



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**ELIMINACIÓN DE CLOROFENOLES EN UN
REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO ECCOCEL**

T É S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

GONZALO CUAUHTÉMOC GARCÍA BELTRÁN

JAIME MEJÍA LUENGAS

DIRECTOR DE TESIS

DR. MIGUEL ANGEL ARELLANO GONZALEZ



FES ZARAGOZA, CDMX 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Gonzalo

A mis padres, por brindarme siempre su apoyo durante la carrera y en el desarrollo de la tesis, por sus sabios consejos que influyeron mucho en mis decisiones, por motivarme a seguir adelante y jamás darme por vencido.

A mi asesor Miguel Angel Arellano González por permitirme trabajar con él, apoyarme en todo momento y abrirme las puertas a mejores oportunidades.

Al profesor Francisco Javier Almazán Ruiz por brindarme su amistad y su apoyo en el desarrollo de la tesis, por sus enseñanzas y sus consejos.

A mis compañeros y amigos de la carrera por su amistad, por su apoyo y motivaciones para seguir adelante.

Jaime

A mi madre, por darme su apoyo en todo momento y nunca rendirse, corregirme y alentarme para seguir superándome, guiando me por el buen camino siempre con sus palabras y consejos que se marcaron en mi para siempre.

A un amigo y al mismo tiempo mi asesor Miguel Ángel Arellano González que me permitió trabajar bajo su tutela, brindándome apoyo y amistad por igual y que con su experiencia logro mostrarme panoramas completamente desconocidos.

Al maestro de doctores Francisco Javier Almazán Ruiz por ser un guía durante mi formación académica, un amigo cuando más lo necesite y que con sus sabios consejos permitió que un servidor jamás se detuviera.

A mi pequeña Violette Juliet Mejía Nochebuena que es mi pilar, mi razón se seguir, por estar ahí para darme siempre un abrazo cuando más lo necesito.

A mis compañeros, amigos y hermanos por brindarme su amistad; Cesar Salas, Fernando Monterrosa, David Navarrete, Gonzalo García, Fernando Barrera, Ramiro Zarate, Leonardo Ponce, Edgar Flores motivando siempre seguir adelante y jamás darme por vencido.

Contenido

Resumen	1
Introducción.....	2
Capítulo 1. Antecedentes.....	4
1.1. Aguas residuales	4
1.1.1. Clorofenoles.....	5
1.1.2. Toxicidad de clorofenoles	5
1.2. Métodos de eliminación de clorofenoles	6
1.2.1. Métodos fisicoquímicos.....	6
1.2.2. Métodos biológicos.....	7
1.2.3. Métodos químicos.....	8
1.2.4. Descloración electroquímica	8
1.3. Formación de electrodos como cátodos.....	9
1.4. Reactores electroquímicos	10
1.4.1. Reactor electroquímico (ECCOCEL).....	11
1.5. Modelamiento y simulación de reactores electroquímicos	13
1.6. Justificación	15
1.7. Hipótesis	16
1.8. Objetivos generales.....	16
1.9. Objetivos específicos	16
Capítulo 2. Materiales y metodología.....	17
2.1. Materiales.....	17
2.2. Metodología	17
2.1.1. Estudio termodinámico para los baños de electrodeposición de Ni-Pd	17
2.1.2. Preparación de electrodo Pd-Ni/Ti	18
2.1.3. Electrodeposición a corriente constante (potenciostáticamente).....	19
2.2. Arranque y manejo del reactor electroquímico.....	19
2.3. Medición de 2-clorofenol.....	22
2.4. Modelamiento y simulación del reactor electroquímico tipo ECCOCEL	22
Capítulo 3. Resultados.....	23

3.1. Estudios termodinámicos para el baño de electrodepósito Ni-Pd.....	23
3.2. Estudio voltamperométrico de reducción de iones Pd, Ni y Pd-Ni	27
3.3. Electrodepósito a corriente constante (potenciostáticamente).....	31
3.4. Reducción y adsorción de hidrógeno.....	32
3.5. Descloración electroquímica.....	34
3.6. Simulación del reactor electroquímico	38
Capítulo 4. Conclusiones.....	41
Referencias	42
Anexo. Modelado en 3D del reactor electroquímico tipo ECCOCEL	47

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de trabajo de la celda electroquímica.	18
Figura 2. Celda electroquímica de tres electrodos.....	19
Figura 3. Reactor electroquímico tipo ECCOCEL.	21
Figura 4. Estudio termodinámico de la solución electrolítica de Ni. a) Diagrama de existencia-predominio. b) Diagrama de fracción de especies de Ni complejadas con NH ₃ . 24	
Figura 5. Estudio termodinámico de la solución electrolítica de Pd. a) Diagrama de existencia-predominio. b) Diagrama de fracción de especies de Pd complejadas con NH ₃ . 26	
Figura 6. Voltamperometrías de reducción de Ni ²⁺ a Ni ⁰ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un intervalo de potenciales de (-0.6 a -1.3 V).....	27
Figura 7. Voltamperometrías de reducción de Pd ²⁺ a Pd ⁰ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un intervalo de potenciales de (-0.3 a -0.7 V).....	28
Figura 8. Voltamperometrías de reducción de Ni ²⁺ -Pd ²⁺ a Ni ⁰ -Pd ⁰ . a) Velocidad de barrido de 20 mV/s y b) Voltamperometrías de reducción de Ni ²⁺ -Pd ²⁺ a Ni ⁰ -Pd ⁰ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un inervalo de potenciales de -0.6 a -0.9 V.	30
Figura 9. Formación del electrodo de Pd-Ni/Ti a potencial constante de -0.7 V. a) Cronoamperometría depósito b) Electrodo formado de Pd-Ni/Ti.	31
Figura 10. Voltamperometrías de reducción y adsorción de hidrógeno en ácido sulfúrico. a) barrido catódico y anódico, b) estudio E _λ en un intervalo de potenciales de -0.1 a -0.8 V vs Ag/AgCl _(s) /KCl _(sat) . Electrodo de Pd-Ni/Ti a una velocidad de barrido de 20 mv/s.....	33
Figura 11. Descloración electroquímica a -40 mA y 1 LPM.....	35
Figura 12. Descloración electroquímica a -70 mA y 1 LPM.....	35
Figura 13. Descloración electroquímica a -40 y 1.2 LPM.....	37
Figura 14. Descloración a -70 mA y 1.2 LPM	37
Figura 15. Vectores de velocidad dentro del reactor electroquímico tipo ECCOCEL.....	39

Figura 16. Comportamiento de la presión ejercida por el fluido en el seno del reactor electroquímico tipo ECCOCEL..... 40

Figura 17. Esquema 3D del reactor electroquímico tipo ECCOCEL realizado en COMSOL Multiphysc..... 48

Índice de tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en la experimentación..... 17

Tabla 2. Condiciones de operación..... 21

Tabla 3. Dimensiones del cuerpo del reactor..... 47

Tabla 4. Dimensiones de la entrada y salida del reactor..... 47

Tabla 5. Condiciones de frontera..... 49

Definiciones

u : Campo de velocidad

p : Presión

κ : Energía cinética turbulenta

ϵ : Tasa de disipación turbulenta

ρ : Densidad

T : Temperatura

μ : Viscosidad dinámica

μ_T : Viscosidad turbulenta

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la eliminación de 2-clorofenol mediante la descloración electroquímica en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL. Se utilizó como electrodo de trabajo una aleación de Ni-Pd soportado en una placa de Titanio, una placa de acero como contraelectrodo y un electrodo de referencia de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(sol)}/\text{KCl}_{(sat)}$. Para la aleación de Ni-Pd se realizó un estudio termodinámico donde se obtuvieron las condiciones para los baños de electrodeposición en la placa de Titanio, las cuales fueron a pH 8.5 y una concentración de 3 M NH_3 . Por otro lado, se hicieron estudios voltamperométricos en los baños de electrodeposición obteniendo un potencial de -0.7 V para la reducción de los iones Ni^{+2} y Pd^{+2} , dicho potencial se utilizó para la síntesis del electrodo de aleación Ni-Pd sobre una placa de Titanio mediante un estudio cronoamperométrico. Posteriormente, sintetizado el electrodo, se realizaron estudios voltamperométricos en sentido catódico y anódico de reducción en una solución 5 mM H_2SO_4 obteniendo el mínimo potencial para utilizarlo en las descloraciones que fue de -0.5 V o -40 mA. Con los datos de potencial mínimo se llevó a cabo la descloración electroquímica a -40 mA y -70 mA, y a dos flujos de entrada 1 y 1.2 LPM. En cada experimentación se recolectaron muestras en un intervalo de 10 minutos desde el inicio hasta el final de la operación del reactor, las cuales se determinaron mediante HPLC a un flujo de 1 mL/min. Los resultados obtenidos dieron las condiciones óptimas de operación del reactor, caudal de 1 LPM e intensidad de corriente de -70 mA, ya que permitió tener un 98% de eliminación y una cinética de descloración de 0.46 g/L. Finalmente se realizó una simulación considerando funciones en la pared dando como resultado estudios de escalamiento manteniendo las velocidades y presiones locales de manera constante como criterios de escalamiento, esto con la finalidad de realizar el proceso en reactor a mayor tamaño (planta piloto e industrial).

Introducción

Los contaminantes presentes en el medio acuático son el reflejo de las sustancias químicas empleadas en procesos industriales y en la formulación de productos comerciales. Los clorofenoles son compuestos orgánicos muy tóxicos y ampliamente distribuidos en el ambiente ya que existe una larga tradición de su empleo debido a sus propiedades físicas y químicas, que les dan aplicaciones como disolventes, fitosanitarios, preservadores de madera, limpiadores, etc. En otras ocasiones los compuestos organoclorados aparecen en forma de subproductos en procesos químicos en los que intervienen el cloro o sus derivados, como es el caso del blanqueo de pasta de papel o la cloración del agua. Debido a sus propiedades antimicrobianas, se les ha utilizado para preservación de la madera, pinturas, fibras vegetales, cuero, y como desinfectantes.

Los clorofenoles son un tipo de compuestos orgánicos tóxicos enumerados por la Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés EPA) como contaminantes prioritarios. Debido a las numerosas aplicaciones de los clorofenoles favorecen su presencia en las aguas residuales, sedimentos, aguas subterráneas, suelos y gases emitidos por diversas industrias, por lo cual constituyen un riesgo grave tanto para la salud como para el ambiente ya que son altamente tóxicos. (Remtavares, Madrid blogs, Importancia medioambiental y necesidad de tratamiento de los clorofenoles, 2014)

La mayoría de los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente excepto el 2-clorofenol (2-CP). El 2-clorofenol es un líquido incoloro o de color ámbar, con un olor desagradable, soluble en alcohol, éter y soluciones alcalinas. El 2-CP es un compuesto con una solubilidad en agua (28.5 g/L), por lo que puede emigrar fácilmente a medios acuosos y contaminarlos. Según la constante de Henry (1.31×10^{-2} atm·L/ mol) y la presión de vapor (2.9×10^{-3} atm), el compuesto tiene baja volatilidad.

Existen procesos para eliminar los compuestos fenólicos halogenados los cuales son; procesos químicos y fisicoquímicos (irradiación con luz, incineración, adsorción, fotocátalisis y oxidación química), además de biológicos (respiración aerobia y anaerobia).

Sin embargo, en el caso de los procesos químicos y fisicoquímicos se implican mayores costos en el tratamiento y pueden dar como productos compuestos más tóxicos que el 2-CP (Mohn y Tiedje, 1992). En el caso de los procesos biológicos, la técnica comúnmente utilizada para el tratamiento de aguas residuales se realiza mediante degradación biológica ya que es una técnica adecuada para tratar aguas residuales de orígenes diversos como por ejemplo las aguas urbanas. La desventaja que tiene este proceso es que algunos compuestos orgánicos altamente tóxicos, como es el caso del 2-clorofenol, reducen su eficiencia, así como también los largos periodos de tiempo que se ocupan, por lo cual estos métodos por sí solos no son altamente efectivos. (Guerra Blanco, 2010).

Otro método para el tratamiento del 2-clorofenol, es mediante procesos electroquímicos, la cual es considerada una tecnología limpia. En el presente trabajo de investigación se estudia la descloración electroquímica haciendo énfasis en su aplicación para la degradación de 2-clorofenol mediante la electrodeposición que se realizó en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL para una aleación de Níquel-Paladio soportado en una placa de titanio.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Aguas residuales

Se consideran Aguas Residuales a los líquidos que han sido utilizados en las actividades diarias de una ciudad (domésticas, comerciales, industriales y de servicios). Comúnmente las aguas residuales suelen clasificarse como:

- Aguas Residuales Municipales. Residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratados en una planta de tratamiento municipal
- Aguas Residuales Industriales. Las Aguas Residuales provenientes de las descargas de Industrias de Manufactura

Otra forma de denominar a las Aguas Residuales es en base al contenido de contaminantes que esta porta, así se conocen como:

- Aguas negras. Las Aguas Residuales provenientes de inodoros, es decir, aquellas que transportan excrementos humanos y orina, ricas en sólidos suspendidos, nitrógeno y coliformes fecales.
- Aguas grises. Las Aguas Residuales provenientes de tinajas, duchas, lavamanos y lavadoras, que aportan sólidos suspendidos, fosfatos, grasas y coliformes fecales, esto es, aguas residuales domésticas, excluyendo las de los inodoros.
- Aguas negras industriales. La mezcla de las aguas negras de una industria en combinación con las aguas residuales de sus descargas. Los contaminantes provenientes de la descarga están en función del proceso industrial, y tienen la mayoría de ellos efectos nocivos a la salud si no existe un control de la descarga.

1.1.1. Clorofenoles

El 2-clorofenol (2-CP) es un compuesto que se utiliza en la industria para la producción de herbicidas, pesticidas, conservantes de la madera, productos farmacéuticos y colorantes, entre otros (Majumder y Gupta 2007; Vallejo y col. 2015). Es un contaminante persistente contenido en los efluentes industriales y presente en diversos cuerpos de agua. El 2-CP es caracterizado por tener alta toxicidad, resistencia a la biodegradabilidad y tendencia a bioacumularse en el organismo (Methatham y col. 2011), y se encuentra en la lista de contaminantes prioritarios de la ley de aguas limpias por la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América (USEPA) y por la Decisión n° 2455/2001/CE del Parlamento Europeo (Zhang y col. 2015). Hoy en día, la acumulación de este compuesto aromático clorado en el ambiente representa un problema de contaminación que urge resolver. Por lo que se han utilizado diferentes métodos para eliminar el 2-clorofenol en aguas residuales, tales como: fisicoquímicos, oxidación avanzada (POA), oxidación electroquímica y biológica. Estos métodos de eliminación están generalmente limitados cuando se aplican individualmente, ya que pueden requerir de materiales costosos, gastos energéticos altos, concentraciones bajas de contaminante y/o tiempos largos de proceso. En el caso de los métodos fisicoquímicos, no son una solución real, ya que el contaminante es confinado en resinas o polímeros sin disminuir la toxicidad. El gas hidrogeno (H_2) se ha utilizado en hidrodeshalogenación (HDH) y descloración de clorofenoles (CPs); donde el H_2 puede generar radicales activos, los cuales intervienen en la reducción de compuestos como los clorofenoles (Sun y col. 2012). La descloración reductiva electroquímica se presenta como un método prometedor debido a sus diferentes ventajas como: reacción rápida, bajo costo de equipo (celdas electroquímicas y cátodos), condiciones de reacción suaves, y no produce contaminantes secundarios tóxicos (Kulikov y col. 1996, Cheng y col. 2003).

1.1.2. Toxicidad de clorofenoles

Los clorofenoles son tóxicos, carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos. La mayoría de ellos son corrosivos para la piel y los ojos y pueden llegar a ser absorbidos a

través de la piel en cantidades importantes. Dentro de este grupo de clorofenoles, destaca por su toxicidad el 2,4,6-triclorofenol, el cual es carcinógeno en animales, causando linfomas, leucemia y cáncer de hígado por exposición mediante vía oral. Además, se encuentra clasificado en el Grupo B2 (probablemente carcinógeno para los humanos) por la EPA. Asimismo, producen un impacto negativo muy importante en el medio ambiente. Su toxicidad en los organismos acuáticos es muy elevada, aunque varía en función de la naturaleza y del grado de cloración de la molécula. En general, un aumento de éste conlleva un incremento en la toxicidad. No obstante, esta tendencia no siempre se cumple, con lo que es inapropiado utilizar un criterio común de calidad de las aguas para todos los clorofenoles como conjunto. Por ello, los estudios sobre su toxicidad se realizan evaluando el efecto tóxico de los clorofenoles por separado.

El 2-clorofenol constituyen un problema grave de contaminación del medio ambiente, ya que, a pesar de su elevada toxicidad, persistencia y bioacumulación, estos compuestos siguen siendo muy utilizados en la industria. (Remtavares, Madrid blogs, Importancia medioambiental y necesidad de tratamiento de los clorofenoles, 2014)

1.2. Métodos de eliminación de clorofenoles

1.2.1. Métodos fisicoquímicos

Adsorción. Utilizan materiales porosos, como el carbón activado o resinas poliméricas, con una alta área superficial que tengan tendencia a retener los compuestos deseados.

- a) **Adsorción con carbón activado.** Se emplea para eliminar compuestos orgánicos. Se puede utilizar en forma granular (columnas de carbón activado granular, GAC) y en polvo (PAC). Existe una amplia variedad de compuestos orgánicos para los que la adsorción con carbón activo tiene una gran capacidad de eliminación de las aguas residuales: hidrocarburos aromáticos mono y polinucleares, compuestos fenólicos, organohalogenados, surfactantes, en general una amplia variedad de familias

orgánicas de alto peso molecular. El problema de este método es el elevado costo de regeneración de adsorbente. (Orozco Barrenetxea & Pérez Serrano, 2011).

- b) **Adsorción con resinas.** Existen resinas adsorbentes sintéticas con un área superficial elevada que se emplean en la recuperación de compuestos orgánicos. La eficiencia del adsorbente depende de la concentración del compuesto orgánicos y de la presencia de otras sustancias y de sales en la corriente acuosa. Algunas de las resinas más empleadas son de estructura basada en el polimetacrilato o estireno. (Ortiz Lozoya, 2002).

Extracción líquido-líquido. Se utiliza industrialmente para efluentes con concentraciones elevadas de contaminantes. La ventaja de estos procesos es que se recuperan los compuestos, sin embargo, requiere la utilización de disolventes para aumentar el coeficiente de partición con una cinética de extracción rápida, además de que las pérdidas de disolvente pueden ser significativas creando así un problema adicional de contaminación. (Guerra Blanco, 2010).

1.2.2. Métodos biológicos

Los clorofenoles pueden ser eliminados del ambiente por bacterias que realizan una biotransformación del compuesto, en donde la velocidad de biodegradación dependerá de la cantidad de microorganismos presentes y de las características del medio: pH, nivel de oxígeno, cantidad de nutrientes y temperatura, etc. (Cantar y col., 1991).

En condiciones aerobias, la ruta metabólica seguida por los compuestos clorofenólicos involucra primero una hidroxilación para formar los correspondientes clorocatecoles, seguida de la ruptura del anillo en posición orto, que es catalizada por enzimas dioxigenasas. Posteriormente ocurre la pérdida espontánea de cloro durante el paso de lactonización, hasta finalmente producir CO₂, H₂O y iones cloro, en otras palabras, la mineralización completa del compuesto haloaromático. Sin embargo, en el caso del 2-CP

puede existir inactivación de las dioxigenasas provocando la acumulación de intermediarios (Farrel y Brid., 1999).

En condiciones anaerobias, se ha encontrado que la vía de eliminación del 2-CP es la deshalogenación reductiva, provocando la formación del fenol como principal intermediario el cual tiene una toxicidad diez veces menor. El fenol también es difícil de degradar, pero la degradación se puede conseguir con mucha mayor facilidad que en el caso del 2-clorofenol. Posteriormente ocurre la formación de benzoato por medio de la carboxilación del fenol, y este compuesto es fácilmente metabolizable por digestión anaerobia a metano y dióxido de carbono (Basu y col. (1996), Haggblom y col. (1993)).

1.2.3. Métodos químicos

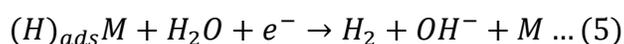
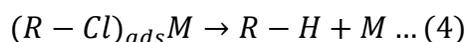
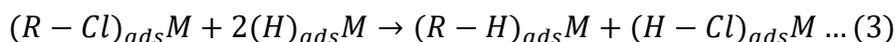
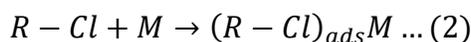
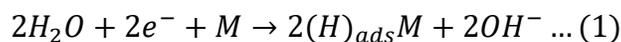
Oxidación avanzada. Se utilizan compuestos químicos, tales como, el ozono, la luz UV y el peróxido de hidrógeno, capaces de generar el radical hidroxilo (OH) de elevado potencial de oxidación, que reacciona con los compuestos orgánicos y los degrada por oxidación. El principal problema de estos procesos es el elevado costo de los reactivos químicos, como el ozono y el peróxido de hidrogeno, o de fuentes energéticas, como la radiación ultravioleta. (Ortiz Lozoya, 2002)

Oxidación química. Presentan un elevado potencial de oxidación lo que facilita la degradación cercana al 100%. Es uno de los procesos más versátiles ya que se pueden combinar varios sistemas oxidantes que permitan acelerar la degradación de los compuestos aromáticos. Cuando se utiliza este proceso se requiere de tiempos prolongados para lograr altas eficiencias de degradación de compuestos orgánicos. (Ortiz Lozoya, 2002).

1.2.4. Descloración electroquímica

El mecanismo de descloración reductiva electroquímica se conoce como hidrogenólisis electrocatalítica (ECH) (Lin y Tseng, 1999, Chen y col. 2004). El mecanismo de ECH puede ser representado como la quimio adsorción del hidrogeno,

generado en la superficie del electrodo por electrolisis del agua, reduciendo el clorofenol y eliminando el átomo de cloro de la estructura aromática. ECH implica varios pasos como se describe en las reacciones 1 a 6:



donde M representa el metal electrocatalítico o la aleación.

Los pasos clave del proceso de ECH son la reducción de protones (H^+) y la adsorción de hidrógeno (H_{ads}) (reacción 1). El hidrógeno adsorbido reacciona de dos maneras diferentes: la reducción de 2-CP a fenol (reacciones 3 y 4) y la formación electroquímica/química de H_2 (reacciones 5 y 6). H_2 genera una capa en la superficie del electrodo que inhibe la transferencia de masa de 2-clorofenol a los catalizadores, disminuyendo la actividad de la ECH.

1.3. Formación de electrodos como cátodos

Los electrodos binarios de aleación metálica que contienen al menos un metal noble se han utilizado para la absorción hidrógeno (Grden et al, 2002; Lukaaszewski y Ezerwinski, 2003), evolución de hidrógeno y oxidación (Grden et al 2001), y para reacciones electrocatalíticas de óxidos de carbono y moléculas orgánicas simple (Watanabe y Motoo, 1975). La estabilidad catalítica, además de la selectividad y/o la actividad de los sistemas bimetalicos, son conocidos por ser superiores en muchos casos a las propiedades análogas de un catalizador monometálico (Hemann et al, 1997). Numerosos estudios teóricos y experimentales, que emplean diferentes catalizadores, están dirigidos al estudio de los cambios que ocurren en las propiedades estructurales, electrónicas y químicas de estos catalizadores tras la adición del segundo metal. Un átomo de metal depositado en la

superficie de un segundo metal, exhiben grandes perturbaciones en sus componentes y propiedades tanto electrónicos como químicos.

En muchos casos, los fenómenos responsables de las perturbaciones no han sido identificadas y el problema de entender las propiedades de los sistemas bimetálicos atrae la atención a nuevos trabajos teóricos y experimentales (Hermann et al 1997). Esta superficie bimetálica ha sido estudiada en un anterior trabajo (Hermann et al 1996) dentro de un marco adaptado Extended-Hückel (Delbecq et al 1996) incluida un potencial de repulsión electronegativa internuclear (Hoffmann, 1993). La principal limitación de este método semiempírico es su carácter no auto consistente. Como consecuencia, uno de los inconvenientes es el electrón derivado de carga. Por lo tanto, la energía de unión atómica y molecular de los sistemas bimetálico no se puede comparar en una escala absoluta. Sin embargo, su transparencia y simplicidad lo hacen adecuado para estudiando y analizando interacciones químicas en sistemas grandes por la teoría de la perturbación orbital molecular. El relativo estabildades estructurales y tendencias cualitativas en la vinculación son correctamente descrita. La utilidad de los conceptos de vinculación, derivados dentro del formalismo Extended-Hückel en el caso de sistemas extendidos con interfaces y moléculas adsorbidas ha sido demostrado convincentemente (Savary et al 1993; Anderson 1974). Para la evaluación correcta de datos obtenidos, el conocimiento sobre el área de superficie real y la composición de la aleación es necesaria. El último podría diferir de la composición de aleación a granel debido a los fenómenos superficie de segregación (Overbury et al, 1975) o disolución específica/oxidación de uno de los componentes de aleación cuando el electrodo es en contacto con un electrolito agresivo (Ticanelli et al, 1989).

1.4. Reactores electroquímicos

El reactor electroquímico es el corazón del proceso electroquímico a realizar, por lo que el diseño de éste dependerá de diversos factores, entre ellos; la aplicación en la cual se le empleará. En los últimos años, un campo de la electroquímica que se está desarrollando con fuerza, es el relacionado con el tratamiento de efluentes líquidos industriales; es por ello

que, dadas las características de este tipo de contaminantes, se han propuesto metodologías de remoción electroquímica (Butrón-Vargas et al.; 2008, Rivera et al.; 2008), con el propósito de evitar que dichos compuestos generen problemas en las plantas de tratamiento biológico.

Con el paso de los años de desarrollo los procesos, así como los reactores electroquímicos, son capaces de poseer las siguientes características:

- Remueven contaminantes hasta 0.01 ppm en solución (depende del contaminante).
- Permiten la remoción y recuperación de los iones metálicos, la recuperación se da en su estado de oxidación cero.
- En el caso de remoción de compuestos orgánicos, estos pueden ser oxidados hasta CO₂ en la mayoría de los casos.
- Son procesos limpios y no requieren la adición de químicos.
- Es tecnología compacta.
- Han demostrado ser efectivos en el tratamiento de grandes cantidades de efluentes.
- Son relativamente fáciles de controlar (a través de la densidad de corriente).

1.4.1. Reactor electroquímico (ECCOCEL)

El reactor electroquímico tipo ECCOCEL, con placas paralelas, es uno de los reactores electroquímicos de flujo intermitente utilizados para estudios planta piloto (Griffiths et al, 2005; Frías-Ferrer et al, 2005). El rendimiento de ECCOCEL está determinado por: (a) características de flujo en la fase líquida, (b) velocidad de transferencia masa de la especie electroactiva desde la masa líquida a la superficie del electrodo, donde tiene lugar la reacción electroquímica, (c) características electrocatalíticas de los electrodos y (d) corriente y distribuciones potenciales. Las desviaciones ideales del patrón de flujo en el reactor ECCOCEL afecta la tasa de transferencia de masa y la conversión y la selectividad de la reacción, que a menudo conduce a costosos y procesos ineficientes (Rivera et al, 2010; Cruz-Días et al, 2012). En este tipo de reactores, se ha informado que, en el área de la membrana, el patrón de flujo es semejante al flujo pistón, pero a lo largo del área de reacción, la velocidad del fluido es homogéneo, debido a la

geometría de la entrada. (Bengao et al, 2000). Esto se debe a la asimetría del distribuidor de flujo ya que los elementos de fluido se desplazan un poco más rápido en canales más cortos en comparación con los más largos. Este patrón de flujo induce la aparición de zonas de alta y baja velocidad; antes de alcanzar el sistema de salida, tanto el comportamiento de recirculación como el de dispersión inducen una agitación completa del trazador (Trinidad et al, 2006). Por otro lado, se mencionó que el reactor FM01-LC se puede modelar como un reactor de flujo pistón, pero el flujo de fluido no alcanza un estado completamente desarrollado antes de abandonar el reactor debido a los efectos de entrada y salida.

La dispersión se extiende drásticamente en el caso de ECCOCEL con configuración de placa paralela que obtiene un número bajo de Peclet, Pe , cualquiera que sea el caudal probado (Bengoa et al, 2000); los bajos valores de Pe denotan una importante dispersión axial. En consecuencia, las diferentes regiones de velocidad dentro del ECCOCEL provocadas por el distribuidor de líquido producen recirculación y zonas estancadas (Rivera et al, 2010), que afectan el coeficiente de transferencia de masa (Trinidad y Walsh 2006) a lo largo de la zona de reacción. Estos efectos son menores en reactores de gran tamaño, donde son aplicables solo a una pequeña porción del reactor, mientras que en una unidad de laboratorio como ECCOCEL, comprenden una celda ECCOCEL que es esencial para la correcta interpretación de la transferencia de masa, datos experimentales y desarrollo de estrategias y metodologías más adecuadas para una mejor escalabilidad hasta la planta piloto y, posteriormente, a nivel industrial. En los últimos 10 años, se han utilizado diferentes métodos para caracterizar el patrón de flujo de líquido dentro del ECCOCEL con configuración de placa paralela, como: (a) visualización de flujo dentro del canal de flujo mediante inyección de tinte (Colli y Bisang 2011), (b) flujo visualización de patrón y transferencia de masa por electrodeposición en electrodo de placa plana (Simcik, Ruzicka y Teixeira 2012), (c) fluorescencia inducida por láser (Schubert et al, 2010), (d) utilizando un análisis de momento simple o solución de modelos matemáticos de la distribución del tiempo de residencia (RTD) (Colli y Bisang, 2011) y (e) la simulación numérica de la RTD mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes y difusión-convección en regímenes laminar y de turbulencia (Frías-Ferrer et al, 2011). La simulación numérica del RTD obtenido en diferentes tipos de reactor (Andreux et

al, 2008) con CFD, ya sea por método de seguimiento de partículas o por método de simulación de respuesta estímulo utilizando diferentes modelos (estándar k- ϵ , RNG k- ϵ y modelo de estrés Reynolds), puede conducir a variaciones en la predicción de RTD. Por lo tanto, para garantizar una precisión aceptable de la predicción de IDT mediante CFD, la comparación con la IDT experimental es esencial antes de que se apliquen en la práctica para la predicción del comportamiento de flujo de los sistemas industriales. Para la técnica de estímulo-respuesta, determinación de las DTR se realizan estudios de dispersión que consisten en el suministro al reactor de una sustancia no reactiva al fluido, y posteriormente se espera la respuesta a dicho estímulo en la salida del reactor, normalmente se usa un pulso de concentración de tiempo corto en forma de escalón, numéricamente es complicado encontrar una función correcta que represente de manera precisa el pulso experimental que causa variaciones en la predicción RTD. Por otro lado, diferentes aspectos del método numérico, como la malla computacional y el modelo de turbulencia, eligen influencia en la predicción de las curvas experimentales de RTD (Simcik et al 2012).

1.5. Modelamiento y simulación de reactores electroquímicos

Para abordar el planteamiento de modelos matemáticos aplicados a la descripción de reactores electroquímicos, es necesario entender los fenómenos de transporte dentro del reactor electroquímico (Walsh; 1993), cuando el fluido pasa a través de las paredes de los electrodos, se encuentran fuertemente influenciados por la geometría de dichos electrodos, las condiciones de flujo seleccionadas y el área electroactiva (Kreysa; 1998).

Es por ello por lo que las distribuciones hidrodinámicas y de transporte de masa, así como la distribución de potencial, son muy sensibles a cambios de geometría de electrodo y área electro-activa. Estas distribuciones están relacionadas con las condiciones de operación como: valores de corriente a utilizar, flujos de operación, potenciales. Debido a esto, es importante establecer de manera precisa estas condiciones de operación, ya que una selección inadecuada de estas lleva también al funcionamiento ineficiente del reactor electroquímico (Walsh; 2001, Rivera et al.; 2007). Sin embargo, debido a que las geometrías de estos electrodos son muy complejas; la implementación de un análisis

analítico y/o numérico para cuantificar los fenómenos de transporte y describir el rendimiento global del reactor, es muy complejo de llevar a cabo.

Debido a que la necesidad de implementar el uso de reactores electroquímicos en diferentes procesos de interés y a que la resolución de las ecuaciones fundamentales es una tarea muy compleja, se ha optado por simplificar los problemas mediante caracterizaciones experimentales. Es por ello por lo que en la literatura existen una gran cantidad de trabajos publicados en donde aborda la caracterización de la hidrodinámica y del transporte de masa en reactores de flujo; sin embargo, estos son determinados por separado, es decir, únicamente se estudia ya sea el comportamiento hidrodinámico (Trinidad and Walsh; 2006), o el transporte de masa en el reactor (Ponce de Leon et al. 2006). Estos estudios son solo estudios de caracterización de fenómenos de transporte, y hasta donde el autor conoce, el acoplamiento de estas metodologías para describir la hidráulica y la velocidad de transporte de masa no ha sido informado en la literatura.

1.6. Justificación

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano, económico y el uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al ambiente sin reparar en las posibles consecuencias.

Dentro de estas sustancias se encuentra el 2-clorofenol (pesticidas, biocidas, tintes, fármacos, preservadores de madera, formación de compuestos aromáticos con el cloro), el cual se ha encontrado que aumenta la posibilidad de contraer cáncer y además es irritante para los ojos y la piel, afecta al hígado y a los riñones, por lo que su eliminación de las aguas residuales es fundamental, para evitar que las personas sigan expuestas o entren en contacto con estos compuestos.

Existen diferentes tratamientos para compuestos orgánicos, desde los fisicoquímicos, químicos y biológicos. Los procesos químicos tienen buena eficiencia, pero presentan una gran desventaja por sus altos costos de operación. Los procesos biológicos pueden degradar clorofenoles, pero presenta desventaja como que degradan bajas concentraciones de compuestos orgánicos y los tiempos de proceso son largos.

Por lo que el proceso de descloración electroquímica en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL y un electrodo de Ni-Pd sobre titanio permita eliminar el 2-clorofenol dando como resultado un compuesto menos tóxico que puede ser eliminado posteriormente en proceso biológicos.

1.7. Hipótesis

El proceso de descloración electroquímica mediante el uso de un electrodo de Paladio/Níquel podrá eliminar el 2-clorofenol, teniendo un proceso rápido.

1.8. Objetivos generales

Eliminación de 2-clorofenol mediante descloración electroquímica en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL, utilizando un electrodo de aleación Ni-Pd soportado en Titanio.

1.9. Objetivos específicos

- Síntesis de un electrodo de aleación Ni-Pd/Ti.
- Análisis hidrodinámico del reactor electroquímico tipo ECCOCEL.
- Montaje de un reactor electroquímico tipo ECCOCEL.
- Arranque y operación del reactor electroquímico tipo ECCOCEL.
- Eliminación de 2-clorofenol por descloración electroquímica en el reactor tipo ECCOCEL.

Capítulo 2. Materiales y metodología

2.1. Materiales

En la siguiente tabla se encuentran los reactivos que fueron utilizados durante la experimentación:

Reactivo	Pureza	Marca
Níquel	99.9%	Sigma Aldrich
Paladio	99.9%	Sigma Aldrich
Ácido sulfúrico	98%	Sigma Aldrich
Hidróxido de potasio	85%	Sigma Aldrich
2-Clorofenol	98%	Sigma Aldrich

Tabla 1. Reactivos utilizados en la experimentación.

2.2. Metodología

En el desarrollo de los experimentos se hicieron estudios termodinámicos, voltamperometrías y cronoamperometrías para la preparación del electrodo Pd/Ni/Ti. Por último, se llevó a cabo la dechloración electroquímica que se describen a continuación.

2.1.1. Estudio termodinámico para los baños de electrodeposición de Ni-Pd

Se hicieron estudios termodinámicos de las soluciones electrolíticas de Pd y Ni para generar el electrodo cuyas concentraciones son: 0.14 M Ni, 0.035 Pd y 3 M de NH_3 a una temperatura de 25 °C, con el propósito de establecer los parámetros de pH y potenciales empleados en el estudio voltamperométrico. Se utilizó el programa Medusa (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms 32 bits vers. 16*) para realizar los siguientes diagramas: diagramas de zona de existencia-predominio y diagramas de fracción de especies, estos diagramas se muestran y se describen en el capítulo 3.

2.1.2. Preparación de electrodo Pd-Ni/Ti

En la preparación de los electrodos se realizaron estudios voltamperométricos para determinar el potencial de reducción de los iones metálicos de Ni y Pd. En este estudio se empleó una celda de tres electrodos; como electrodo de trabajo una placa de titanio, como contraelectrodo una placa de acero y como referencia un electrodo Ag(s)/AgCl(sol)/KCl(sat), esta celda se conecta a un Potenciostato/Galvanostato BioLogic Science Instrument® modelo VMP3, acoplado a una PC utilizando la interfase EC-Lab versión V11.31, tal como se muestra en la figura 1.

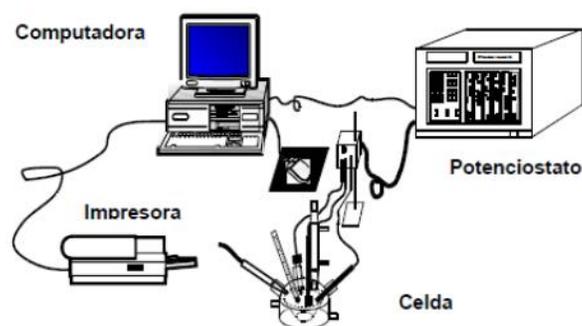


Figura 1. Esquema de trabajo de la celda electroquímica.

Los experimentos se hicieron en una celda electroquímica de tres electrodos (descrita en el punto 2.1.2. Preparación de electrodo Pd-Ni/ti), el electrodo de titanio se lijo y se pulió para cada uno de los experimentos, con la finalidad de tener la misma superficie, el procedimiento se realizó para todos los experimentos (soluciones de Ni, Pd y Ni-Pd). Las técnicas de experimentación empleadas son: OCV (Potencial de Circuito Abierto) y CV (Voltamperometría cíclica). El OCV tuvo una duración de 2 minutos para después pasar a la voltamperometría cíclica. Los experimentos de voltamperometría cíclica se emplearon en las soluciones de Ni, Pd y Ni-Pd con pH básico en un potencial de -0.6 a -1.3 con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

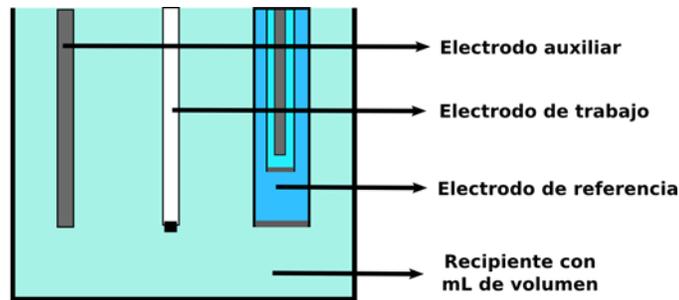


Figura 2. Celda electroquímica de tres electrodos.

2.1.3. Electrodeposición a corriente constante (potenciostáticamente)

Se realizó una cronoamperometría para el electrodeposito de la aleación Ni-Pd/Ti en una celda de tres electrodos (figura 2). Se utilizó el electrodo de titanio como electrodo de trabajo, como contraelectrodo una placa de acero y como electrodo de referencia un electrodo de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(sol)}/\text{KCl}_{(sat)}$. La placa de Titanio fue pretratada de la siguiente manera:

- a) Se realizó un samblasteo con arena en la superficie de la placa de titanio
- b) Sonicación por 5 minutos
- c) Se dejó en reposo en una solución 1 M de ácido oxálico durante 30 minutos a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$
- d) Sonicación por 5 minutos
- e) Se guardó en metanol hasta su uso

2.2. Arranque y manejo del reactor electroquímico

El estudio experimental se realizó en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL con dos diferentes flujos de entrada, 1.0 LPM y 1.2 LPM, los caudales se midieron con rotámetros de vidrio (Blue White Capacidad: 3.8 LPM). Las dimensiones del reactor están especificadas en el anexo 2, cuenta con dos electrodos; el electrodo de trabajo es una aleación Ni-Pd soportada en una placa titanio y el contraelectrodo es una placa de acero.

El reactor cuenta con dos tanques de almacenamiento (policarbonato) de los cuales uno contiene una solución de 2-CP a 50 mM H₂SO₄ y se suministró al reactor en la parte inferior izquierda (modo de flujo ascendente) por medio de una bomba centrífuga (MARCH PUMPS® Modelo: TE-MDX-MT3 0.066 HP. Capacidad: 37.9 LPM). El segundo tanque contiene una solución de KCl a 3M la cual se suministró en la parte superior derecha (a modo de contraflujo) por una bomba hidráulica de (LittleGIANT® Modelo: TE-5MD-HC 1/8 HP. Capacidad: 75.7 LPM) como se muestra en la figura 3.

El circuito de flujo consistió en tubos de ½” hasta el rotámetro, donde se anexo una reducción a ¼” para conseguir la unión con el reactor. Al terminar de conectar el circuito se realizaron pruebas hidrostáticas hasta garantizar que no se encontrara ninguna fuga en el circuito.

Antes de comenzar la experimentación, se pone en marcha el reactor con las soluciones en sus respectivos tanques durante 10 minutos para mantener las condiciones de operación. Transcurrido el tiempo, empieza la experimentación y se toma una muestra cada 10 minutos durante 1 hora 20 minutos. Los experimentos se realizaron como se muestra en la tabla 2.



Figura 3. Reactor electroquímico tipo ECCOCEL.

Primer lote		Segundo lote	
Corriente (mA)	Caudal (LPM)	Corriente (mA)	Caudal (LPM)
-40	1	-4	1.2
-70	1	-7	1.2

Tabla 2. Condiciones de operación.

2.3. Medición de 2-clorofenol

La determinación se hizo mediante HPLC (Perkin Elmer serie 200) utilizando una columna C-18 fase reversa (Varian Compact) y un detector UV-visible a una longitud de onda de 274 nm. Se utilizó una fase móvil compuesta por acetonitrilo y agua (60:40, V:V), a un flujo de 1 mL/min.

2.4. Modelamiento y simulación del reactor electroquímico tipo ECCOCEL

El modelamiento de un reactor electroquímico varía su complejidad según el tipo de reactor, un software de Dinámica de Fluidos Computacionales (CFD por sus siglas en inglés) muy usado y el cual se utilizó para el modelado del reactor electroquímico tipo ECCOCEL es “COMSOL” Multiphysics versión 5.3a (Lic. 1038192); el cual nos permite crear un modelado del reactor en 3D permitiendo una mejor visualización del modelo y posteriormente su simulación.

Con el fin de facilitar la solución del modelo se consideran funciones en la pared. El software COMSOL MULTIPHYSICS versión 5.3a (Lic. 1038192) contiene una amplia base de datos de materiales a ser empleados con sus propiedades como son densidad, viscosidad y calor entre otros precargadas.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Estudios termodinámicos para el baño de electrodeposición Ni-Pd

La figura 4 muestra el estudio termodinámico de la solución electrolítica de Ni. La Figura 4a muestra el diagrama de existencia-predominio del Ni, donde se puede ver que a pH mayor de 6 y a una concentración logarítmica de NH_3 0.25, están presentes los complejos de Ni- NH_3 , y a mayor concentración de amoníaco los complejos de NH_3 son mayoritarios.

Tomando como referencia la especie de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, se selecciona un pH de 8.5 para los baños de electrodeposición de Ni. Para obtener una concentración de NH_3 se realiza un diagrama de fracción de especies. La figura 4b muestra el diagrama de fracción de especies a un pH de 8.5 el cual fue obtenido a partir de la gráfica de existencia predominio, se puede ver que en una concentración 2.5 M NH_3 , la especie de NiOH es cero y las especies de Ni- NH_3 están en mayor fracción, por lo que se selecciona una concentración de 3 M NH_3 para el baño de electrodeposición de Ni. Con la ayuda de los diagramas de estudios termodinámicos se logró obtener el pH y concentración de NH_3 , los cuales fueron: pH 8.5 y 3 M NH_3 , para preparar los baños de electrodeposición de Ni. El mismo estudio termodinámico se realizó para el baño de Pd y para el baño de aleación Pd-Ni.

NÍQUEL

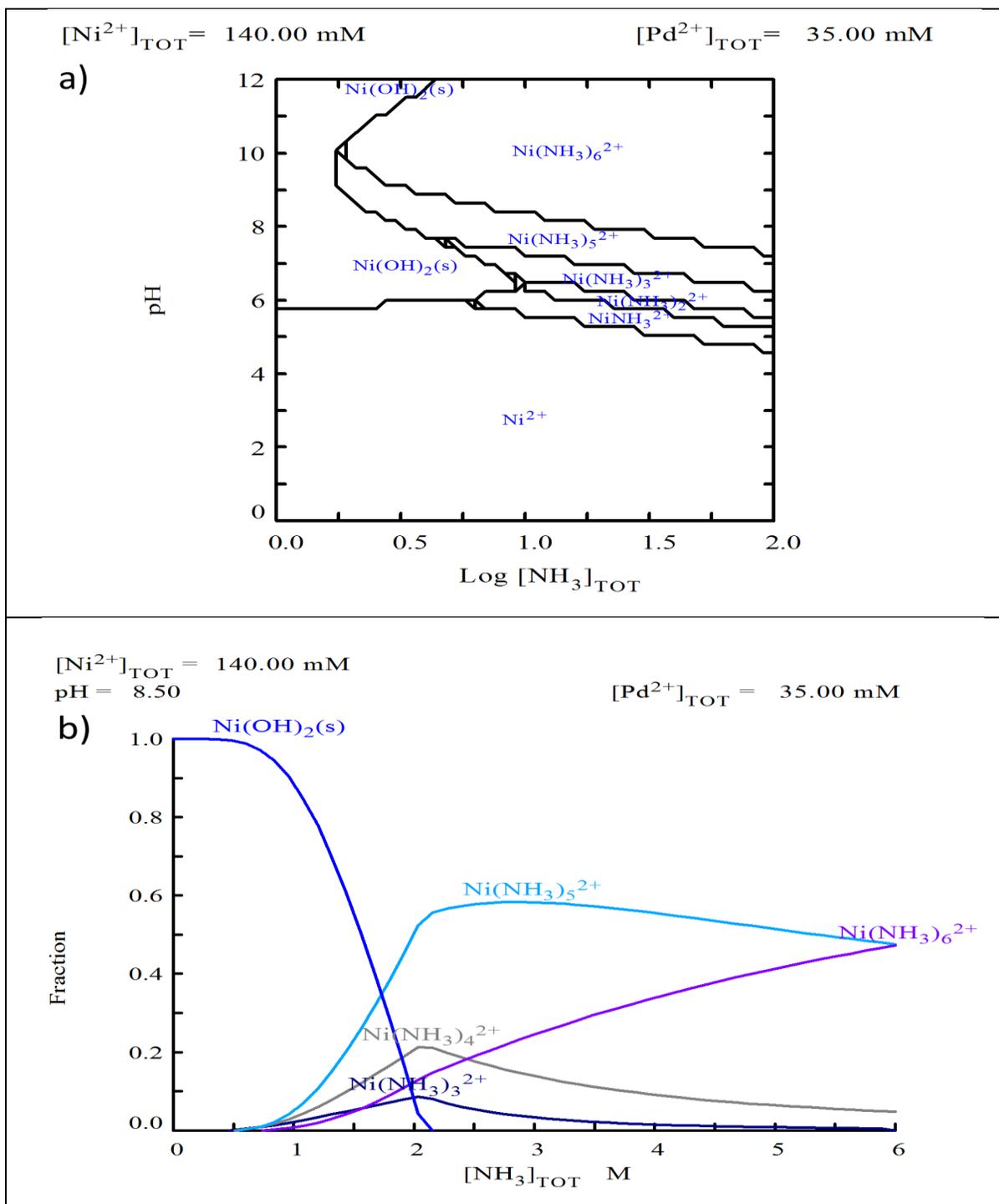


Figura 4. Estudio termodinámico de la solución electrolítica de Ni. a) Diagrama de existencia-predominio. b) Diagrama de fracción de especies de Ni complejadas con NH_3 .

La figura 5 muestra el estudio termodinámico de la solución electrolítica de Pd. La Figura 5a muestra el diagrama de existencia-predominio del Pd, donde se puede ver que a pH menor de 2 y a una concentración logarítmica de NH_3 , están presentes los complejos de Pd- NH_3 , y a mayor concentración de amoníaco los complejos de NH_3 son mayoritarios.

Tomando como referencia la especie de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, y $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, se selecciona un pH de 8.5 para los baños de electrodeposición de Pd. Para obtener una concentración de NH_3 se realizó un diagrama de fracción de especies. La figura 5b muestra el diagrama de fracción de especies a un pH de 8.5 el cual fue obtenido a partir de la gráfica de existencia predominio, se puede ver que a una concentración 0.5 M de amoníaco la especie de PdO es cero y la especie de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ están en mayor fracción, por lo que se seleccionó una concentración de 3 M de NH_3 y un pH de 8.5 para el baño de electrodeposición de Ni.

PALADIO

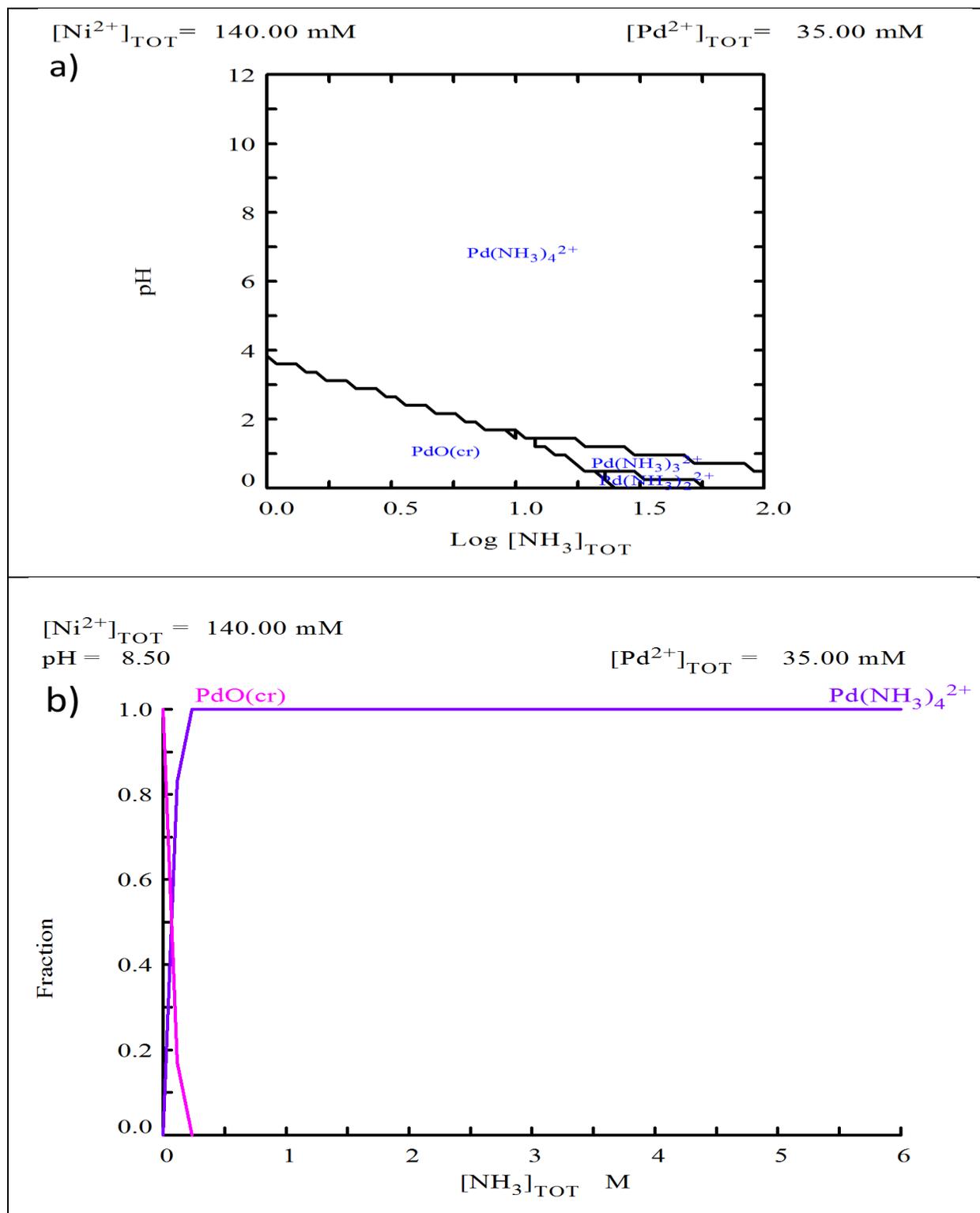


Figura 5. Estudio termodinámico de la solución electrolítica de Pd. a) Diagrama de existencia-predominio. b) Diagrama de fracción de especies de Pd complejadas con NH₃.

3.2. Estudio voltamperométrico de reducción de iones Pd, Ni y Pd-Ni

El estudio voltamperométrico de reducción de Ni se llevó a cabo a una velocidad de barrido de 20 mV/s. La figura 6 muestra el estudio E_λ en un intervalo de potenciales de -0.6 a -1.3 V. Cuando se inicia el barrido en sentido catódico se observa como la corriente se va haciendo más negativa, en los voltamperogramas se puede ver un pequeño pico (c_1) de reducción, el cual se atribuye a las reducciones de Ni^{2+} a Ni^0 (depósito de Ni sobre la placa de titanio). Al invertir el potencial en sentido anódico se presenta un pico anódico (a_1), al cual se atribuye a la oxidación del Ni^0 a Ni^{2+} (disolución del Ni depositado) y al seguir imponiendo potenciales más positivos se observa la oxidación de agua. Por lo tanto, el potencial de reducción y depósito de Ni^{2+} se encuentra en un intervalo de -0.9 a -1 V.

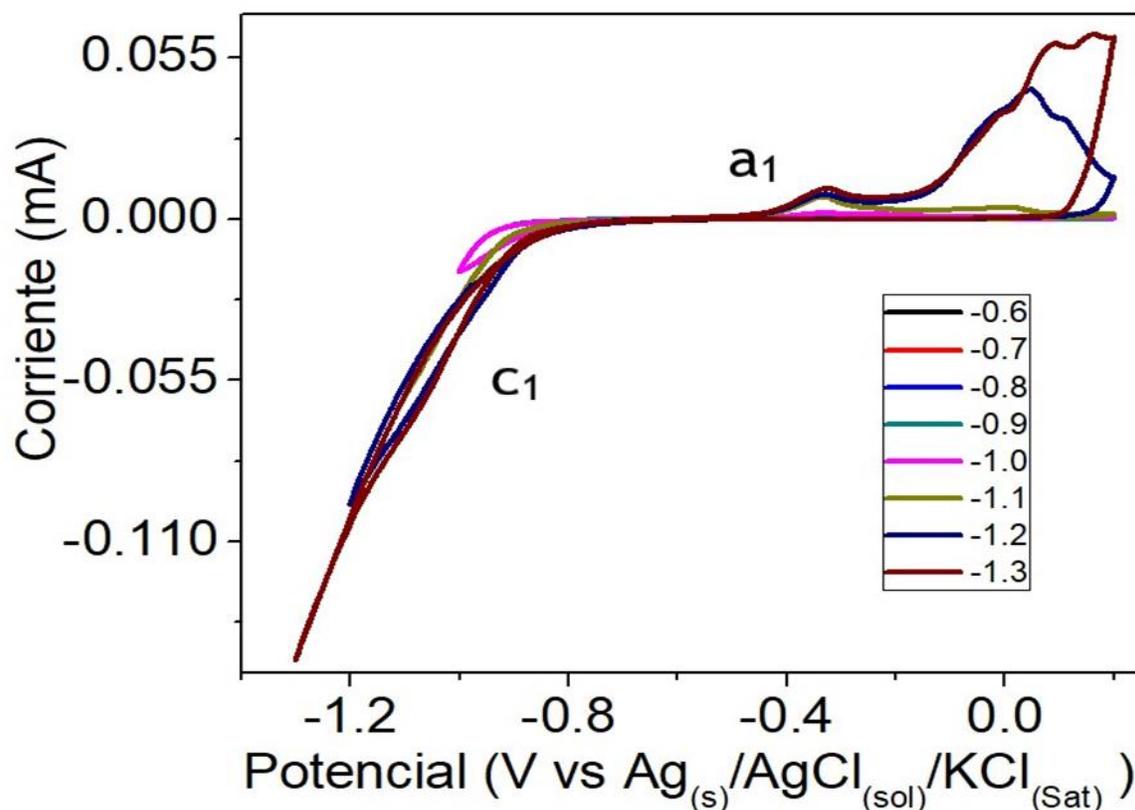


Figura 6. Voltamperometrías de reducción de Ni^{2+} a Ni^0 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un intervalo de potenciales de (-0.6 a -1.3 V).

El estudio voltamperométrico de reducción de Pd^{2+} a Pd^0 se llevó a cabo a una velocidad de barrido de 20 mV/s. La figura 7 muestra el estudio E_λ en un intervalo de potenciales de -0.3 a -0.7 V. Se observa que a imponer potenciales más negativos la corriente se vuelve más negativa hasta que aparece el pico de reducción de Pd^{2+} , al invertir el potencial en sentido catódico se observa el pico de oxidación de Pd^0 , por lo tanto, el potencial de reducción y depósito de Pd^{2+} se encuentra en un intervalo de -0.5 a -0.7 V.

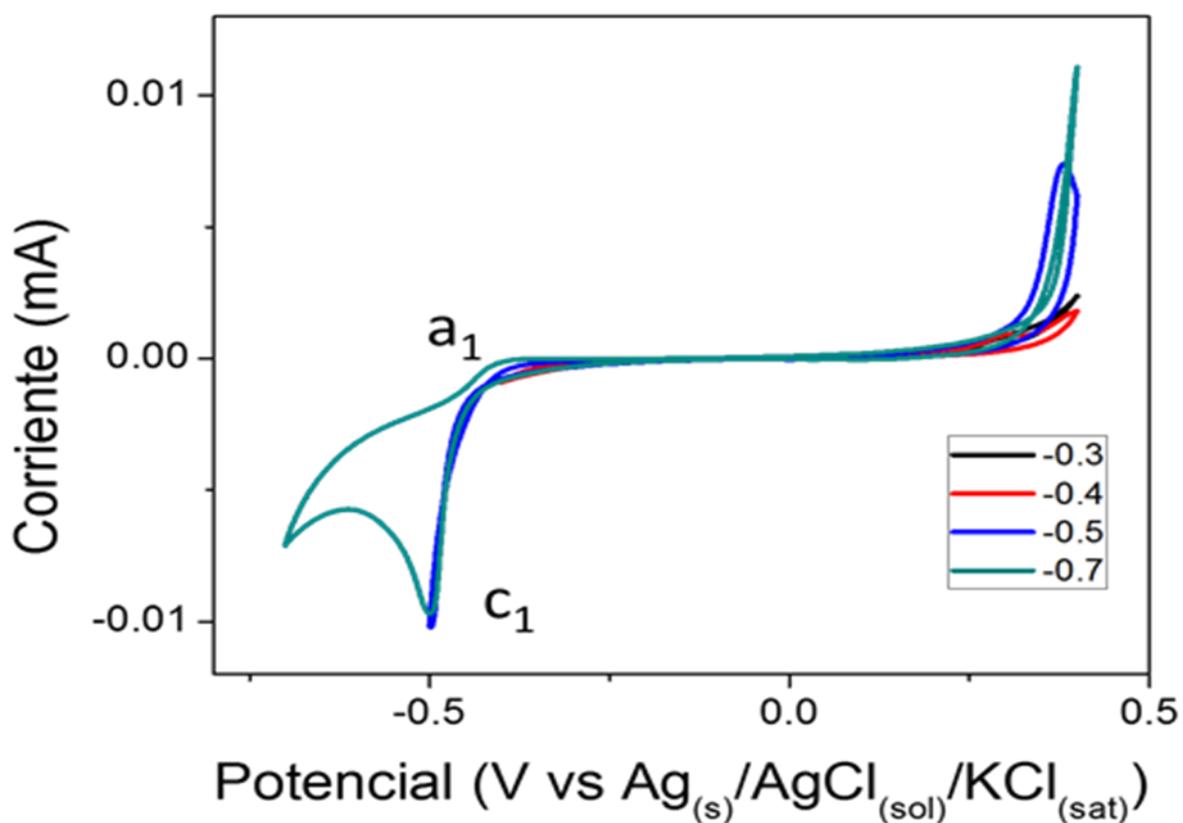


Figura 7. Voltamperometrías de reducción de Pd^{2+} a Pd^0 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un intervalo de potenciales de (-0.3 a -0.7 V).

El estudio voltamperométrico de reducción de solución de Pd-Ni se llevó a cabo a una velocidad de barrido 20 mV/s. La figura 8 muestra los voltamperogramas de reducción de Pd-Ni (Figura 8a) y el estudio E_λ (Figura 8b), cuando se inicia el barrido en sentido catódico se observa como la corriente se va haciendo más negativa hasta ver la presencia de un pico de reducción c_1 , cuando se imponen potenciales más negativos la corriente sigue disminuyendo esto puede ser debido a que todavía hay reducción de los iones o por la

reducción de agua. El pico c_1 puede atribuirse a la reducción de los iones de Pd^{2+} y Ni^{2+} a Pd^0 y Ni^0 , el cual podría ser un codeposito o depósito de aleación Pd-Ni. Cuando se invierte el potencial en sentido catódico se presenta un solo pico anódico de oxidación (a_1), lo cual sugiere que se depositó una aleación de Pd-Ni (disolución de aleación Pd-Ni) y al seguir imponiendo potenciales más positivos se observa la oxidación de agua. Teniendo en cuenta que solo está la presencia de un solo pico de oxidación, se realizó un estudio E_λ en un intervalo de -0.6 a -0.9 V (Figura 8b). En el estudio E_λ se observa que solo existe un proceso de reducción y oxidación, lo cual concluimos que se deposita la aleación Pd-Ni. Por lo tanto, se toma un potencial de depósito de -0.7 V para la formación del electrodo de aleación Pd-Ni/Ti.

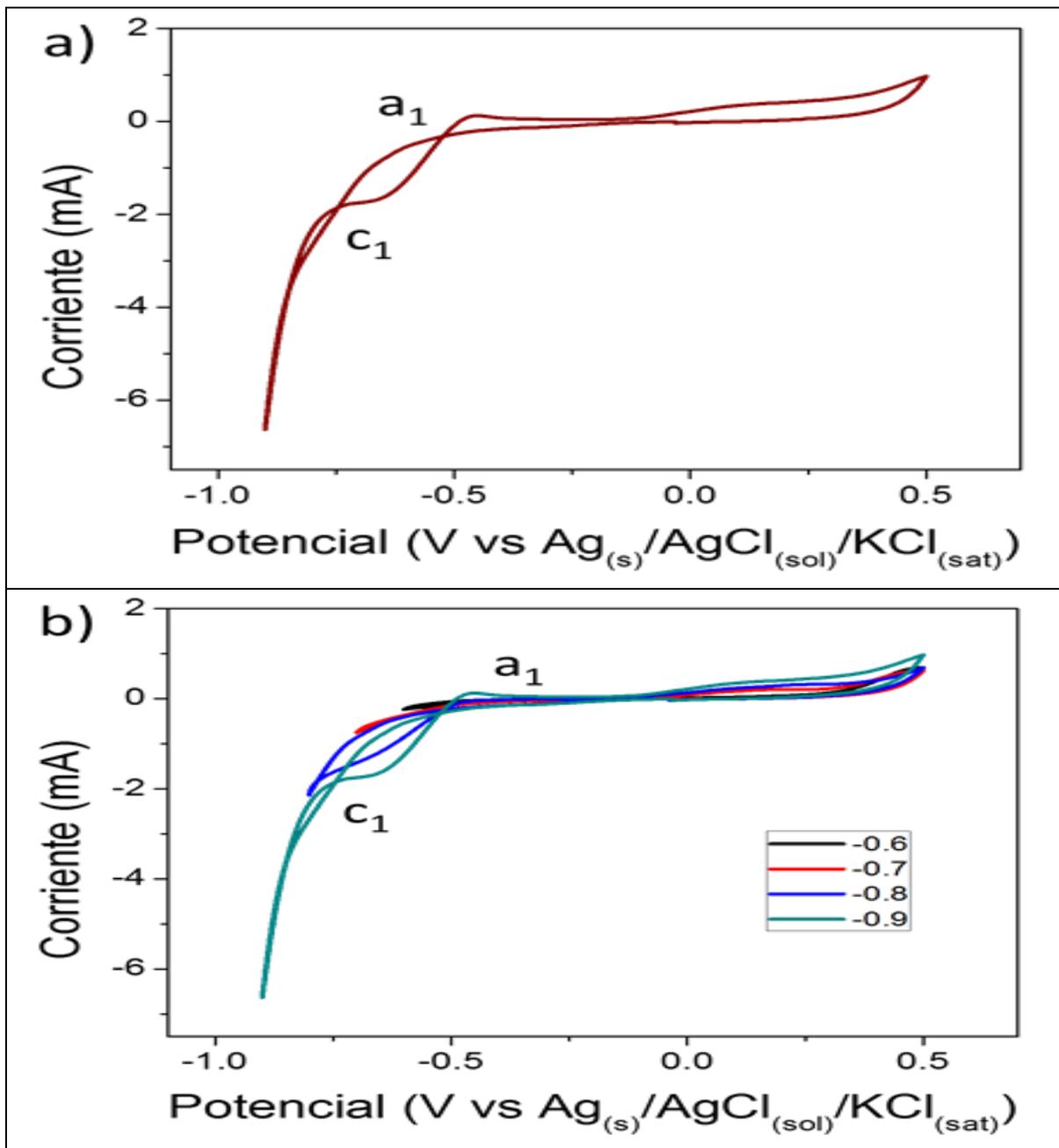


Figura 8. Voltamperometrías de reducción de $\text{Ni}^{2+}\text{-Pd}^{2+}$ a $\text{Ni}^0\text{-Pd}^0$. a) Velocidad de barrido de 20 mV/s y b) Voltamperometrías de reducción de $\text{Ni}^{2+}\text{-Pd}^{2+}$ a $\text{Ni}^0\text{-Pd}^0$, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, el barrido se realizó en sentido catódico en un intervalo de potenciales de -0.6 a -0.9 V.

3.3. Electrodeposición a corriente constante (potenciostáticamente)

El electrodeposición se realizó mediante proceso potenciostático, donde se impone un potencial constante de -0.7 V, utilizando la solución de Pd-Ni pH y concentración de NH_4Cl . La figura 9a muestra el cronoamperograma, en los primeros 12 minutos se aprecia el llenado de la capa interfacial en la placa de Ti, los complejos de amoníaco formados en la solución Pd-Ni se separan dejando los iones Ni y Pd. Estos a su vez se van adheriendo a la superficie de la placa formando la aleación Pd-Ni como lo muestra el diagrama a partir de los 15 minutos hasta el momento donde se detiene, dando por terminado el depósito. La figura 9b muestra el electrodeposición de la aleación Pd-Ni sobre la superficie de la placa de Titanio.

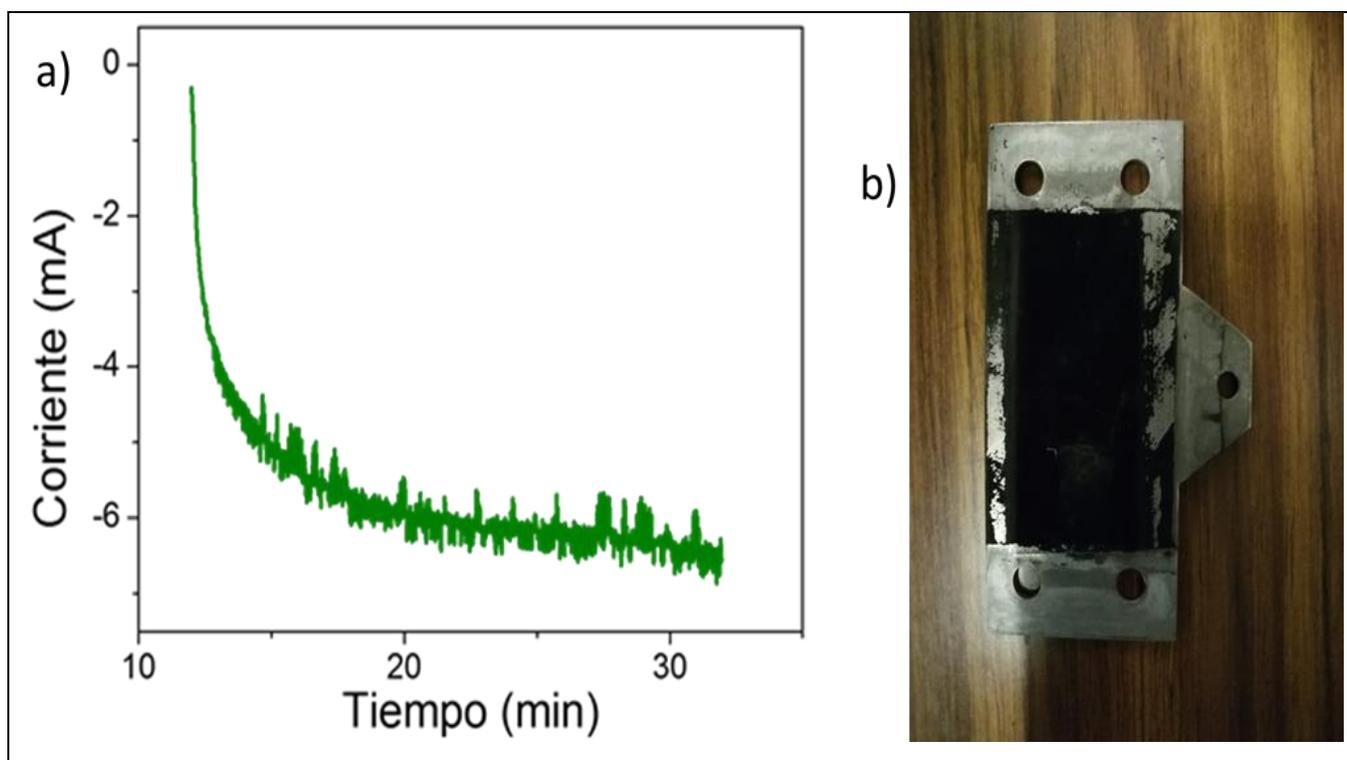


Figura 9. Formación del electrodo de Pd-Ni/Ti a potencial constante de -0.7 V. a) Cronoamperometría depósito b) Electrodo formado de Pd-Ni/Ti.

3.4. Reducción y adsorción de hidrógeno

Se realizó estudio voltamperométrico con una solución de 0.1 M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s. La figura 10a corresponde a la reducción y absorción de hidrógeno, se puede notar un comportamiento similar tanto en sentido anódico y catódico y la presencia de picos de reducción (c_1), esto se atribuye al H volviéndose H_{ads} sobre el electrodo de Ni-Pd.

En la figura 10b se muestra un estudio E_{λ} , donde se observa la reducción de protones y adsorción de hidrógeno, en los potenciales -0.5 a -0.8 V, la cantidad de hidrógeno adsorbido es constante, lo que muestra la saturación de la superficie del electrodo, por lo tanto, el mínimo potencial que se puede utilizar para la descloración es de -0.5 V o -40 mA.

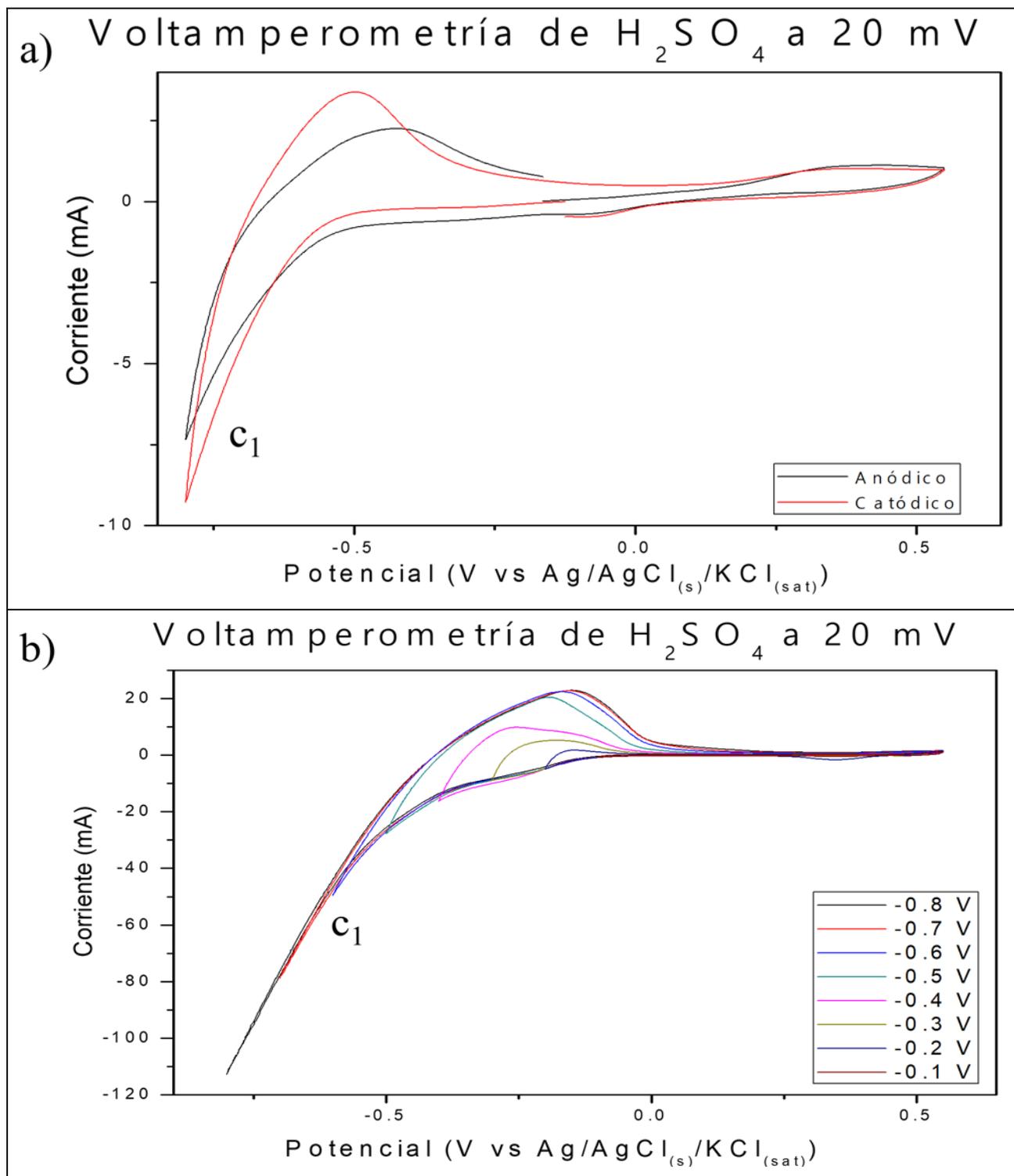


Figura 10. Voltamperometrías de reducción y adsorción de hidrógeno en ácido sulfúrico. a) barrido catódico y anódico, b) estudio E_λ en un intervalo de potenciales de -0.1 a -0.8 V vs $Ag/AgCl_{(s)}/KCl_{(sat)}$. Electrodo de Pd-Ni/Ti a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

3.5. Descloración electroquímica

El proceso de descloración para la eliminación de 2-CP se llevó a cabo con las condiciones de operación mostradas en la *Tabla 2*. En el reactor electroquímico se llevó a cabo muestreos cada 10 minutos, los cuales se analizaron en HPLC como se explica en la metodología.

En la figura 11 se muestra la descloración de clorofenol a una densidad de corriente de -40 mA y con un flujo de 1 LPM. Se puede observar como la cantidad de 2-clorofenol disminuye con respecto al tiempo teniendo una eliminación del 60%, teniendo al final de la cinética de descloración de 9.93 g/L de clorofenol.

Por otro lado, en la figura 12 el proceso de descloración se llevó a condiciones de operación de -70 mA y un flujo de 1 LPM, en este caso se puede observar que la eliminación de 2-CP es mayor que en el anterior proceso teniendo un porcentaje de eliminación de 98% y al final una cinética de descloración de 0.46 g/L.

Podemos observar que la corriente impuesta es importante ya que a valores más negativos la eliminación de 2-clorofenol es mayor.

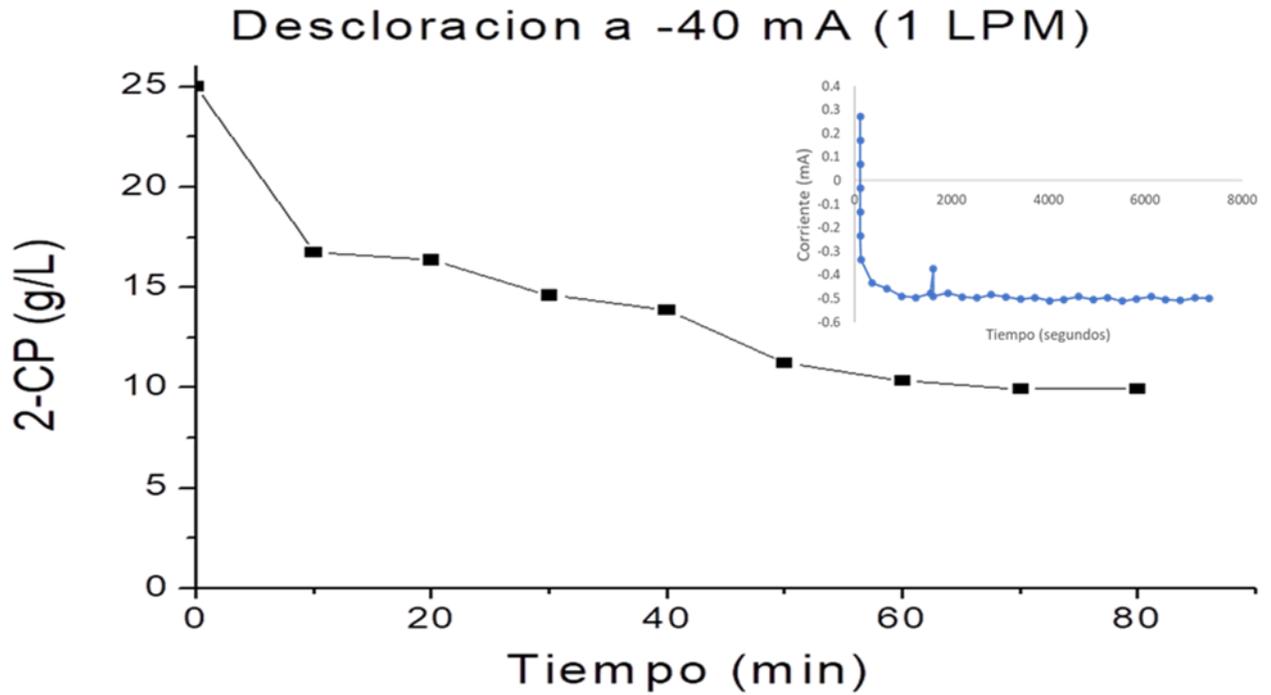


Figura 11. Descloración electroquímica a -40 mA y 1 LPM.

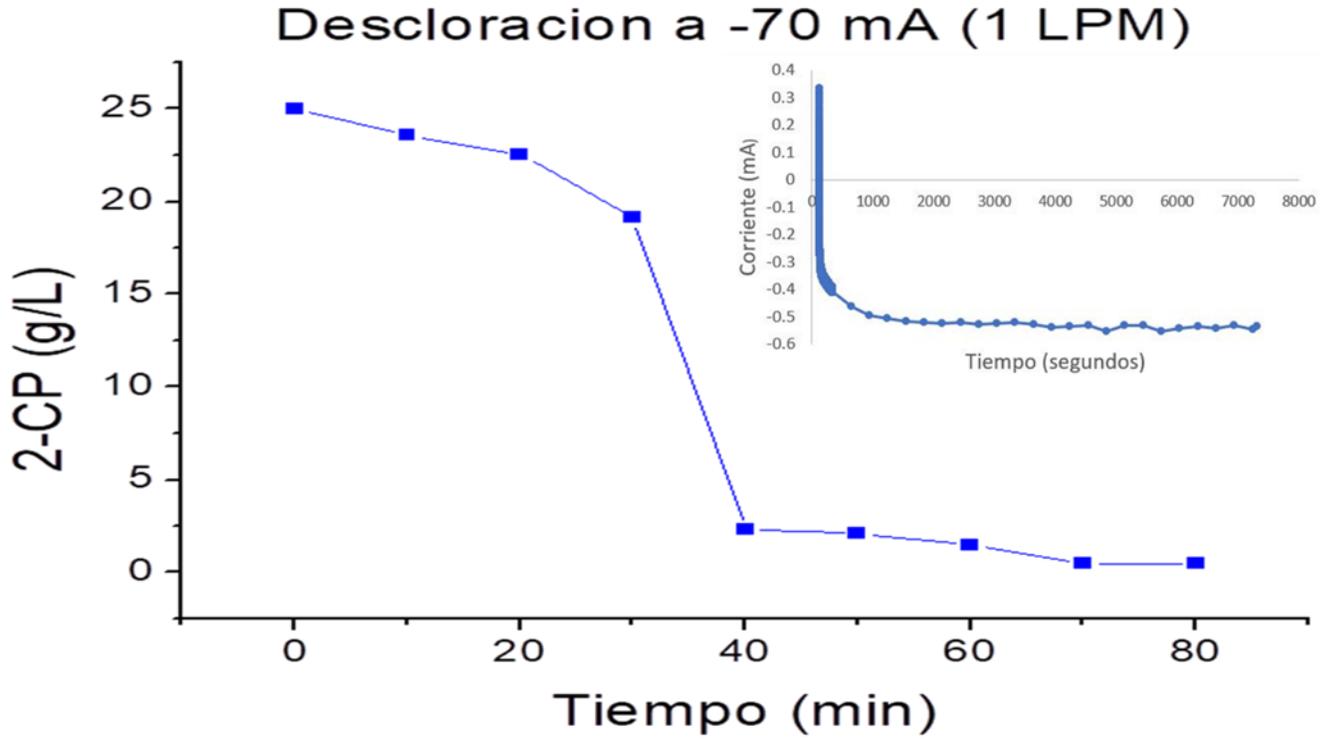


Figura 12. Descloración electroquímica a -70 mA y 1 LPM

En la figura 13 se muestra la descloración de clorofenol a una densidad de corriente de -40 mA con un flujo de 1.2 LPM. Se puede observar como la cantidad de 2-clorofenol disminuye con respecto al tiempo teniendo una eliminación del 50%, teniendo al final de la cinética de descloración una concentración de 12.55 g/L de clorofenol.

Por otra parte, en la figura 14 el proceso de descloración se llevó a condiciones de operación de -70 mA y un flujo de 1.2 LPM, de manera similar como en las figuras 11 y 12, se puede observar que la eliminación de 2-CP es mayor que en el anterior proceso teniendo un porcentaje de eliminación de 59% y al final de la cinética de descloración una concentración de 10.23 g/L de clorofenol.

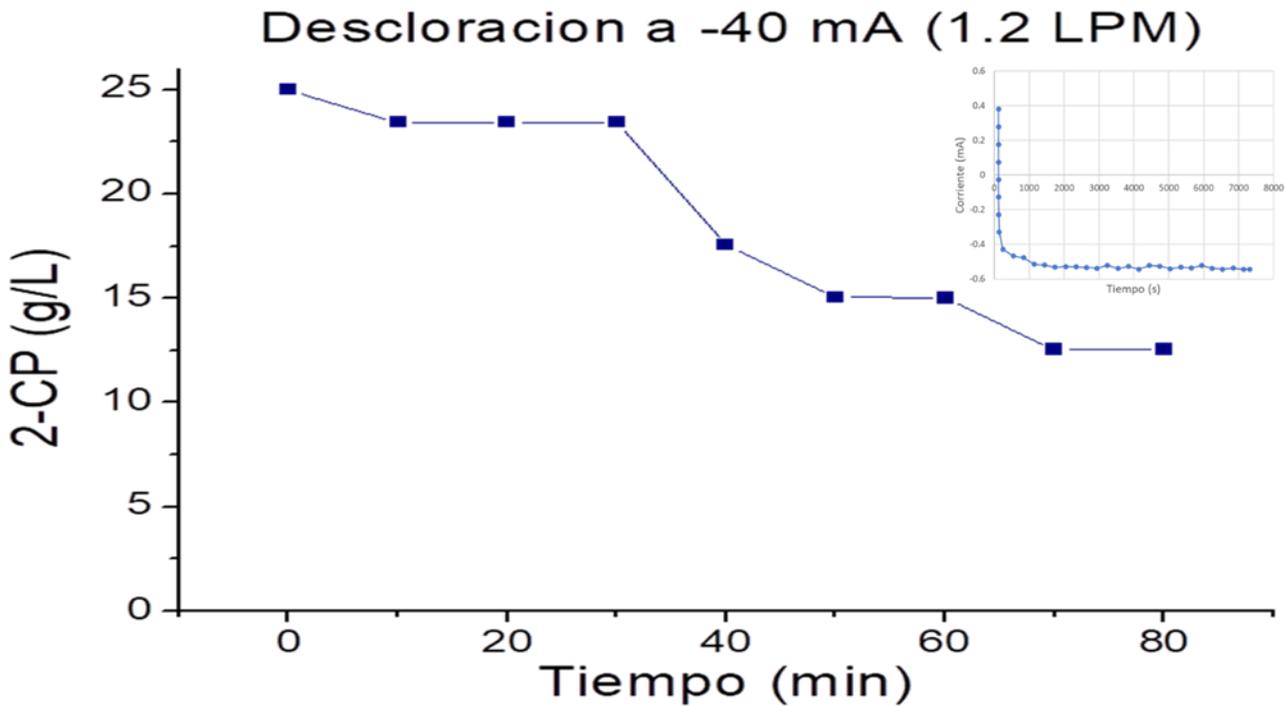


Figura 13. Descloración electroquímica a -40 y 1.2 LPM

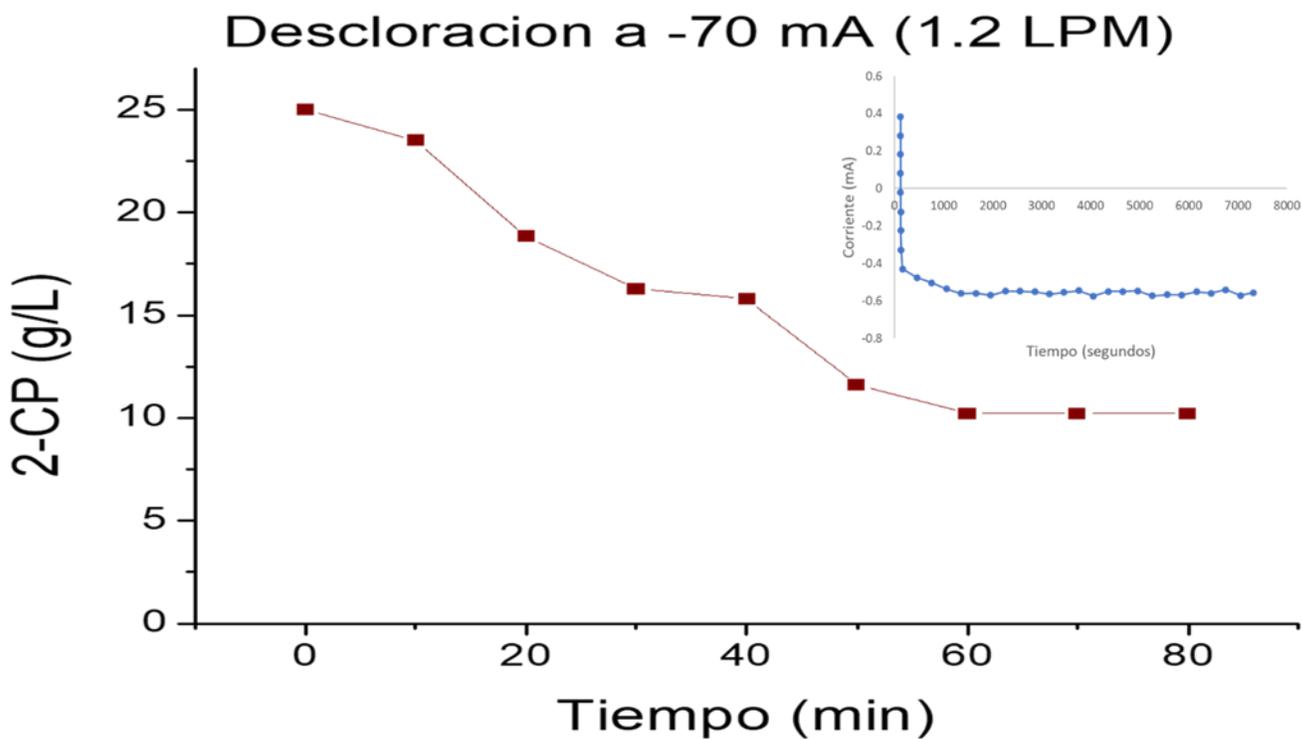


Figura 14. Descloración a -70 mA y 1.2 LPM

Podemos observar que el flujo también es otro factor importante, ya que a mayor flujo se tiene una menor eliminación de 2-clorofenol.

Por lo tanto, las condiciones de operación óptimas para la eliminación de 2-clorofenol son a 1 LPM y -40 mA. El proceso se puede detener a los 70 minutos, ya que después de ese tiempo la concentración de 2-clorofenol se mantiene constante.

3.6. Simulación del reactor electroquímico

Para la simulación del reactor electroquímico se consideraron tres parámetros fundamentales para llevar a cabo la descloración electroquímica del 2-clorofenol: hidrodinámica, presión y los vectores de velocidad.

Hidrodinámica

En la figura 15e se puede visualizar más el comportamiento hidrodinámico del reactor, donde tenemos zonas de baja velocidad o muertas, así como dos zonas donde se aprecia el retro mezclado (presencia de vorticidad), una por la parte inferior y la otra en la superior, entre esas un canalamiento por donde el flujo es dirigido hacia el retro mezclado superior para finalmente su salida. Las principales zonas muertas se encuentran en las aristas del reactor.

Las figuras 15a, 15b, 15c, 15d y 15f tienen un comportamiento similar debido a que el flujo adopta el mismo patrón que en la figura 15e, las zonas de baja son más presentes en la figura 15a se nota una reducción de estas conforme la velocidad de entrada va en aumento, llegando hasta los escasos de estas en la figura 15f.

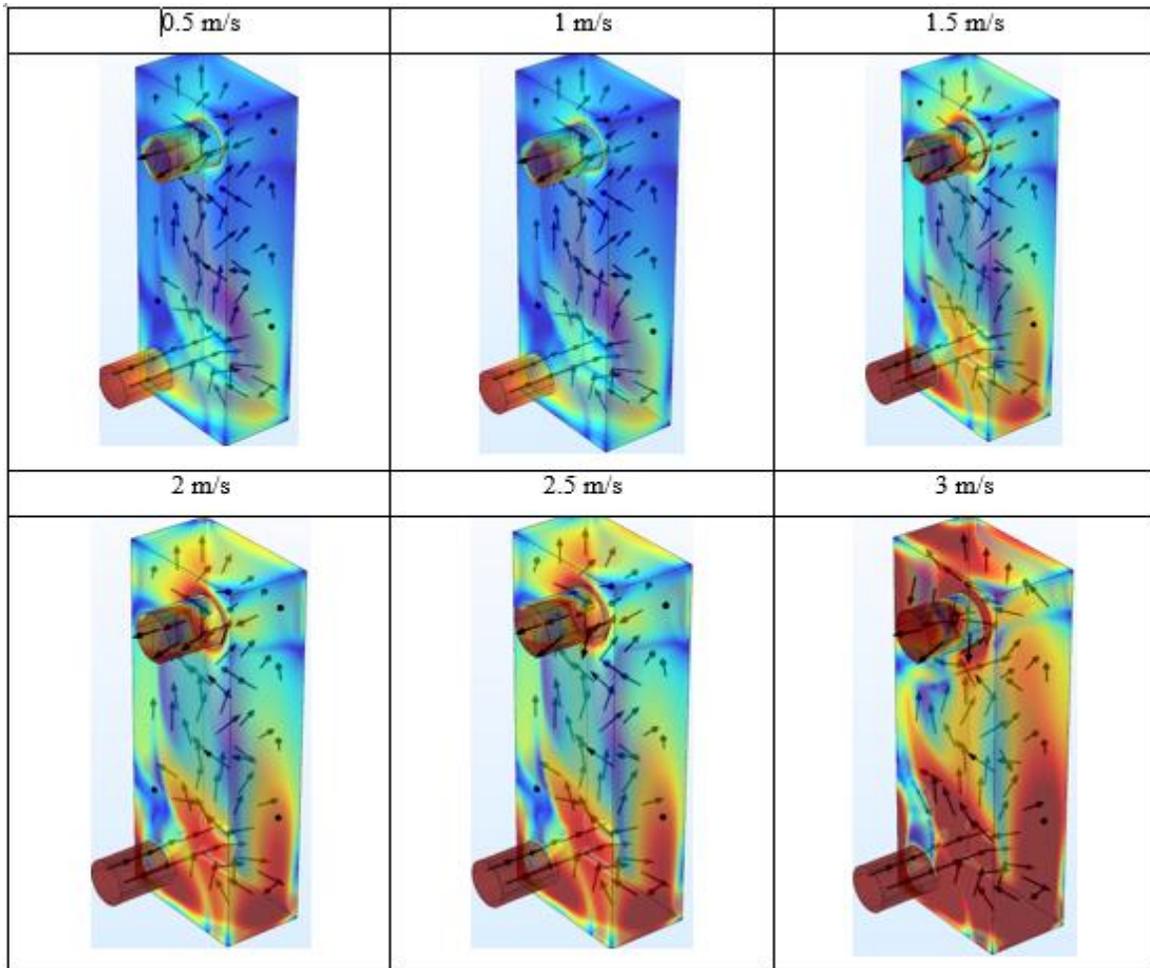


Figura 15. Vectores de velocidad dentro del reactor electroquímico tipo ECCOCEL.

Presión

En la figura 16f se puede notar a simple vista que la presión ejercida dentro del reactor es alta, casi llegando a 5,000 Pa lo cual permite tener un panorama el cual vinculamos con el presentado anteriormente de hidrodinámica. En las zonas donde se encuentran el retro mezclado se generan zonas de presión más visibles en las cuales su presión va desde 4,200 Pa a los 5,000 Pa, así como zonas que presentan presiones bajas, una de estas es la entrada, donde la presión disminuye súbitamente.

Las figuras 16a, 16b, 16c, 16d y 16f tienden a comportarse de la misma manera que la figura 16f salvo por los niveles de presión que estas contienen, la presión que manejan

son inferiores debido a la velocidad de entrada y a la presencia de zonas muertas, que conforme aumenta y disminuyen respectivamente la presión va en aumento.

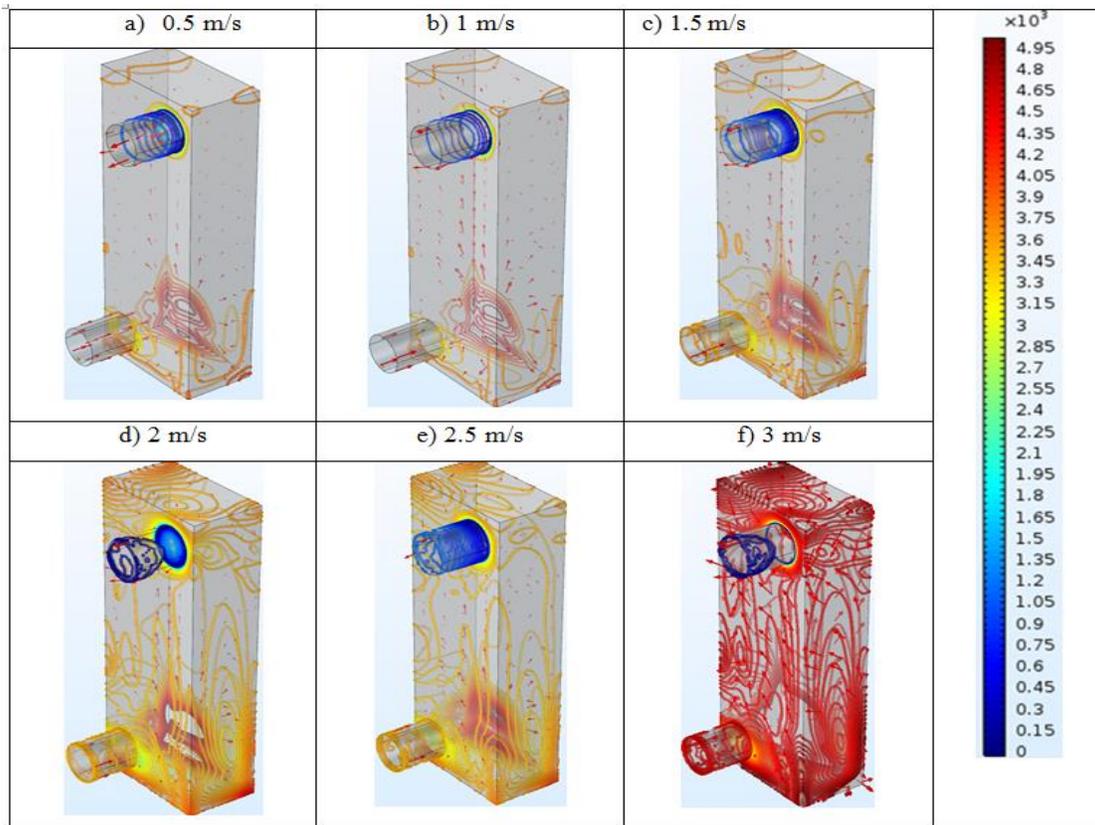


Figura 16. Comportamiento de la presión ejercida por el fluido en el seno del reactor electroquímico tipo ECCOCEL.

Con las simulaciones obtenidas previamente podemos inferir que al aumentar la velocidad de entrada en el reactor electroquímico hay mayor velocidad de fluido dentro del reactor y desaparición de zonas muertas, lo que puede implicar una mejor transferencia de masa y una mejor distribución de fluido en el seno del reactor electroquímico. En cuanto a la presión, se puede observar que es directamente proporcional a la velocidad de entrada al reactor electroquímico manteniendo una presión media en las zonas aledañas a la entrada y bajas presiones a la salida del reactor electroquímico. Por último, los vectores del campo de velocidad se ven afectados por la velocidad de entrada y los vórtices que se forman en el interior del reactor electroquímico, manteniendo una trayectoria de flujo casi constante en el centro del reactor.

Capítulo 4. Conclusiones

Los estudios termodinámicos dieron las condiciones para los baños de electrodeposición de Ni-Pd, los cuales fueron a pH 8.5 y una concentración de 3 M NH_3 . Por otra parte, en los estudios voltamperométricos de los baños de electrodeposición, se obtuvieron los potenciales de reducción de los iones Ni^{+2} y Pd^{+2} . El potencial más apropiado para la síntesis del electrodo fue de -0.7 V y se empleó en un estudio cronoamperométrico.

Ya sintetizado el electrodo de Ni-Pd se realizaron estudios voltamperométricos en sentido catódico y anódico de reducción, y adsorción de hidrógeno en una solución 5 mM H_2SO_4 ; donde se obtuvo la reducción de protones. Con los potenciales de reducción y adsorción de hidrógeno, se llevó a cabo la dechloración electroquímica de 2-clorofenol en un reactor electroquímico tipo ECCOCEL variando el caudal (1.0 LPM y 1.2 LPM) e intensidad de corriente (-40 mA y -70 mA). Los resultados mostraron las condiciones óptimas de operación del reactor, las cuales fueron: caudal de 1.0 LPM e intensidad de corriente de -70 mA, alcanzando una eliminación del 98% de 2-clorofenol. El tiempo estimado para realizar el proceso fue de 70 minutos, ya que después de ese tiempo la concentración de 2-clorofenol se mantiene constante.

Por último, con los resultados de simulación se tiene el primer paso para un futuro estudio de escalamiento del reactor, manteniendo las velocidades y presiones locales constantes como criterios cinemáticos de escalamiento.

Referencias

1. Hermann P., Simon D., Bigot B. Pd deposits on Ni(111): a theoretical study Surface Science Volume 350, Issues 1–3, Pages 301-314 (1996).
2. Hoffmann R. Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons The Journal of Chemical Physics 39, 1397 (1963).
3. Delbecq F. Sautet, P. Langmuir. Adsorption of aldehydes and ketones on platinum and palladium: influence of steps, open faces and metal nature: A theoretical study Surface Science Volume 295, Issue 3, Pages 353-3731 (1993).
4. Alfred B. Anderson. Derivation of and comments on Bonaccorsi-Scrocco-Tomasi potentials for electrophilic additions The Journal of Chemical Physics 60, 2477 (1974).
5. Savary R. and Weber J. Geometry Optimization of Organometallic Compounds Using a Modified Extended-Hückel Formalism J. Phys. Chem.,97, 3122-3121 (1993).
6. Grdeń M., Piaścik A., Koczorowski Z., Czerwiński A. Hydrogen electrosorption in Pd–Pt alloys Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 532, Issues 1–2, 6, Pages 35-42 (2002).
7. Łukaszewski M. Czerwiński A. Electrochemical behavior of palladium–gold alloys Electrochimica Acta.
Volume 48, Issue 17, Pages 2435-2445 (2003).
8. Volume 48, Issue 17, Pages 2435-2445 (2003).

9. Grdeń M. Paruszewska A. Czerwiński A. Electrosorption of carbon dioxide on Pd-Pt alloys *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 502, Issues 1–2, 6, Pages 91-99 (2001).
10. Rand D.A.J. and Woods R. Determination of the surface composition of smooth noble metal alloys by cyclic voltammetry *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 36, Issue 1, Pages 57-69 (1972).
11. Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 60, Issue 3, 25, Pages 267-273 (1975).
12. Ticanelli E., Beery J.G., Paffett M.T., Gottesfeld S. An electrochemical, ellipsometric, and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 258, Issue 1, Pages 61-77 (1989).
13. M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), *AIChE J.* 51 (2005) 682–687.
14. Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE J.* 54 (2008) 811–823.
15. F.F. Rivera, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed–closed boundary conditions, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 361–371.

16. M. Cruz-Díaz, F. Rivera, E.P. Rivero, I. González, The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST), *Electrochim. Acta* 63 (2012) 47–54.
17. C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand, Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2199–2206.
18. P. Trinidad, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 604–613.
19. J.E. Terrazas-Rodríguez, S. Gutiérrez-Granados, M.A. Alatorre-Ordaz, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9357–9363.
20. M. Schubert, H. Kryk, G. Hessel, H.J. Friedrich, Residence time measurements in pilot scale electrolytic cells: application of laser-induced fluorescence, *Chem. Eng. Commun.* 197 (2010) 1172–1186.
21. A.N. Colli, J.M. Bisang, Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7312–7318.
22. Á. Frías-Ferrer, I. Tudela, O. Louisnard, V. Sáez, M.D. Esclapez, M.I. Díez-García, P. Bonete, J. González-García, Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 270–281.

23. R. Andreux, G. Petit, M. Hemati, O. Simonin, Hydrodynamic and solid residence time distribution in a circulating fluidized bed: experimental and 3D computational study, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 463–473.
24. M. Simcik, M.C. Ruzicka, A. Mota, J.A. Teixeira, Smart RTD for multiphase flow systems, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1739–1749.
25. Majumder P. S., Gupta S.K. (2007). Removal of chlorophenols in sequential anaerobic–aerobic reactors. *Bioresource Technol.* 98:118–129.
26. Vallejo M., Fernández-Castro P., San-Román M. F., Ortiz I. (2015). Assessment of PCDD/Fs formation in the Fenton oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the iron dose applied. *Chemosphere.* 137:135–141.
27. Methatham T., Lu M.-C., Ratanatamskul C. (2011). Removal of 2,4-dichlorophenol as herbicide's byproduct by Fenton's reagent combined with an electrochemical system. *Desalin. Water Treat.* 32:42–4.
28. Zhang Q., Guo X., Cao X., Wang D., Wei J. (2015). Facile preparation of a Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrode for the electrochemical degradation of 2-chlorophenol. *Chinese. J. Catal.* 36:975–981.
29. Sun Z., Kun Wang K., Wei X., Tong S., Hu X. (2012). Electrocatalytic hydrodehalogenation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution on palladium nickel bimetallic electrode synthesized with surfactant assistance. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37:1786-1789.
30. Kulikov S. M., Plekhanov V. P., Tsyganok A. I., Schlimm C., Heitz E. (1996). Electrochemical reductive dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes. *Electrochem. Acta.* 41:527–531.

31. Cheng, H., Scott, K., Christensen, P. A. (2003). Hydrodehalogenation of 2,4-dibromophenol by electrochemical reduction. *J. Appl. Electrochem.*,33:893–899
32. Lin C. H., Tseng S. K. (1999). Electrochemically reductive dechlorination of pentachlorophenol using a high overpotential zinc cathode. *Chemosphere*. 39:2375–2389.
33. Chen G., Wang Z. Y., Xia D. G. (2004). Electrochemically codeposited palladium/molybdenum oxide electrode for electrocatalytic reductive dechlorination of 4-chlorophenol. *Electrochem. Commun.* 6:268–272.
34. Hernández Peralta, Brenda Analy. 2019. Degradación de 2-clorofenol mediante dechloración electroquímica. Tesis de licenciatura, FES Zaragoza.
35. Rivera Iturbe, Fernando Felipe. 2011. Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados. Tesis de doctorado, UAM-I.

Anexo. Modelado en 3D del reactor electroquímico tipo ECCOCEL

Cuerpo del reactor. Para el cuerpo se utiliza un bloque con las siguientes dimensiones:

	Bloque (cm)
Anchura	1.7
Profundidad	3
Altura	8

Tabla 3. Dimensiones del cuerpo del reactor.

Para las entradas y salidas del reactor se hicieron dos cilindros con las siguientes dimensiones:

	Cilindro 1 (entrada)	Cilindro 2 (salida)
Radio	0.5	0.5
Altura	1.3	1.3

Tabla 4. Dimensiones de la entrada y salida del reactor.

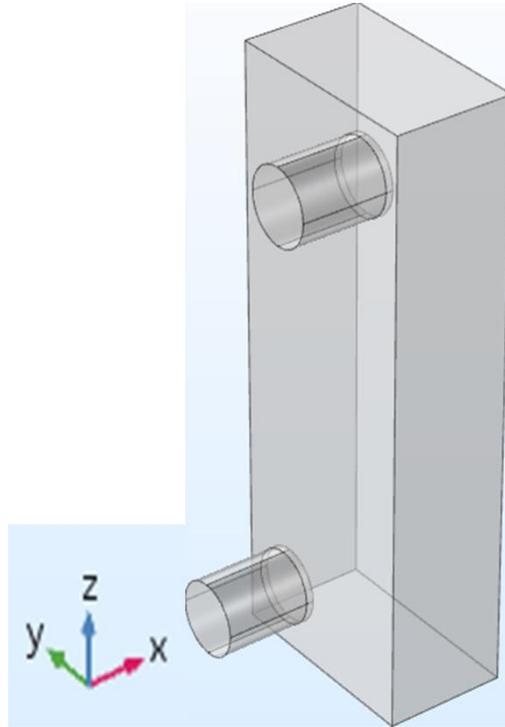


Figura 17. Esquema 3D del reactor electroquímico tipo ECCOCEL realizado en COMSOL Multiphysics.

Para el estudio hidrodinámico se considera un flujo en estado permanente, en régimen turbulento, y el modelo κ - ε (estándar), considerando flujo incompresible en estado estacionario.

Ecuación de Navier-Stokes (Reynolds-Average Navier-Stokes)

$$\nabla \cdot [-\rho I + (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad \text{Ec. 1}$$

Ecuación de continuidad, aplicando el principio físico de la conservación de la masa.

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad \text{Ec. 2}$$

En este modelo la turbulencia está caracterizada por la energía cinética k :

$$\rho(u \cdot \nabla)k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad \text{Ec. 3}$$

Y por la tasa de disipación de energía cinética ε , expresada como:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{\kappa} P_\kappa - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \quad \text{Ec. 4}$$

Ecuación utilizada para el cálculo de la viscosidad turbulenta:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 5}$$

Ecuación de la producción de k

$$P_\kappa = \mu_T [\nabla \mathbf{u} : (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] \quad \text{Ec. 6}$$

Parámetros del modelo de turbulencia (constantes):

$$C_{\varepsilon 1} = 1.44$$

$$C_{\varepsilon 2} = 1.92$$

$$C_\mu = 0.09$$

$$\sigma_k = 1.0$$

$$\sigma_\varepsilon = 1.3$$

Las condiciones de frontera que se utilizaron son:

Entrada	Salida
$\mathbf{u} = -U_0 \mathbf{n}$	$[-\rho l + (\mu + \mu_T)(\nabla \mu + (\nabla \mu)^T)] \mathbf{n} = -\widehat{\rho}_0 \mathbf{n}$
$U_{ref} = U_0$	$\widehat{\rho}_0 \leq \rho_0$
$k = \frac{2}{3} \left(\frac{U_{ref}}{T} \right)^2, \varepsilon = C_\mu^{\frac{2}{3}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{L_T}$	$\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0, \varepsilon \cdot \mathbf{n} = 0$

Tabla 5. Condiciones de frontera.

El modelo κ - ε no se puede aplicar en la proximidad de la pared debido a que el modelo desprecia los efectos de viscosidad, por lo cual se adicionan condiciones a la frontera en las paredes y así poder evaluar las condiciones de frontera de ε .

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$$

$$[(\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_T)(\nabla\boldsymbol{\mu} + (\nabla\boldsymbol{\mu})^T)]\mathbf{n} = -\rho \frac{u_T}{u^+} \mathbf{u}_{tang}$$

$$\mathbf{u}_{tang} = \mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$$

$$\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0, \varepsilon = \rho \frac{C_\mu k^2}{k_\nu \delta_w^+ \mu}$$