante tal modificación produjo un resultado contrario al deseado (ver anexo C), probablemente debido a que la velocidad tangencial del fluido en la parte inferior del recipiente es muy baja.

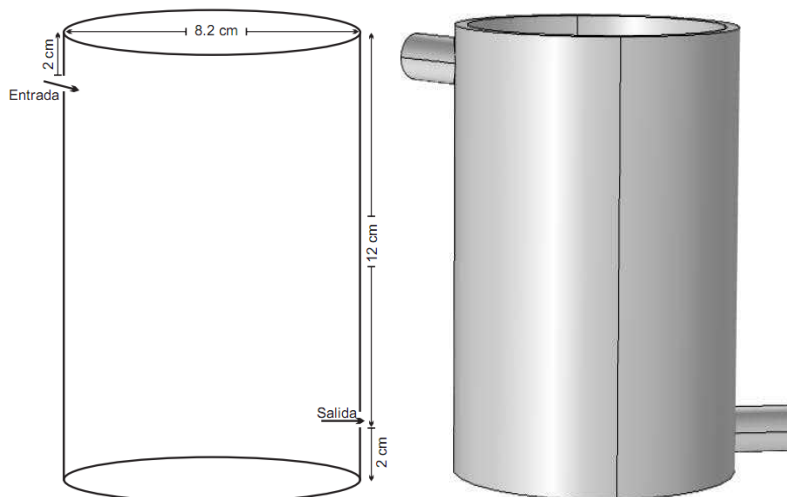
Figura 18. Distribución de velocidad del fluido a lo largo del compartimiento anódico con entrada tangencial a la superficie del recipiente.



Fuente: Autores

Terminadas las simulaciones se estableció el diseño básico del recipiente (figura 19), en el cual se modificó la dirección de entrada del fluido, de perpendicular a tangencial.

Figura 19. Diseño del recipiente seleccionado Izquierda: Medidas, Derecha: Esquema.



Fuente: Autores

5.2 FABRICACIÓN DE LAS PARTES Y MONTAJE DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO.

5.2.1 Fabricación del recipiente

El recipiente del reactor se fabricó de vidrio Pyrex™ con la dimensiones establecidas en la figura 19, el recipiente fue abierto en sus extremos para hacer más sencilla la adecuación de la membrana y los ánodos fotoactivos. Por tal motivo, se diseñaron aparte las tapas del recipiente. En el anexo D se pueden observar las dimensiones de las tapas superior e inferior, las cuales fueron fabricadas en acrílico.

5.2.2 Preparación mecánica del cátodo y del sustrato del ánodo fotoactivo.

Los electrodos del reactor fueron fabricados en acero inoxidable AISI 304, que ya fue estudiado electroquímicamente y usado en ensayos de remoción de cianuro y mercurio simultáneamente [21,24].

Para fabricar el cátodo se partió de una varilla de 3,8 cm de diámetro y 19,6 cm de largo, esta se llevó a un torno en donde se le dieron las dimensiones establecidas en la figura 12. La preparación de la superficie se hizo mediante desbaste con papel abrasivo hasta tamaño 600, seguido de un pulido con paño piel de durazno Bühler y suspensión acuosa de alúmina de 0,05 μm . El electrodo fabricado y pulido se observa en la figura 20.

Figura 20. Cátodo fabricado de acero inoxidable 304



Fuente: Autores

Por su parte, los sustratos de los ánodos fotoactivos se cortaron con cizalla eléctrica a partir de una lámina de acero inoxidable AISI 304 de 20x30x0,1 cm, las dimensiones de tales sustratos se presentan en la figura 13. Posteriormente se desbastaron con papel abrasivo hasta tamaño 600 y luego se limpiaron en un baño ultrasónico con etanol y acetona durante 10 minutos para cada solvente.

5.2.3 Deposición del recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-N}$ sobre los sustratos metálicos se obtuvieron por la técnica dip-coating, es decir por inmersión-extracción de estos en el sol precursor, posteriormente se llevaron al tratamiento hidrotérmal y por último, se calcinaron a 300°C. Tal metodología fue obtenida de un trabajo previo [9]. En la figura 21 se aprecia una fotografía de los ánodos fotoactivos obtenidos.

Figura 21. Ánodos fotoactivos obtenidos



Fuente: Autores

5.2.4 Ensamble del reactor

- **Adecuación del separador de zonas de reacción:** Para el ensamble del reactor fue necesario adecuar la membrana de acuerdo a las dimensiones establecidas en las simulaciones, para tal fin se realizó el corte y luego se unieron sus extremos con resina epóxica para obtener la geometría cilíndrica. En el anexo E se ven las dimensiones correspondientes de la membrana cilíndrica.
- **Ensamble de las partes del recipiente:** Como se observa en la figura 22, la membrana se soportó a la tapa inferior, mediante un canal circular ubicado en ésta y luego fue sellada con silicona para evitar las fugas en los compartimientos. Luego se ensambló el recipiente de vidrio colocando teflón en el canal de la tapa inferior y silicona en la parte exterior para evitar las fugas.

Figura 22. Ensamble de las partes del recipiente.



Fuente: Autores

- **Puesta a punto del reactor:** Se realizó una prueba preliminar en el reactor, utilizando agua desionizada, poniendo en funcionamiento todas sus partes, el agitador mecánico usado para hacer rotar el cátodo fue el IKA RE 16 y la bomba peristáltica utilizada fue Cole-Parmer, la cual requiere 80 mL más de líquido para realizar la recirculación. Seguidamente se midió la continuidad entre los electrodos; como colectores eléctricos se utilizó una escobilla de grafito cobrizada para el cátodo y terminales de cobre para el ánodo.

5.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN EL REACTOR

En trabajos anteriores [9, 23, 28] para remover fotoelectroquímicamente cianuro y mercurio, en una celda a escala de laboratorio (60mL), se ha impuesto una diferencia de potencial de 2 V, la cual fue seleccionada empíricamente sin mayor sustento científico. En tales ensayos se usaron áreas anódicas y catódicas iguales (8 cm²). No

obstante, para el trabajo con un reactor a escala banco, no es correcta la aplicación de tal potencial, pues se desconoce cuáles deben ser los potenciales en cada uno de los electrodos para que se favorezcan las dos reacciones de interés, oxidación de CN^- y reducción de Hg (II). Igualmente se debe establecer la relación adecuada de áreas entre los electrodos, para llevar a cabo el proceso de forma eficiente.

En este sentido, en dos trabajos de grado anteriores [21,24] se demostró que es posible determinar las condiciones energéticas (potencial y densidad de corriente) adecuadas para este tipo de procesos, a través de un estudio electroquímico del sistema.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente proyecto se llevaron a cabo pruebas electroquímicas a nivel macroelectrolítico para cada uno de los electrodos del reactor con el fin de determinar y validar las condiciones de operación adecuadas: velocidad de agitación, densidad de corriente, potenciales y relación de áreas de los electrodos [21,24] y así lograr remover simultáneamente cianuro y mercurio de forma eficiente. A continuación se presentan los resultados de este estudio.

5.3.1 Condiciones de operación en el compartimiento catódico.

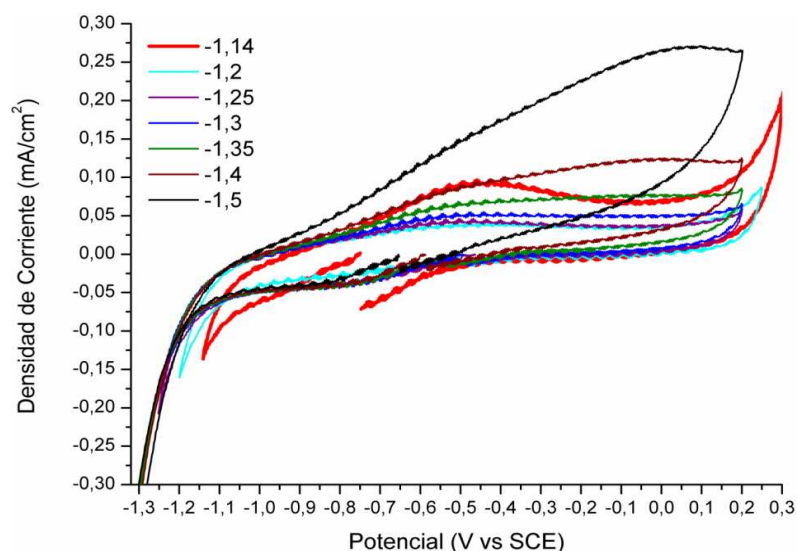
Para determinar los valores adecuados de densidad de corriente y velocidad de agitación se realizaron las siguientes pruebas electroquímicas con un área de 108 cm^2 en el electrodo de trabajo y 176 cm^2 en el contraelectrodo. En el anexo F se observa el esquema y el montaje empleado en las pruebas.

- **Voltamperometría Cíclica:** En la figura 23 se presentan varios voltamperogramas característicos de la reducción y oxidación de mercurio, iniciando el barrido en el potencial a circuito abierto (OCP), cambiando los potenciales de inversión en varios valores (-1,14, -1,2, -1,25, -1,3, -1,35, -1,4 y -1,5 V vs SCE). En esta no se evidencia la presencia del pico de reducción del mercurio, sino que se presenta el aumento progresivo de la corriente hasta el cambio de pendiente donde ocurre la evolución del

medio. Luego de realizar la inversión del potencial se observa el pico de oxidación del mercurio que confirma indirectamente la reducción de éste [21]. Un resultado similar fue obtenido en un estudio microelectrolítico, en el cual se usó el acero inoxidable AISI 316L como electrodo de trabajo [21]. Tal resultado puede atribuirse a que la reacción de reducción del mercurio está solapada con la evolución del medio.

En la figura 23 (color rojo) se observa que a un potencial de inversión de $-1,14$ V vs SCE se presenta el mayor pico de oxidación de mercurio. Por otro lado, el aumento a un potencial de inversión mayor conlleva a que el pico de oxidación del mercurio sea cada vez más tenue, lo que indica que se presenta en mayor medida la evolución del medio más que la reducción de mercurio (II). De aquí se concluye que $-1,14$ V vs SCE es el potencial que favorece la mayor reducción de mercurio, además está dentro del rango de potenciales ($-1,04$ a $-1,14$ V vs SCE) en los que se favorece la reducción del mercurio obtenido en un estudio microelectrolítico previo [21].

Figura 23. Voltamperogramas cíclicos sobre acero inoxidable 304, a diferentes potenciales de inversión, en una solución $0,02$ M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl_2 (206 ppm) en $0,1$ M K_2SO_4 a pH 11.



Fuente: Autores

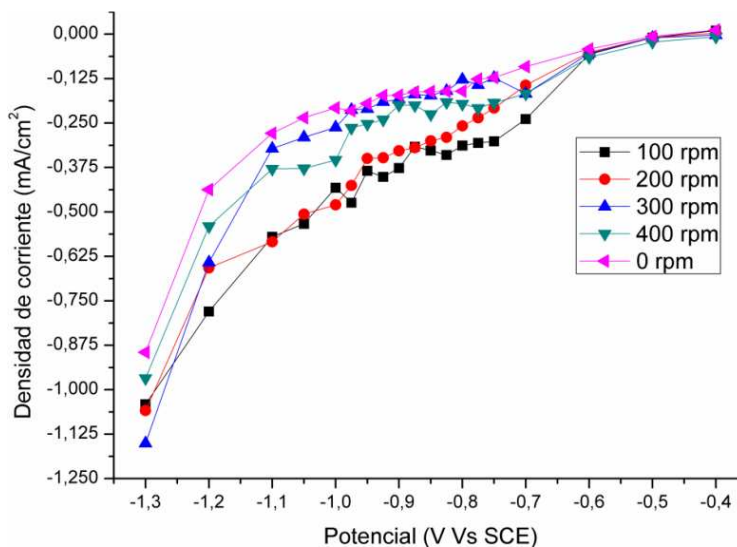
- **Voltamperometría de Corriente Muestreada:** Para obtener la voltamperometría de corriente muestreada se partió de una serie de pruebas cronoamperométricas en el reactor, realizando un barrido de potencial desde OCP hasta un potencial de -1,3 V vs SCE, a un tiempo de muestreo de 1 segundo. Tales pruebas cronoamperométricas se realizaron para diferentes velocidades de agitación 0, 100, 200, 300 y 400 rpm. En el anexo G se observan los cronoamperogramas obtenidos para las velocidades de agitación mencionadas.

De las anteriores curvas cronoamperométricas se realizó un muestreo de la corriente debida a cada pulso de potencial a un tiempo de 35 milisegundos, eliminando así la influencia de la velocidad de perturbación y que la medición solo dependa de la variable energética únicamente [21].

En la figura 24 se muestra la voltamperometría de corriente muestreada para cada una de las velocidades de agitación estudiadas. En esta se observa el aumento de la corriente con el incremento del potencial aplicado, en el intervalo estudiado; además, se aprecia que a valores cercanos a -1,0 V vs SCE hay un cambio en la pendiente de la curva que se asocia al inicio de la reducción del mercurio. Posteriormente, se presenta otro cambio en la pendiente entre -1,1 y -1,2 V vs SCE, en donde se favorece en mayor medida la reducción del mercurio (II), aunque también se puede presentar la evolución del medio. Por su parte en potenciales más negativos que -1,2 V vs SCE se observa otro cambio de pendiente que favorece a la evolución del medio en la cual la reducción de mercurio queda en un segundo plano.

De la figura 24 se establece que la velocidad de rotación más adecuada para la reducción del mercurio (II) es 100 rpm, porque a esta agitación se genera la mayor densidad de corriente para la deposición de mercurio metálico en el electrodo rotatorio. Además la densidad de corriente determinada donde se tiene un proceso controlado por difusión corresponde a un valor de 0.385 mA/cm^2 (41,54 mA)

Figura 24. Voltamperometría de corriente muestreada para el cátodo ($t=35$ ms) a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.02M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl_2 (206 ppm) en 0.1M K_2SO_4 a pH 11.



Fuente: Autores

Teniendo en cuenta tanto los resultados de las voltamperometrías cíclicas, como las de corriente muestreada, quedan establecidas las condiciones energéticas e hidrodinámicas para llevar a cabo la remoción de mercurio en la solución de trabajo (-1,14 V vs SCE, 0.385 mA/cm² y 100 rpm).

5.3.2 Condiciones de operación en el compartimiento anódico.

Para establecer las condiciones energéticas (densidad de corriente) de los ánodos fotoactivos, se realizaron pruebas cronoamperométricas, imponiendo un potencial de 1,15 V vs SCE, que corresponde al de la oxidación de cianuro establecido en un estudio previo [24]. El tiempo de las pruebas fue de 5 minutos, mientras que el área del electrodo de trabajo (ánodo fotoactivo) fue 18 cm² y en el contraelectrodo 120 cm².

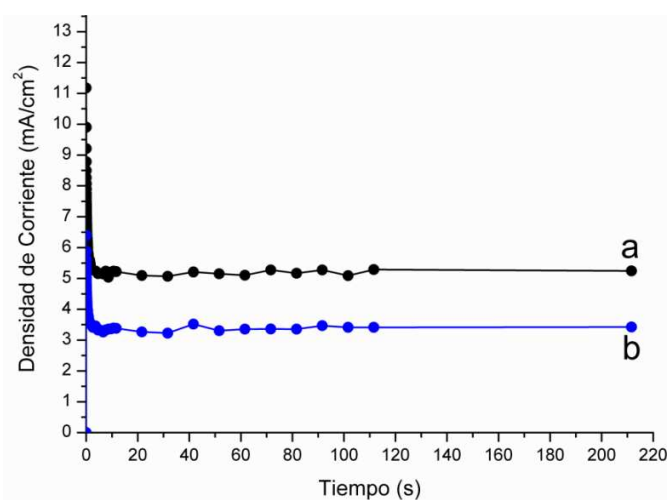
Además, se realizaron otras pruebas cronoamperométricas con el fin de evaluar la corriente a diferentes áreas y comprobar que la densidad de corriente se mantiene

estable con la variación de las áreas, usando 9, 18 y 36 cm² de área del electrodo de trabajo y la misma área en el contraelectrodo que en las anteriores pruebas.

Todas las pruebas se realizaron con recirculación de la solución de trabajo mediante bomba peristáltica a un flujo de 18 L/h y se ubicaron las fuentes de iluminación de tal manera que la irradiación llegue directamente sobre la superficie del semiconductor. El montaje y el esquema de esta prueba se ven en el anexo F.

Para comprobar que se genera un proceso fotoelectroquímico en el reactor, se hicieron dos pruebas cronoamperométricas sobre el ánodo recubierto con TiO₂-N, con y sin iluminación, bajo las condiciones de operación del compartimiento anódico del reactor y así probar que se genera corriente a partir de la irradiación de la fuente lumínica. En la figura 25 se muestran tales cronoamperogramas. En esta se observa que el ánodo recubierto con TiO₂-N bajo iluminación presenta mayor densidad de corriente que sin iluminación, aunque esta diferencia (2 mA/cm²) es pequeña, se comprueba el comportamiento fotoactivo de este material sobre el sustrato de acero inoxidable 304, con lo cual se genera un proceso fotoelectroquímico en el reactor.

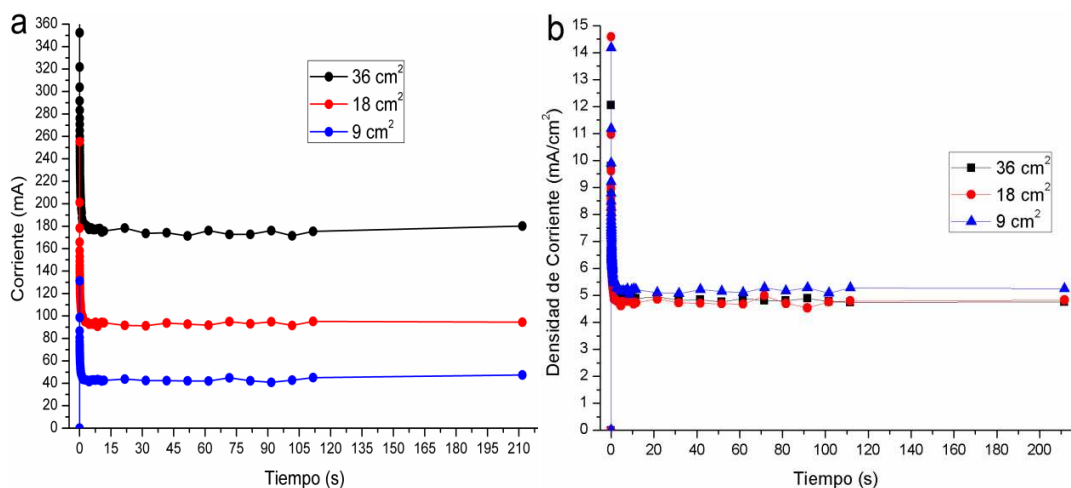
Figura 25. Curvas cronoamperométricas para el ánodo en solución 0.02M KCN y 10⁻³ M HgCl₂ en 0.1M K₂SO₄ a pH 11, a) bajo iluminación, b) sin iluminación.



Fuente: Autores

- **Cronoamperometría** En la figura 26, se muestran los valores de corriente y densidad de corriente obtenidos para los electrodos fotoactivos con diferentes áreas. En éstas se observa que al aumentarse el área se obtiene un valor de corriente mayor (figura 26 a), pero, el correspondiente valor de la densidad de corriente para las tres áreas permanece estable en un valor cercano a 5 (figura 26 b).

Figura 26. Cronoamperogramas obtenidos al aplicar un pulso de potencial de 1.15 V vs SCE, para una película de $\text{TiO}_2\text{-N}$ con diferentes áreas en contacto con una solución 0.02M KCN (520 ppm) y 10^{-3} M HgCl_2 (206 ppm) en 0.1M K_2SO_4 a pH 11, bajo iluminación. a) Corriente b) Densidad de corriente.



Fuente: Autores

El valor de la densidad de corriente generada para el ánodo iluminado es de 5,25 mA/cm², que corresponde a la mayor condición energética para las áreas trabajadas (figura 26 b (azul)), dando como resultado una corriente generada a los 5 minutos para el área de 9 cm² de 47,2 mA. De esta forma, se establece la condición energética necesaria para llevar a cabo la oxidación de cianuro en la solución.

- **Relación de áreas entre los electrodos a implementar en el reactor:** Teniendo en cuenta que las densidades de corriente determinadas para el cátodo y el ánodo son

0,385 mA/cm² y 5,25mA/cm² respectivamente, se necesita establecer la relación de áreas para cumplir este fin. Para esto se tiene en cuenta la siguiente relación:

$$i_e \left[\frac{mA}{cm^2} \right] = \frac{I_e [mA]}{A_e [cm^2]} \quad (1)$$

i: Densidad de corriente; *I*: Corriente; *A*: Área

Por otra parte para realizar las remociones en el reactor se impone una corriente desde la fuente igual para los dos electrodos, con lo cual se establece la siguiente relación:

$$I_{Cátodo}[mA] = I_{Ánodo}[mA] \quad (2)$$

Despejando la corriente de (1) y reemplazándola en (2) se obtiene la expresión para la relación Ac/Aa, que para este proceso el resultado es 13,6 veces mayor el área del cátodo que el ánodo, según los valores de las densidades de corriente para ánodo y cátodo.

$$\frac{A_c}{A_a} = \frac{i_a}{i_c} = \frac{5,25 \frac{mA}{cm^2}}{0,385 \frac{mA}{cm^2}} = 13,6$$

Dada la gran diferencia de áreas encontrada, para determinar los valores de área de los electrodos, se tienen en cuenta las limitantes del diseño. En primer lugar se fijó el área catódica al máximo posible, es decir, se aumentó de 108 (pruebas electroquímicas) a 120 cm², por tal razón, para cumplir con la relación de áreas determinada, el área del ánodo fotoactivo debe ser 8,8 cm².

Para llevar a cabo el proceso de forma que se cumplan los requerimientos anteriormente determinados (densidad de corriente y potencial), la corriente impuesta por la fuente debe ser 46 mA. De esta forma se tienen todos los parámetros necesarios para llevar a cabo la remoción simultánea en la solución de trabajo (solución 1).

5.4. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL REACTOR FOTOELECTROQUÍMICO.

En la tabla 2 se resumen las condiciones bajo las cuales se realizaron las pruebas fotoelectroquímicas de remoción de cianuro y mercurio en el reactor construido.

Tabla 2. Parámetros de operación para el reactor fotoelectroquímico construido.

| Parámetros del reactor | |
|---|---------------------|
| Volumen | 580 cm ³ |
| Diámetro y longitud del cátodo | 3,8 cm y 12,5cm |
| Área del cátodo en contacto con la solución | 120 cm ² |
| Velocidad de rotación | 100 rpm |
| Longitud y ancho de ánodos fotoactivos | 13 cm y 2 cm |
| Área de ánodos fotoactivos en contacto con solución | 8,8 cm ² |
| Flujo de solución del anolito | 18 L/h |
| Diámetro y longitud de la membrana | 6 cm y 15 cm |

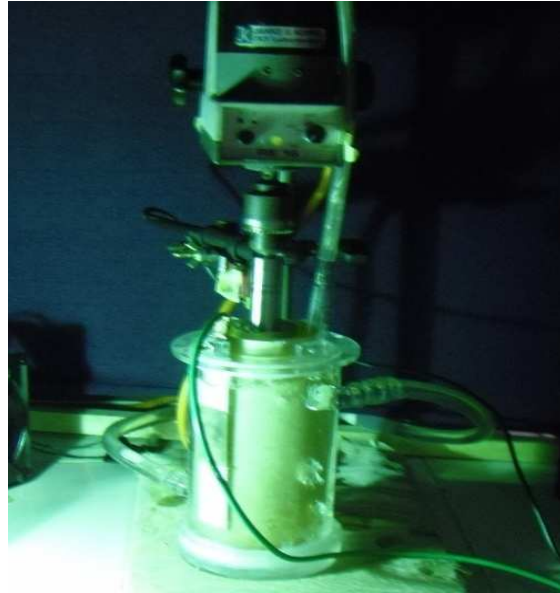
Fuente: Autores

En la figura 27 se aprecia el reactor fotoelectroquímico con el cual se realizó la remoción simultánea de cianuro y mercurio. Con ayuda de un multímetro de alta impedancia y el electrodo de referencia de calomel saturado se midió el potencial en cada uno de los electrodos, durante las pruebas realizadas, para comprobar que bajo las condiciones establecidas el reactor funciona eficientemente. El montaje para este fin se observa en el anexo H.

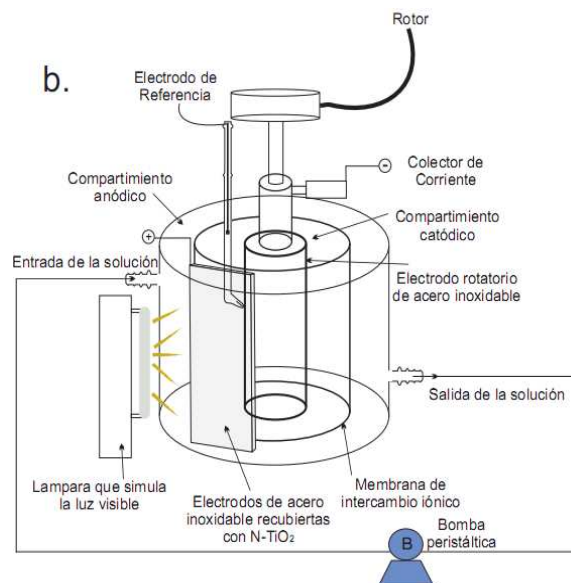
Aunque la eficiencia del reactor construido debe evaluarse con el electrolito usado para determinar las condiciones operacionales más adecuadas (solución 1), también se llevaron a cabo dos ensayos adicionales con soluciones con composiciones diferentes (solución 2 y solución real). El objetivo de ello era demostrar la necesidad del estudio electroquímico presentado en el apartado anterior. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Figura 27. Reactor fotoelectroquímico construido, a) fotografía del reactor, b) esquema de las partes del reactor

a



b.



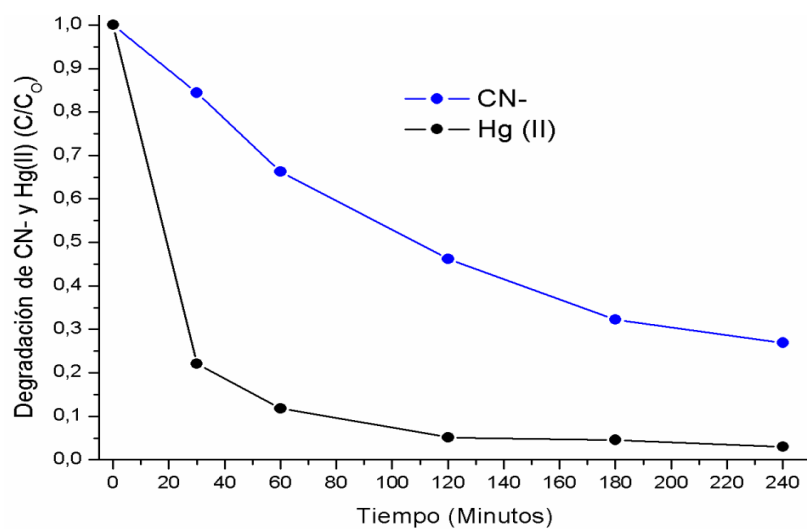
Fuente: Autores

5.4.1. Fotelectrólisis de la solución 1

En la figura 28 se presentan las curvas cinéticas de degradación de cianuro y mercurio (II). Se observa una cinética más rápida para la reducción de mercurio, alcanzándose la remoción de casi el 80% del metal en solo 30 minutos. A partir de tal tiempo la cinética

disminuye notablemente, necesitando de 30 minutos más para llegar al 90% de reducción de mercurio (II). Finalmente, se logró remover el 97% del mercurio luego de 4 horas. En la figura 29 se observa el cambio superficial ocurrido en el cátodo debido a la deposición del mercurio, correspondiente a gotas micrométricas de Hg^0 [21].

Figura 28. Curvas cinéticas para el proceso fotoelectroquímico de oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II) en el reactor construido (solución 1)



Fuente: Autores

Figura 29. Superficie del cátodo: a) antes, b) después, de la fotoelectrólisis de la solución 1.

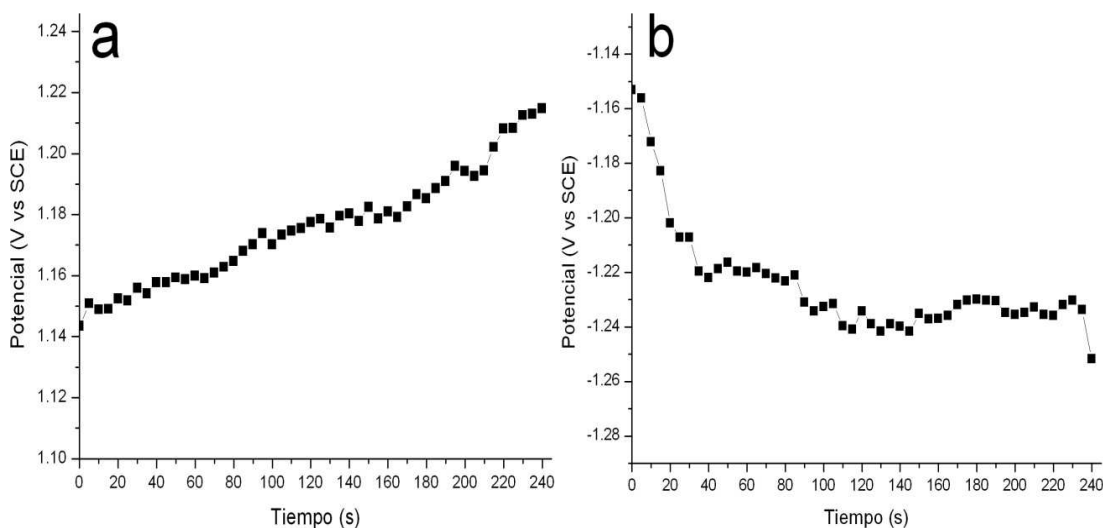


Fuente: Autores

En cuanto a la oxidación de cianuro, aunque la cinética es más lenta, hay que tener en cuenta que la concentración molar de esta especie es 20 veces mayor que la del mercurio. Luego de 4 horas, se logra degradar el 73% de cianuro. En este caso también se presenta la ralentización de la cinética de reacción, no obstante esto ocurre en menor nivel que en el caso de la reducción de mercurio (II).

Por otro lado, los potenciales anódico y catódico registrados durante la prueba, figura 30, muestran que hay aumento progresivo de tales potenciales, obedeciendo a la ley de Nernst al ir disminuyendo el reactivo y aumentando el producto. Tal como era de esperarse, el aumento del potencial fue más brusco para el cátodo que para el ánodo en los primeros tiempos (30 minutos), lo cual está relacionado con la brusca caída de la concentración de mercurio (II) en el catolito.

Figura 30. Potenciales registrados para los electrodos durante la fotoelectrólisis de la solución 1: a) Ánodo, b) Cátodo.



Fuente: Autores

Los aumentos de los potenciales en los electrodos anódico y catódico favorecen la evolución del medio, lo cual explica la disminución de las cinéticas de las reacciones,

esto se evidencia con el cambio del pH de la solución en cada compartimiento (figura 31). En ésta se observa el aumento del pH para el catolito debido a que la reducción del medio involucra la liberación de iones OH⁻ (Reacción (3)). Por su parte en el compartimiento anódico, la evolución del medio involucra el aumento de la concentración del protón H⁺, con lo cual se presenta la disminución del pH en este compartimiento (Reacción (4)).

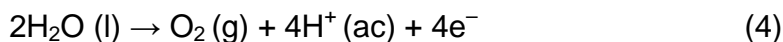
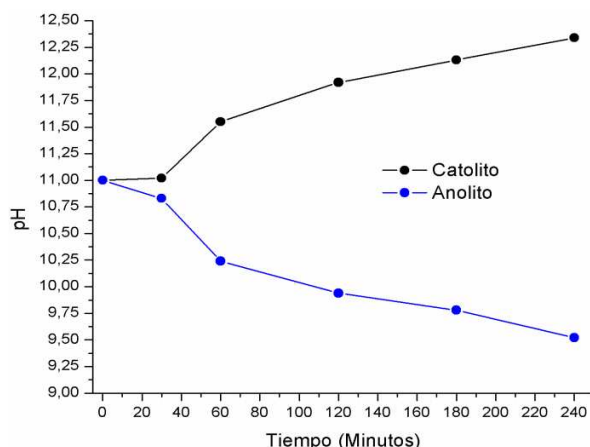


Figura 31. Variación del pH para los dos compartimientos durante las remociones.



Fuente: Autores

Finalmente y teniendo en cuenta exclusivamente los valores de remoción de mercurio y cianuro luego de 4 horas, se calcularon las eficiencias del reactor en cada uno de los compartimientos, así como las eficiencias globales del reactor. Los resultados de los cálculos se resumen en la tabla 3, donde las eficiencias en los compartimientos anódico y catódico corresponden a los porcentajes de remoción de cianuro y mercurio, respectivamente, en tales compartimientos. Por su parte, los valores de eficiencia global se calcularon a partir de balances de masa tanto para el mercurio

como para el cianuro, pero incluyendo los contenidos de tales especies en el anolito y catolito.

Tabla 3. Eficiencia del reactor para la remoción fotoelectrolítica de CN⁻ y Hg (II).

| | CONCENTRACIONES DE CN ⁻ Y Hg (II) | | | EFICIENCIA | | |
|-----------------------|--|--------------------|---------------------|------------|----------|--------|
| | Reactor (inicial) | Anolito (final) | Catolito (final) | Anódica | Catódica | Global |
| CN⁻ | 520 | 139 | 376 | 73 | - | 54 |
| Hg (II) | 206 | 206 | 6,08 | - | 97 | 42 |
| Volumen, mL | 580 | 330 | 250 | | | |

Fuente: Autores.

Analizando por separado las eficiencias en los compartimientos anódico y catódico, estas son de 73 y 97%. No obstante, la eficiencia en el compartimiento anódico realmente es cercana o igual al 100%, pero dado que la membrana de intercambio iónico permite la migración del ion CN⁻ proveniente del compartimiento catódico, la concentración de dicho anión es aumentada en el anolito. Esto se infiere teniendo en cuenta el balance global de cianuro en el reactor, dado que en el catolito la concentración de cianuro disminuyó de 520 a 376 ppm.

Por otro lado, las eficiencias globales son bajas (54% para el CN⁻ y 42% para el Hg(II)) dado que el diseño del reactor no favorece el mezclado (convección) del anolito y el catolito. Para aumentar dichas eficiencias se tendría que implementar una segunda etapa en la que los electrolitos cambien de compartimiento.

5.4.2. Foelectrólisis de la solución sintética 2 y del vertido minero real

Las condiciones establecidas mediante las pruebas electroquímicas corresponden a un electrolito con la composición de la solución 1. Con el fin de evaluar la influencia del cambio de concentración del electrolito en la eficiencia del reactor, se realizaron dos pruebas más con otras soluciones con diferente composición. Estos ensayos

tuvieron una duración de 180 minutos y fueron llevados a cabo bajo los parámetros previamente establecidos (ver tabla 2), imponiendo una corriente de 46 mA en la fuente.

- **Solución sintética 2:** La solución 2 se diferenciaba de la solución 1 por su mayor contenido de contaminantes, 1000 ppm de CN^- y 250 de Hg (II). En la puesta en marcha y al final de las pruebas se midió el potencial en los electrodos (ver tabla 4). Se observa que ellos no corresponden a los valores establecidos en el estudio electroquímico para generar la oxidación de cianuro y reducción de mercurio (II), es decir 1,15 y -1,14 V vs SCE, respectivamente.

Tabla 4. Potenciales medidos al inicio y final de la prueba con la solución sintética 2.

| Potencial | Cátodo | Ánodo |
|--------------------|---------|--------|
| Inicial [V vs SCE] | -1,2458 | 1,0634 |
| Final [V vs SCE] | -1,2918 | 1,1627 |

Fuente: Autores

Como era de esperarse estos resultados obedecen a que no se establecieron las condiciones de operación adecuadas. Estas variaciones se deben al aumento de las concentraciones, que implica una variación de la corriente necesaria para generar los potenciales en los cuales se favorecen las reacciones y así operar de forma eficiente.

Finalizada la prueba se midió la concentración de cianuro y se obtuvo una remoción de tan solo el 20%, la medición de la concentración de mercurio no se realizó debido a que la superficie del electrodo no mostró deposición del metal.

La baja eficiencia se debe a que los potenciales al comienzo de la prueba en cada electrodo no son los adecuados, en el caso del cátodo con -1,2458 V vs SCE se favorece la evolución del medio y la reducción de mercurio no ocurre [21]. Por su

parte en el ánodo el valor de 1,0634 V vs SCE no es el indicado para generar la oxidación del cianuro [24].

- **Solución real:** Se tomaron varias muestras de vertidos mineros en las zonas de Vetas, California y Sur de Bolívar, la caracterización de estas soluciones se observa en el anexo I. De tales vertidos se escogió, para el ensayo electrolítico, aquel que contenía mayor cantidad de mercurio (“Mina 1-Santander” en la tabla del Anexo I). Al igual que en el ensayo con la solución sintética 2, se midieron los potenciales en los electrodos, los cuales se presentan en la tabla 5. Nuevamente, los valores de potencial no corresponden a los que favorecen las dos reacciones de interés, debido al cambio de pH (12,5), concentración de cianuro (1612 ppm) y mercurio (143,6), así como la presencia de otras especies metálicas disueltas.

Tabla 5. Potenciales medidos al inicio y final de la prueba con la solución real.

| Potencial | Cátodo | Ánodo |
|--------------------|---------|--------|
| Inicial [V vs SCE] | -1,035 | 0,9996 |
| Final [V vs SCE] | -1,1643 | 1,1247 |

Fuente: Autores

Tal como se esperaba, el proceso de remoción bajo estos potenciales no es eficiente. Evidencia de ello es que tan sólo el 17% del cianuro del compartimiento anódico fue oxidado, adicionalmente se generaron subproductos que hicieron cambiar la coloración de la solución a un amarillo oscuro (ver figura 32). Por otro lado, no hubo evidencia de deposición de mercurio sobre la superficie del cátodo.

Figura 32. Fotografía del cambio de la coloración de la solución real en el compartimiento anódico.



Fuente: Autores.

La remoción de otros metales, distintos al mercurio, también fue despreciable, tal como se muestra en tabla 6.

Tabla 6. Caracterización de la solución real antes y después de la prueba fotoelectrolítica.

| Parámetro | pH | CN ⁻ (ppm) | Hg (ppm) | Fe (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Zn (ppm) | Ag (ppm) | Au (ppm) |
|----------------|------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Antes | 12.5 | 1612.0 | 143.6 | 173.1 | 31.50 | 24.3 | 314.6 | 0.8073 | 1.811 |
| Después | 12.7 | 1336.03 | - | 166.68 | 31.11 | 22.6 | - | 0.6201 | 1.5030 |

Fuente: Autores

La baja remoción de cianuro y mercurio en esta solución obedece a que no se tienen las condiciones energéticas necesarias para su tratamiento (densidad de corriente y potencial). Los potenciales obtenidos al comienzo de la prueba para el cátodo y el ánodo, -1,035 y 0,9996 V vs SCE respectivamente, no permiten superar la corriente capacitiva de reducción de la capa pasiva para el cátodo [9] ni producir la respuesta a la oxidación del cianuro en el ánodo [24].

6. CONCLUSIONES

A partir del estudio teórico de varios reactores electrolíticos, se seleccionó el reactor de cilindro rotatorio (RCE) para su adaptación al proceso fotoelectroquímico, teniendo en cuenta sus ventajas tales como distribución homogénea de corriente y potencial a lo largo del mismo, eficiencia en procesos electrolíticos de reducción de iones metálicos y facilidad de irradiación de los fotoánodos a través de una pared transparente en el reactor.

Mediante simulaciones realizadas en COMSOL Multiphysics™ para el RCE se comprobó que existe una distribución de flujo homogéneo a lo largo del cilindro rotatorio, además se implementó la construcción de una entrada y salida en la parte anódica para obtener una distribución de flujo lo más homogénea posible y aumentar la convección de la especie electroactiva.

A partir del estudio electroquímico a nivel macroelectrolítico se determinaron y validaron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la fotoelectrólisis de una solución cianurada de mercurio en el reactor construido. Tales condiciones fueron: Relación de áreas catódica/anódica de 13,6, potenciales anódico y catódico de 1,15 y -1,14 V vs SCE, respectivamente, y densidades de corriente en ánodo y cátodo de 5,25 y 0,385 mA/cm², respectivamente.

Es posible realizar la remoción simultánea de mercurio y cianuro de soluciones sintéticas con la concentración estudiada bajo las condiciones de operación adecuadas, habiendo alta eficiencia en cada compartimento, 73% de remoción de cianuro para el anódico y 97% para el catódico en 240 minutos de duración.

7. RECOMENDACIONES

Llevar a cabo estudios electroquímicos para determinar las condiciones energéticas necesarias para lograr la eficiente remoción fotoelectrolítica de cianuro y mercurio en soluciones con diferentes concentraciones, así como en vertidos reales, y poder implementar el proceso fotoelectroquímico en la descontaminación de estas soluciones reales.

Determinar y aplicar una estrategia de modificación del reactor, de tal manera que luego de una primera etapa fotoelectrolítica, los electrolitos cambien de compartimiento para una segunda etapa de fotoelectrólisis, y de esta forma lograr una eficiencia global en el reactor cercana al 100%.

Estudiar el comportamiento fotoelectrocatalítico del catalizador ($\text{TiO}_2\text{-N}$) sobre otros sustratos diferentes al acero inoxidable 304, con miras a aumentar la corriente fotogenerada y disminuir así las necesidades energéticas en el reactor.

Llevar a cabo un estudio completo de selección del material y la geometría del cátodo, de tal manera que se pueda aumentar de manera importante el área del fotoánodo y así aumentar la corriente fotogenerada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. R. Alonso Gómez, Electroseparación selectiva de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato, Tesis de doctorado, México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2007.
- [2] A. Racéndiz, S León, J. L. Nava, F. Rivera, Mass transport studies at rotating cylinder electrode during zinc removal from dilute solutions, *Electrochemical Acta* 56 (2011) 1455–1459
- [3] Alejandro R. Alonso, Gretchen T. Lapidus, Ignacio González, Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor (RCE), *Hydrometallurgy* 92 (2008) 115 – 123.
- [4] B. K. Moon. Objetivos de desarrollo del Milenio, Informe Naciones Unidas, New York, 2009
- [5] C. A., Jaramillo Páez, A. J. Giraldo, G., Taborda Ocampo. Construcción de un reactor electroquímico para electrocoagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales *Revista Universidad de Caldas*, Julio - Diciembre 2005, págs. 145-158
- [6] CDMB, Plan de ordenamiento del recurso hídrico para la microcuenca del río vetas. Propuesta Preliminar. Bucaramanga. 2010
- [7] Contreras Moreno, R., Pinzón Ángel, J.M., Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia), Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica (2001).

[8] D.R Gabe, G.D. Wilcox, JG Garcia, F. Walsh. The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *J Appl Electrochem* 1998; 28:759–80

[9] E.L. Castellanos Leal y M.L. Rey Veloza, Obtención de fotoánodos de N-TiO₂ con actividad fotocatalítica con luz visible para su uso en la reducción fotoelectrocatalítica de mercurio. Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

[10] E.P. Rivero, P. Granados, F.F. Rivera, M. Cruz, I. González, Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3042–3049.

[11] F. F. Rivera Iturbe, Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados. Tesis de doctorado, México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.

[12] F. F. Rivera, I. González and J. I. Nava, Copper removal from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor, *Environmental Technology*, 29:8, 817 – 825

[13] F. F. Rivera, J. L. Nava, M. T. Oropeza, A. Racéndiz, G. Carreño, Mass transport studies at rotating cylinder electrode: Influence of the inter-electrode gap, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3275–3278.

[14] F. Rivera, M. Cruz-Díaz, E. P, R. I. González, Elementos de análisis de reactores electroquímicos para su diseño y caracterización, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, pág. 6.

[15] F. Walsh, Un primer curso de ingeniería electroquímica, editorial club universitario, enero 2000, capítulo 6, pág. 175-178.

[16] Fernando F. Rivera, José L. Nava, Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE) Influence of using plates and concentric cylinder as counterelectrodes, *Electrochemical Acta* 52 (2007) 5868–5872.

[17] G. López, A Vargas, M. Gutiérrez, R. Ramírez. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista. Internacional Contam. Ambie.* 27 (1) 75-84, 2011

[18] I. Rodríguez Torres, Caracterización del transporte de masa para un reactor de flujo canal con electrodos bidimensionales, Tesis de maestría, México: Universidad Autónoma Metropolitana, 1996.

[19] J Blanco, S. Malato, J Peral, Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones, capítulo 11, pág. 255

[20] J. Low, P. D. LEÓN, F WALSH, The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to electrodeposition of metals. *Aust. J. Chem.*, 58, 246–262 (2005).

[21] J.A. Bustamante, Estudio electroquímico de la reducción de cianocomplejos de mercurio en acero inoxidable y grafito en efluentes de la minería aurífera, Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012

[22]. K. Byraooa, M. YOSHIMURA. *Handbook of hydrothermal technology* (2001).

[23] L.C. Jacome Contreras, Y.P. Cárdenas, Evaluación e implementación de un sistema catódico en una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro. Trabajo de pregrado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.

[24] L.F. Ardila Alvarado, S.N. Fuentes Torres, Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, TiO₂-N. Trabajo de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2012.

[25] M.S.M. Abdel-Aziz, A.H. El-Shazly, H.A. Farag, G.H. Sedahmed, Mass transfer behavior of rotating square cylinder electrochemical reactor in relation to wastewater treatment, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2870–2875

[26] N. Alonso Vante, *Electroquímica y electrofotocatálisis*, vol. 1 materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Universidad de Poitiers, buenos aires, 2003.

[27] O. E. Sáenz, C. M. VALDERRAMA, Implementación de la metodología para la determinación de cianuro libre en las aguas suministradas por el laboratorio departamental de salud pública mediante el método: voltamperometría de redisolución. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010. 48p.

[28] Osma, J., Tobo, A. G, Evaluación del proceso fotoelectrolítico de remoción de Hg (II) en soluciones cianuradas utilizando fotoánodo de TiO₂ soportado en acero inoxidable AISI 304. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2010. P.

[29] P. Granados, F. F. Rivera, I. González, E. P. Rivero, Modeling and Simulation of a Rotating Cylinder Electrode Reactor for Metal Recovering. *ECS Transactions*, 20 (1) 73-81 (2009).

[30] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* Vol. 293. 2001.

[31] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A Arancibia, B. Loeb, J. Rodríguez, Fotocatálisis asistida por potencial. En: programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Buenos Aires. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química. 2001. 24 p

[32] Sobral, L.G.S, Santos, R.L.C., Barbosa, L.A.D. Electrolytic treatment of mercury-loaded activated carbon from a gas cleaning system. *Center for Mineral Technology* 261-195-201. Brasil 2000.

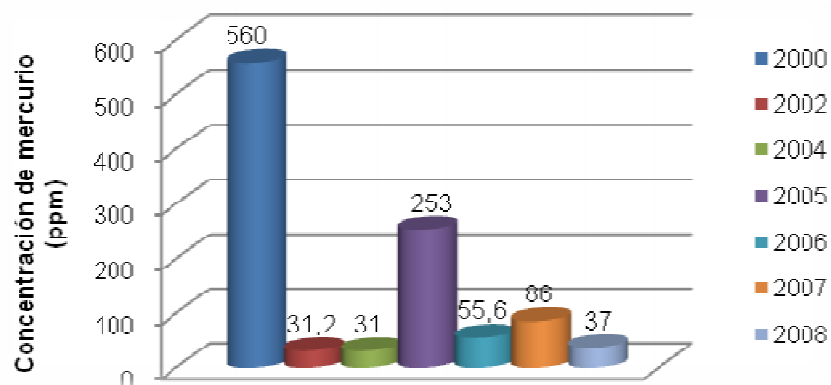
[33]. V. Augugliaro, J. Blanco, J. Cáceres, G. Marcí y J. Soria, *Catalysis Today*, 54, 245–253 (1999).

ANEXOS

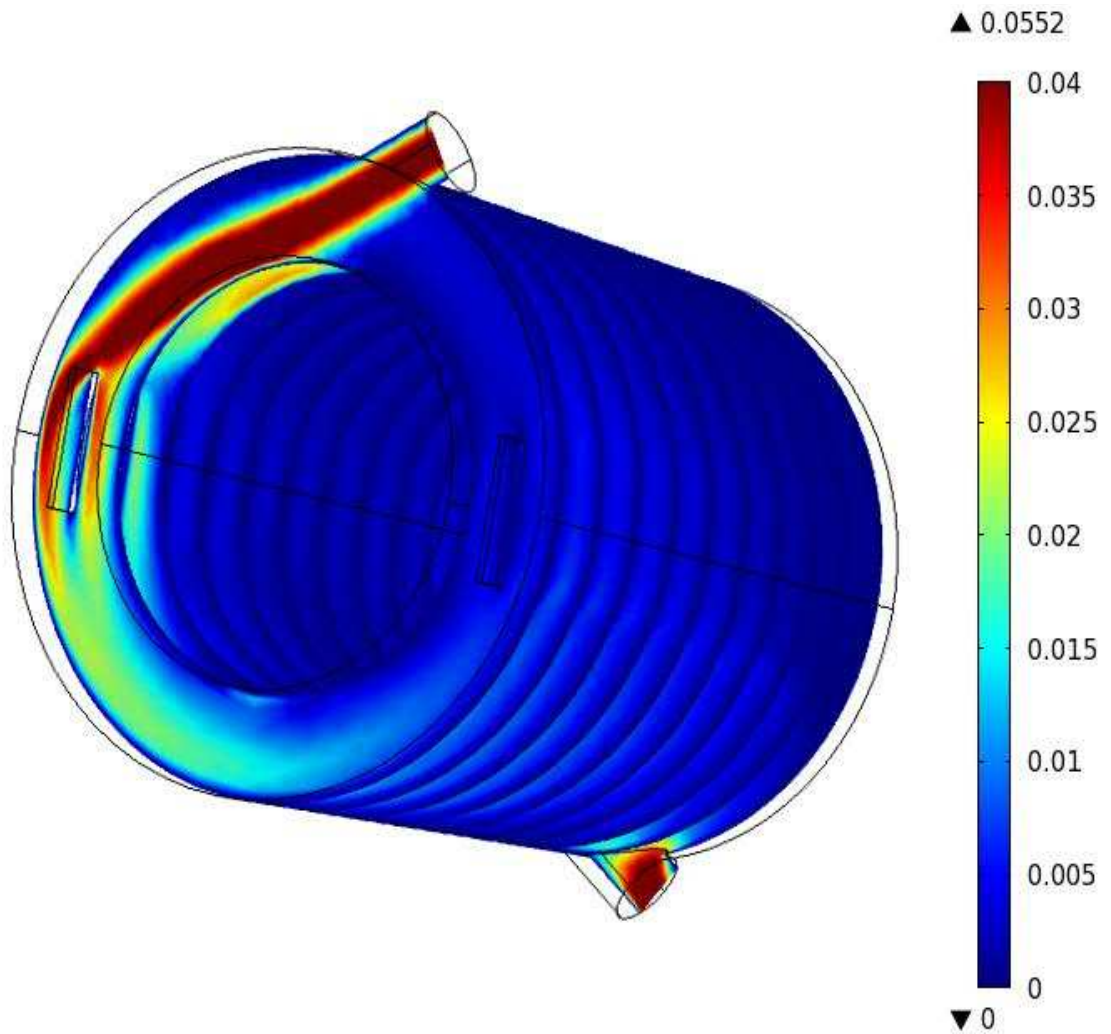
Anexo A. Concentraciones típicas de cianuro y mercurio en la quebrada la baja, periodo de 2002-2010

| Quebrada la Baja | | |
|------------------|---------------|-----------------|
| Año | CIANURO (ppm) | MERCURIO (ppm) |
| 2002 | 0,004 – 3,580 | 0,0011 – 0,0121 |
| 2003 | 0,004 – 2,050 | 0,0011 – 0,0713 |
| 2004 | 0,010 – 2,390 | 0,0009 – 0,0442 |
| 2005 | 0,012 – 4,94 | 0,0011 – 0,0740 |
| 2006 | 0,004 – 1,060 | 0,0006 – 0,0556 |
| 2007 | 0,029 – 2,500 | 0,0012 – 0,0132 |
| 2008 | 0,015 – 4,130 | 0,0010 – 0,0120 |
| 2010 | 0,015 – 1,08 | 0,0008 – 0,0032 |

Anexo B concentración de mercurio en vertidos mineros según CDMB periodo de (2000- 2008)

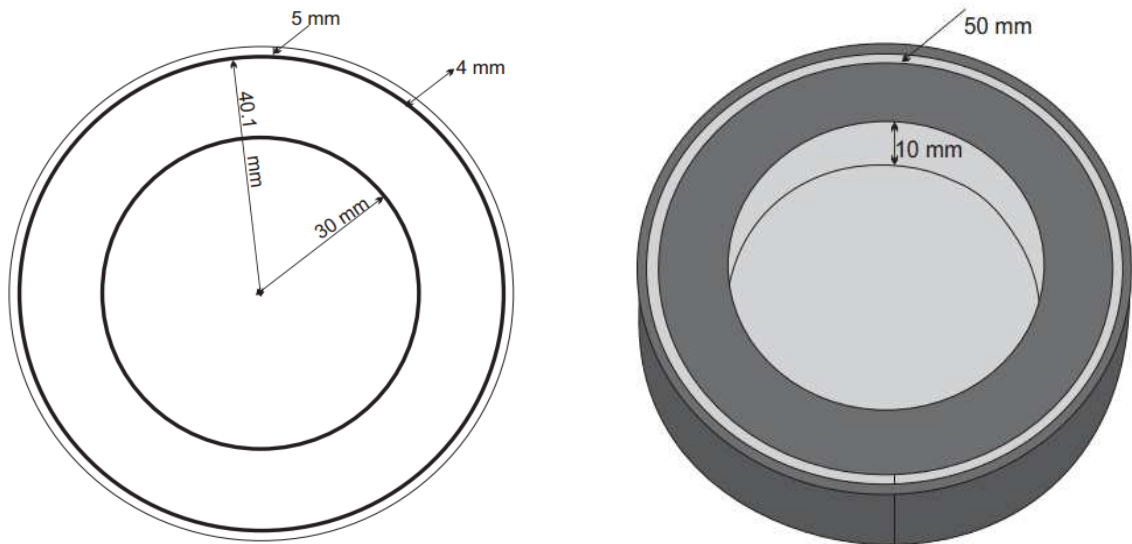


Anexo C. Distribución de velocidad en el compartimiento anódico con entrada y salida tangenciales.

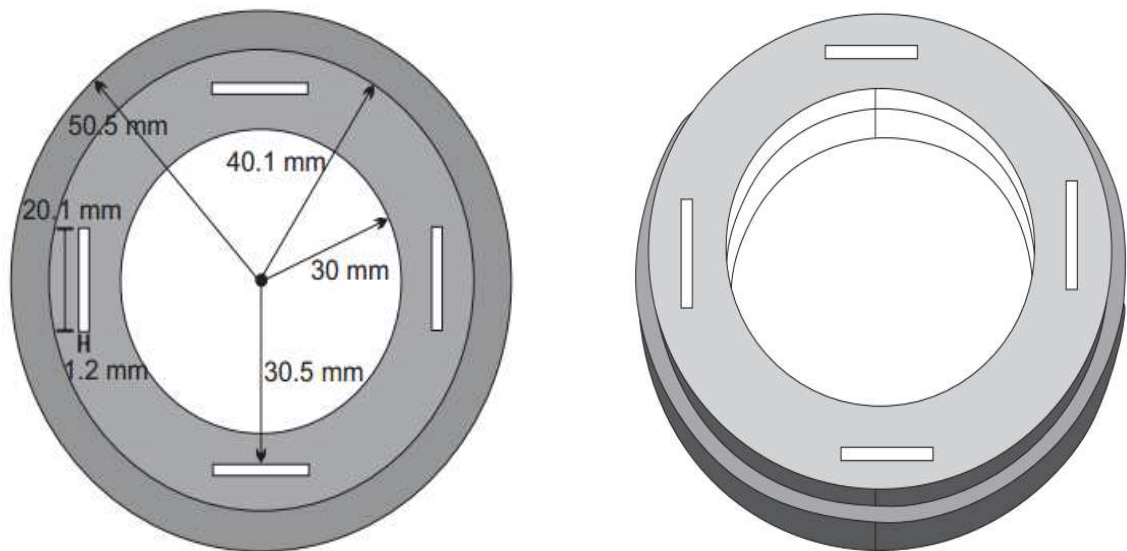


Anexo D. Diseño para la tapa superior e inferior.

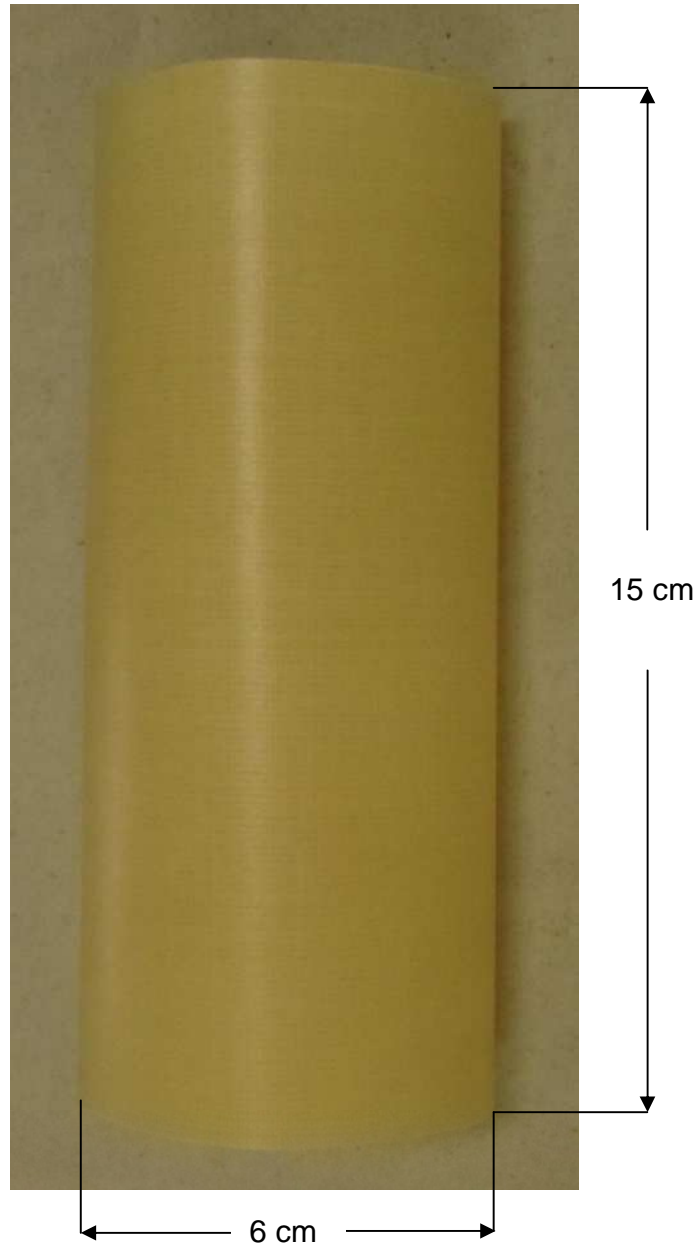
1. Tapa Inferior



2. Tapa Superior

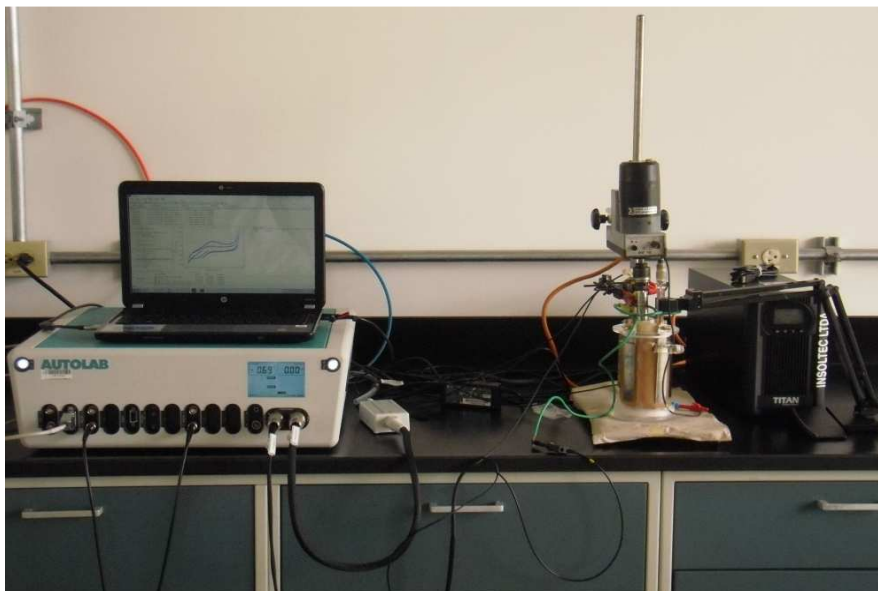


Anexo E. Adecuación de la membrana de intercambio iónico.

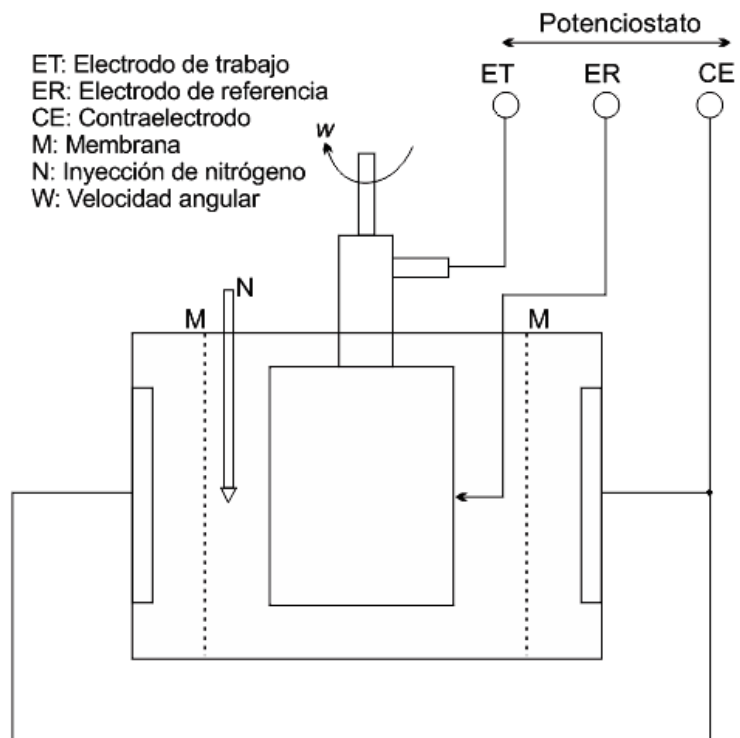


Anexo F. Montaje para las pruebas electroquímicas.

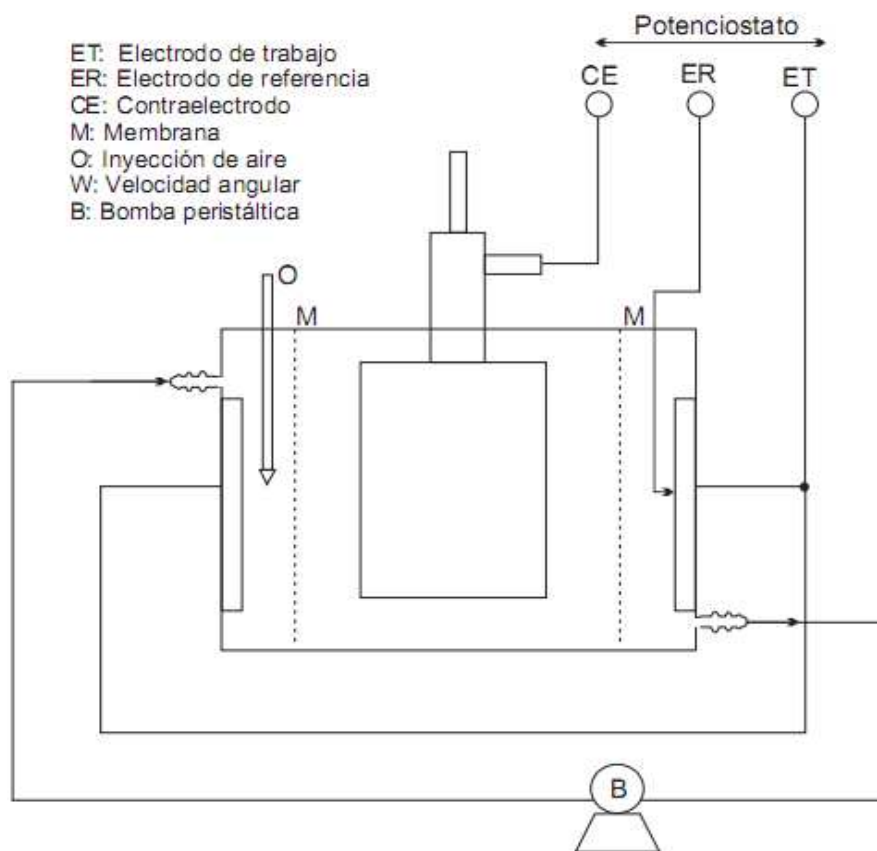
1. Cátodo



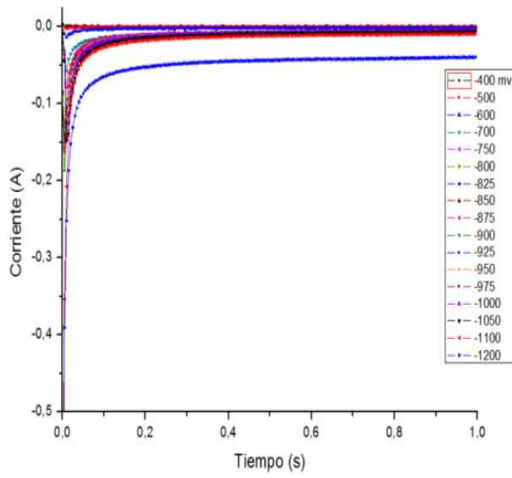
Laboratorio de electroquímica, centro de materiales y nanociencia, CMN, UIS.



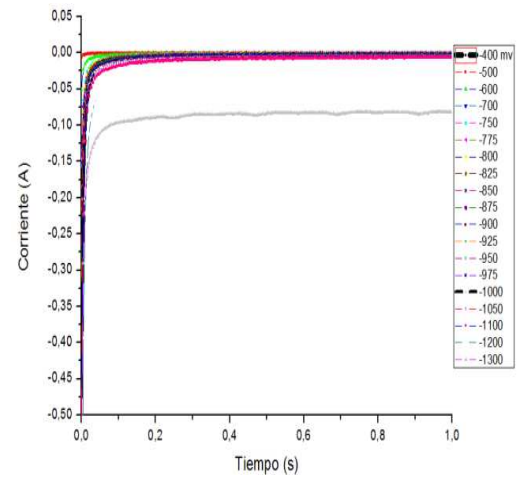
2. Ánodo



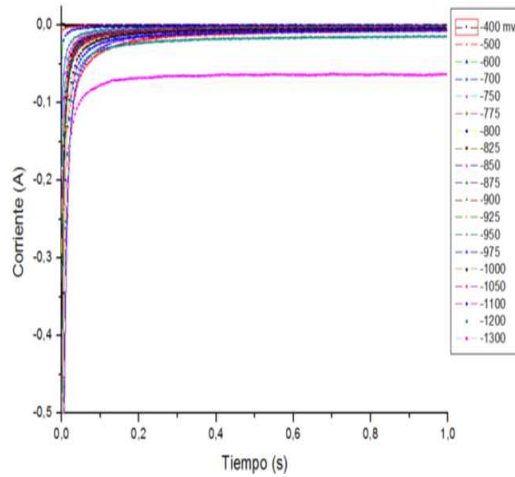
Anexo G. Cronoamperogramas para las diferentes velocidades de agitación.



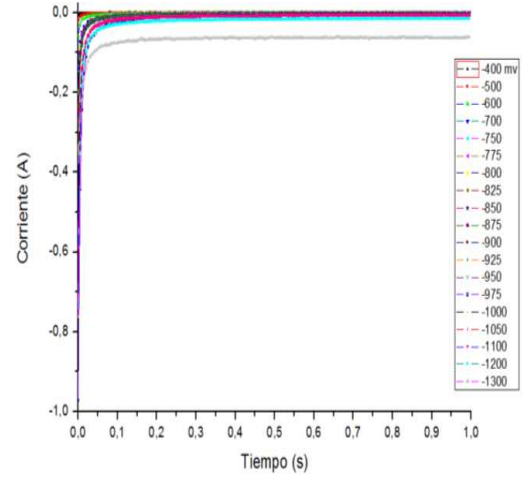
100 rpm



300 rpm



200 rpm



400 rpm

Anexo H. Montaje experimental

1. Monitoreo del Potencial



Anexo I. Caracterización de los vertidos mineros provenientes de las minas de Santander y Sur de Bolívar.

| Parámetro | Mina 1-Santander | Mina 2-Santander | Mina 3-Santander | Mina 4-Sur de Bolívar |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| pH | 12.5 | 10.6 | 9.6 | 12.2 |
| CN⁻ (ppm) | 1612.0 | 4160.0 | 4940.0 | 2600.0 |
| Hg (ppm) | 143.6 | 42.4 | 37.2 | - |
| Fe (ppm) | 173.1 | 234.0 | 30.4 | 16.3 |
| Cu (ppm) | 31.5 | 112.4 | 174.5 | 366.3 |
| Ni (ppm) | 24.3 | 2.6 | 3.4 | 3.7 |
| Zn (ppm) | 314.6 | 281.3 | 76.7 | 58.4 |
| Ag (ppm) | 0.8073 | 68.0 | 21.0 | 11.2 |
| Au (ppm) | 1.811 | 3.5 | 1.0 | 7.4 |