

RESUM

El desenvolupament de tecnologies sostenibles aplicades a la valorització de residus està rebent una atenció creixent degut a la demanda intensiva dels recursos del planeta. En aquest context, els processos electroquímics de membrana es posicionen com una alternativa emergent per al tractament d'efluents industrials que contenen metalls, atès que permeten la recuperació de metalls valuosos i d'aigua neta per a la seua reutilització, implicant així importants beneficis per al medi ambient. Els efluents industrials que contenen metalls multivalents poden ser molt diversos i complexes, i normalment es troben en forma d'electròlits febles. En conseqüència, el consum energètic i l'eficiència en la transferència de matèria en els processos electroquímics de membrana depenen en gran mesura del tipus d'ions transportats a través de les membranes. Per aquest motiu, és important abastir un major coneixement dels fenòmens de transport implicats en dits processos, amb la finalitat de situar-los com una alternativa econòmicament competitiva amb altres tecnologies menys sostenibles.

En la present Tesi Doctoral s'han estudiat els fenòmens de polarització per concentració en sistemes formats per una membrana d'intercanvi catiònic Nafion 117 i diverses dissolucions metàl·liques mitjançant l'obtenció de les propietats d'intercanvi iònic i de les corbes cronopotenciomètriques i de polarització. Els resultats obtinguts amb sistemes unicomponents de sals de Na(I), Ni(II), Cr(III) i Fe(III) indiquen que el tipus d'espècies transportades a través de les membranes depèn de la concentració inicial de l'electròlit i de la densitat de corrent aplicada. En sistemes amb metalls trivalents, a més dels ions lliures (Cr^{3+} i Fe^{3+}), també passen a través de la membrana espècies complexes carregades (CrSO_4^+ , FeSO_4^+ ,...). En dissolucions amb metalls multivalents sotmesos a l'aplicació d'elevades densitats de corrent, les condicions d'equilibri inicials poden canviar, implicant amb això la formació de complexos hidroxilats i de precipitats metàl·lics en la superfície de la membrana situada en el compartiment de dilució ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$), augmentant així la resistència elèctrica del sistema de membrana.

El transport competitiu d'ions a través de les membranes s'ha investigat utilitzant dos mesclures multicomponent diferents que simulen la composició d'aigües industrials. En mesclures de NiSO_4 i CrO_3 (banys de llavat esgotats de la indústria de recobriment de peces metàl·liques), un descens del ràtio $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}^+]$ en la dissolució comporta una important disminució del transport d'ions Ni^{2+} a través de la membrana, però també implica un

increment de la densitat de corrent límit i un descens de la resistència elèctrica del sistema membrana/electròlit. En mesclades de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i Na_2SO_4 (drenatge àcid de mines), el transport d'ions Na^+ ocorre preferentment a baixes densitats de corrent, mentre que el transport d'ions Fe^{3+} és més important a densitats de corrent elevades però inferiors a la límit. A més a més, la dissociació dels ions FeSO_4^+ en Fe^{3+} i SO_4^{2-} implica una reducció de la resistència elèctrica del sistema de membrana degut a la major conductivitat dels ions lliures, comparada amb la d'espècies iòniques complexes.

En la present Tesi Doctoral també s'han investigat els mecanismes de transport iònic a densitats de corrent superiors a la límit. Un increment en la concentració de metalls multivalents comporta el desenvolupament de fenòmens convectius (convecció gravitacional i electroconvecció) per a caigudes de voltatge a través de la membrana reduïdes, disminuint tanmateix el cost energètic associat a l'ús de densitats de corrent superiors a la límit. Pel contrari, elevades concentracions d'ions H^+ dificulten els fenòmens convectius i augmenten la caiguda de voltatge transmembranal que és necessari superar per a abastar el rang de densitats de corrent superiors a la límit. Aquests resultats també es van corroborar mitjançant assaigs galvanostàtics de llarga duració.