

RESUMEN

El desarrollo de tecnologías sostenibles aplicadas a la valorización de residuos está recibiendo una atención creciente debido a la demanda intensiva de los recursos del planeta. En este contexto, los procesos electroquímicos de membrana se sitúan como una alternativa emergente para el tratamiento de efluentes industriales que contienen metales, puesto que permiten la recuperación de metales valiosos y de agua limpia para su reutilización, implicando con ello importantes beneficios para el medio ambiente. Los efluentes industriales que contienen metales multivalentes pueden ser muy diversos y complejos, y normalmente se encuentran formando electrolitos débiles. En consecuencia, el consumo energético y la eficiencia en la transferencia de materia en los procesos electroquímicos de membrana dependen de forma significativa del tipo de iones transportados a través de las membranas. Por este motivo, es importante lograr un mayor conocimiento acerca de los fenómenos de transporte implicados en dichos procesos, con el fin de situarlos como una alternativa económicamente competitiva frente a otras tecnologías menos sostenibles.

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado los fenómenos de polarización por concentración en sistemas formados por una membrana de intercambio catiónico Nafion 117 y varias disoluciones metálicas mediante la obtención de las propiedades de intercambio iónico y de las curvas cronopotenciométricas y de polarización. Los resultados obtenidos con sistemas unicomponentes de sales de Na(I), Ni(II), Cr(III) y Fe(III) indican que el tipo de especies transportadas a través de las membranas depende de la concentración inicial del electrolito y de la densidad de corriente aplicada. En sistemas con metales trivalentes, además de los iones libres (Cr^{3+} y Fe^{3+}), diferentes especies complejas cargadas también pasan a través de la membrana (CrSO_4^+ , FeSO_4^+ ,...). En disoluciones con metales multivalentes y bajo la aplicación de elevadas densidades de corriente, las condiciones de equilibrio iniciales pueden cambiar, implicando con ello la formación de complejos hidroxilados y de precipitados metálicos en la superficie de la membrana en el compartimento diluido (Ni(OH)_2 y Fe(OH)_3), lo cual conlleva un aumento de la resistencia eléctrica del sistema de membrana.

El transporte competitivo de iones a través de las membranas se ha investigado utilizando dos mezclas multicomponentes diferentes que simulan la composición de aguas industriales. En mezclas de NiSO_4 y CrO_3 (baños de lavado agotados de la industria de recubrimiento de superficies metálicas), un descenso del ratio $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}^+]$ en la

disolución conlleva una importante disminución del transporte de iones Ni^{2+} a través de la membrana, pero también implica un incremento de la densidad de corriente límite y un descenso en la resistencia eléctrica del sistema membrana/electrolito. En mezclas de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y Na_2SO_4 (drenaje ácido de minas), el transporte de iones Na^+ tiene lugar preferentemente a bajas densidades de corriente, mientras que el transporte de iones Fe^{3+} es más importante a densidades de corriente elevadas pero inferiores a la límite. Además, la disociación de los iones FeSO_4^+ en Fe^{3+} y SO_4^{2-} implica una reducción en la resistencia eléctrica del sistema de membrana debido a la mayor conductividad de los iones libres con respecto a la de especies iónicas complejas.

Los mecanismos de transporte iónico a densidades de corriente superiores a la límite también se han investigado. Un incremento en la concentración de metales multivalentes conlleva el desarrollo de fenómenos convectivos (convección gravitacional y electroconvección) para caídas de voltaje a través de la membrana reducidas, disminuyendo con ello el coste energético asociado con el uso de densidades de corriente superiores a la límite. Por el contrario, elevadas concentraciones de iones H^+ dificultan los fenómenos convectivos y aumentan la caída de voltaje transmembranal que es necesario superar para alcanzar el rango de densidades de corriente superiores a la límite. Estos resultados también se corroboraron mediante ensayos galvanostáticos de larga duración.