



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
INGENIERÍA QUÍMICA**

**“RECUPERACIÓN DE PLATA DE BAÑOS Y ENJUAGUES
AGOTADOS DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
CURIEL VARGAS OCTAVIO MAURICIO

JURADO DE EXAMEN

DIRECTOR: M. en I.Q. FRANCISCO JAVIER ALMAZÁN RUIZ.
ASESORA: DRA. MARINA DIAZ CABALLERO.
ASESORA: M. en I. CRESENCIANO ECHAVARRIETA ALBÍTER.
SINODAL: M. en C. I.Q. YENIFFER PAOLA ARAÚZ TORRES
SINODAL: M. PAULETTE TAPIA TORRES



CDMX, diciembre 2022.



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.

TODOS ESTAMOS CONECTADOS.

***EL UNO AL OTRO,
BIOLÓGICAMENTE.***

***CON LA TIERRA,
QUÍMICAMENTE.***

***CON EL RESTO DEL UNIVERSO,
ATÓMICAMENTE.***

-Neil deGrasse Tyson.

AGRADECIMIENTOS.

A mi padre y madre:

A mi padre **Carlos Curiel Martínez** por inculcarme el gusto por el estudio y el trabajo, por enseñarme con el ejemplo que la dedicación y enfoque tienen sus recompensas, por el apoyo material y económico que siempre se me brinda; a mi madre **Ma. de los Ángeles Vargas Alfaro** por su apoyo incondicional, por la taza de café durante las noches de desvelo y el desayuno siempre presente antes de irme a la escuela; a ambos por los consejos siempre certeros que llevo y guardo en mi corazón con los que hoy hago mi vida profesional y personal.

A mi director de tesis:

Maestro y amigo **Francisco Javier Almazán Ruiz** le agradezco muy profundamente su dedicación y paciencia, con la que ha contagiado su gusto por la docencia e investigación, por sus palabras y correcciones precisas. Gracias por su guía y todos sus consejos, los llevaré grabados para siempre en la memoria en mi futuro profesional.

A mis compañeros y equipo de futbol soccer:

Agradecerles a todos mis compañeros los cuales muchos de ellos se han convertido en mis amigos que llevaré en mi corazón para toda la vida a quienes espero encontrarme más adelante como colegas con quienes colaborar y al equipo de soccer que me dio experiencias inigualables, horas de diversión y disciplina, donde sacaba cualquier estrés que se pudiera acumular de un día difícil y donde conocí a mi novia **Amayrani González Rodríguez** mi ejemplo de innovación y perseverancia quien me ha enseñado a salir de mis zonas de confort y de quien he recibido todo el apoyo y empuje necesario para tomar decisiones difíciles en mi vida académica y personal.

A mi institución y docentes:

Agradecer a la universidad la cual siempre representé y representare con mucho orgullo misma que me ha exigido tanto, pero al mismo tiempo me ha permitido obtener mi tan ansiado título y los docentes que han sido parte de mi camino universitario, gracias por transmitirme los conocimientos necesarios para hoy poder estar aquí.

ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABLAS.....	8
RESUMEN.....	9
CAPITULO I.....	10
MARCO TEÓRICO.....	10
Proceso de la galvanoplastia.....	11
Contaminación y clasificación general de tratamiento de aguas.....	17
Descargas líquidas.....	17
Residuos sólidos.....	17
Emisiones a la atmósfera.....	18
Métodos de tratamiento de las aguas residuales.....	18
Clasificación.....	21
CAPITULO II.....	25
PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS.....	25
Reacciones oxido-reducción.....	25
Reacción química y reacción electroquímica.....	26
Celda electroquímica.....	27
Tipos de celdas electroquímicas.....	27
Potenciometría.....	27
Voltamperometría o voltametría.....	27
Voltamperometría lineal.....	28
Voltametría cíclica.....	29
Potenciostato/Galvanostato.....	31
Electrodos y electrolito.....	32
Reactor electroquímico.....	32
Tipos de reactores electroquímicos.....	34
Reactores electroquímicos más comunes.....	37
CAPITULO III.....	40
FENÓMENOS DENTRO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO.....	40

Transporte de Masa	40
Transporte de carga	42
Mecanismo general de depósito de metales.	44
CAPITULO IV.....	47
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	47
Objetivo general	48
Objetivos específicos.....	48
CAPITULO V	49
METODOLOGÍA	49
Materiales y equipos.....	49
CAPÍTULO VI.....	51
ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
Caracterización fisicoquímica.	51
Diagrama Tipo Pourbaix	52
Caracterización electroquímica.	55
Potencial de circuito abierto (OCP).....	55
Voltamperometría cíclica (VC).....	56
Cronoamperometría en estado estacionario.	57
Decaimiento de concentración de plata a través del tiempo.....	62
Control de pH.....	63
Eficiencia de corriente en la recuperación de plata.	64
Consumo energético en la recuperación de plata.	65
Análisis de factibilidad.....	66
CONCLUSIONES.	70
REFERENCIAS.....	71
ANEXOS.....	76
Diagrama de Voltamperometría lineal y cíclica.....	78
Diagrama para realizar Macroelectrólisis.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1. DIAGRAMA DE BLOQUES DE PROCESO DE GALVANOPLASTIA.....	11
FIGURA 2. ESQUEMA DE REACCIÓN OXIDO-REDUCCIÓN.....	26
FIGURA 3. DIFERENCIA ENTRE UNA REACCIÓN QUÍMICA (A) Y UNA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA (B).	26
FIGURA 4. VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL. (A) BARRIDO DE POTENCIALES. (B) VOLTAMPEROGRAMAS LINEAL.....	28
FIGURA 5. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA. (A) BARRIDO DE POTENCIALES CÍCLICO. (B) VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO.....	28
FIGURA 6. VOLTAMPEROGRAMA LINEAL DEL PROCESO REVERSIBLE Fe^{2+}/Fe^{3+}	29
FIGURA 7. BARRIDO CÍCLICO DEL PROCESO REVERSIBLE Fe^{2+}/Fe^{3+}	30
FIGURA 8. VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO DEL PROCESO REVERSIBLE Fe^{2+}/Fe^{3+}	30
FIGURA 9. PERFILES DE CONCENTRACIÓN DEL PROCESO REVERSIBLE Fe^{2+}/Fe^{3+}	31
FIGURA 10. ESQUEMA GENERAL DE REACTOR DE TANQUE DE AGITACIÓN CONTINUA (CSTR).....	36
FIGURA 11. REACTOR DE ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE).....	38
FIGURA 12. REACTOR TIPO FILTRO PRENSA FM01.....	39
FIGURA 13. DIAGRAMA DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.....	42
FIGURA 14. ESQUEMA DEL MECANISMO DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODEPOSICIÓN METÁLICA EN LA SUPERFICIE DE UN ELECTRODO.	44
FIGURA 15. MECANISMO GENERAL DE DEPÓSITO DE METAL.....	46
FIGURA 16. ESQUEMA DE MONTAJE PARA TÉCNICA DE MICROELECTRÓLISIS.....	49
FIGURA 17. ESQUEMA PARA MONTAJE DE TÉCNICA DE MACROELECTRÓLISIS.....	50
FIGURA 18. DIAGRAMA POURBAIX SISTEMA PLATA-CIANURO ($Ag-CN$) USANDO COMO REFERENCIA PLATA (Ag^+) A 25 °C.	53
FIGURA 19. DIAGRAMA POURBAIX SISTEMA $CN-H_2O$ USANDO COMO REFERENCIA CIANURO (CN^-) A 25 °C.....	53
FIGURA 20. COMPARACIÓN DE DIAGRAMAS POURBAIX SISTEMA CIANURO-PLATA A 25°C.	54
FIGURA 21. VARIACIÓN DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	55
FIGURA 22. VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO PARA INTERVALO DE 0.5 (-0.675, -0.725 Y -0.775 V, RESPECTIVAMENTE).	56
FIGURA 23. VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO PARA INTERVALO DE 0.5 A (-0.825, -0.850 Y -0.875 V, RESPECTIVAMENTE).	57

FIGURA 24. PERFIL DE ELECTRODO DE TRABAJO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ELECTROLISIS A POTENCIAL CONTROLADO.	58
FIGURA 25. MUESTREO DE CORRIENTE EN UN TIEMPO ARBITRARIO.....	59
FIGURA 26. CURVA DE CORRIENTE MUESTREADA	60
FIGURA 27. PERFIL DE CORRIENTE EN FUNCIÓN DE VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO	61
FIGURA 28. CURVA DE DECAIMIENTO DE CONCENTRACIÓN DE PLATA.....	62
FIGURA 29. CONTROL DE COMPORTAMIENTO DE pH A DIFERENTES TIEMPOS	63
FIGURA 30. EFICIENCIA DE CORRIENTE EN LA RECUPERACIÓN DE PLATA	64
FIGURA 31. CONSUMO ENERGÉTICO EN LA RECUPERACIÓN DE PLATA.....	65
FIGURA 32. EJEMPLO DE LÍNEA DE GALVANIZADO Y CUBA DE GALVANIZADO	66
FIGURA 33. GRAFICA DEL COMPORTAMIENTO DEL PRECIO DE PLATA DEL AÑO 2017 A 2022	67
FIGURA 34. TIEMPO DE RECUPERACIÓN DE INVERSIÓN DEL COSTO DE REACTOR.....	68
FIGURA 35. DIAGRAMA DE METODOLOGÍA PARA REALIZAR VOLTAMPEROGRAMAS LINEALES-CÍCLICOS	78
FIGURA 36. DIAGRAMA DE METODOLOGÍA PARA REALIZAR MACROELECTRÓLISIS.....	79

ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1. PRINCIPALES ACTIVIDADES INDUSTRIALES GENERADORAS DE METALES PESADOS.	20
TABLA 2. TÉCNICAS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS..	21
TABLA 3. TÉCNICAS NO CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS.....	24
TABLA 4. VARIABLE QUE SE CONTROLA DE ACUERDO CON EL NOMBRE DEL EQUIPO	32
TABLA 5. FUNCIONES DE ELECTRODOS Y ELECTROLITOS.	32
TABLA 6. CONCENTRACIÓN DE METALES EN MUESTRA DE BAÑOS AGOTADOS Y ENJUAGUES DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA OBTENIDO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	51
TABLA 7. CONCENTRACIÓN DE CIANURO LIBRE, VALOR DE pH Y CONDUCTIVIDAD OBTENIDOS POR VOLUMETRÍA Y MEDICIÓN POR SENSOR RESPECTIVAMENTE, EN MUESTRA DE BAÑOS AGOTADOS Y ENJUAGUES DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA.	52
TABLA 8. COTIZACIÓN DEL REACTOR AÑO 2017.....	67

RESUMEN.

En el siguiente trabajo se reporta el estudio de recuperación de plata (Ag), de baños y enjuagues de la industria de la galvanoplastia utilizando un reactor con electrodo de cilindro rotatorio escala laboratorio (RCE-LC), así como el análisis de factibilidad en la implementación de dicho reactor electroquímico.

La estrategia utilizada para la recuperación de plata se abordó en tres puntos: (1) La caracterización física y química del efluente de baños y enjuagues, para conocer los principales componentes del enjuague y así formular una solución modelo; la cual, no considera aditivos (tensoactivos y abrillantadores) para evitar interferencias en la caracterización electroquímica. Subsecuentemente de la composición de la solución modelo se realizó una caracterización termodinámica mediante diagramas de zonas de predominio (Diagrama tipo Pourbaix, Eh-pH), en los cuales se observó las especies que pueden formarse en función del potencial (E vs. Hg/HgO/KOH 0.1 M) y el intervalo de pH en la cual se favorece el depósito de plata ($9.2 \leq \text{pH} \leq 14$), teniendo en cuenta el uso de un controlador de pH con valores de banda baja, setpoint y banda alta ($11 \leq \text{pH} \leq 13$) para evitar la formación de compuestos altamente tóxicos como el cianuro de hidrogeno (HCN).

La siguiente etapa en el estudio de recuperación de plata consistió en la (2) caracterización electroquímica en la que se obtuvo el potencial de celda (2.71 V vs. Hg/HgO/KOH 0.1 M); en donde se lleva a cabo la reducción de plata Ag (I) a plata Ag (0) y; por último, (3) recuperación de plata en un reactor con electrodo de cilindro rotatorio escala laboratorio (RCE-LC) por macroelectrólisis, donde se obtuvo una tasa de recuperación por encima del 90%.

El análisis de factibilidad se realizó a partir de la cotización del equipo y una comparación entre la eficiencia de corriente en el proceso y la factibilidad del consumo energético comparado con el valor adquisitivo del metal extraído por periodo de tiempo.

CAPITULO I.

MARCO TEÓRICO.

Galvanoplastia es una técnica electroquímica de gran interés en el tratamiento de metales, permitiendo recubrir, proteger o decorar diferentes materiales; el proceso se basa en la descarga de un ion metálico, presente en una disolución e incorporar al electrodo en forma de átomo metálico (González González et al., 1997).

Los procesos de galvanoplastia se dividen en dos: electroformación de láminas para moldes y revestimientos de protección o decoración. Para el primer caso, los metales de más uso son: estaño y el cromo, y para el segundo caso: níquel, cobre y plata.

El proceso de electrodeposición en piezas metálicas y plásticas es sencillo y a su vez permite la producción de artículos de muy buena calidad sin la necesidad de contar con especiales conocimientos, equipamiento sofisticado y mano de obra especialmente entrenada.

En general, los procesos tienen como fin modificar las propiedades de la superficie de metales o plásticos y éstas pueden estar asociadas a motivos decorativos o funcionales dentro de los cuales se encuentran y no se limitan a los siguientes:

- Incremento de la resistencia a la fricción y al rayado
- Mejoramiento de propiedades eléctricas (e. conductividad)
- Mejoramiento de propiedades ópticas
- Aumento de resistencia a la corrosión
- Aumento de resistencia al ataque de sustancias químicas
- Ofrecer sustrato de anclaje de pinturas

El mercado que atiende el sector Galvanoplastia en México se encuentra: la Industria automotriz, construcción, sanitaria, electrodomésticos, decorado de muebles, baños y desde luego la industria electrónica y electricidad

Proceso de la galvanoplastia.

A continuación, se muestra en la Fig. 1 un diagrama de bloques del proceso de galvanoplastia:

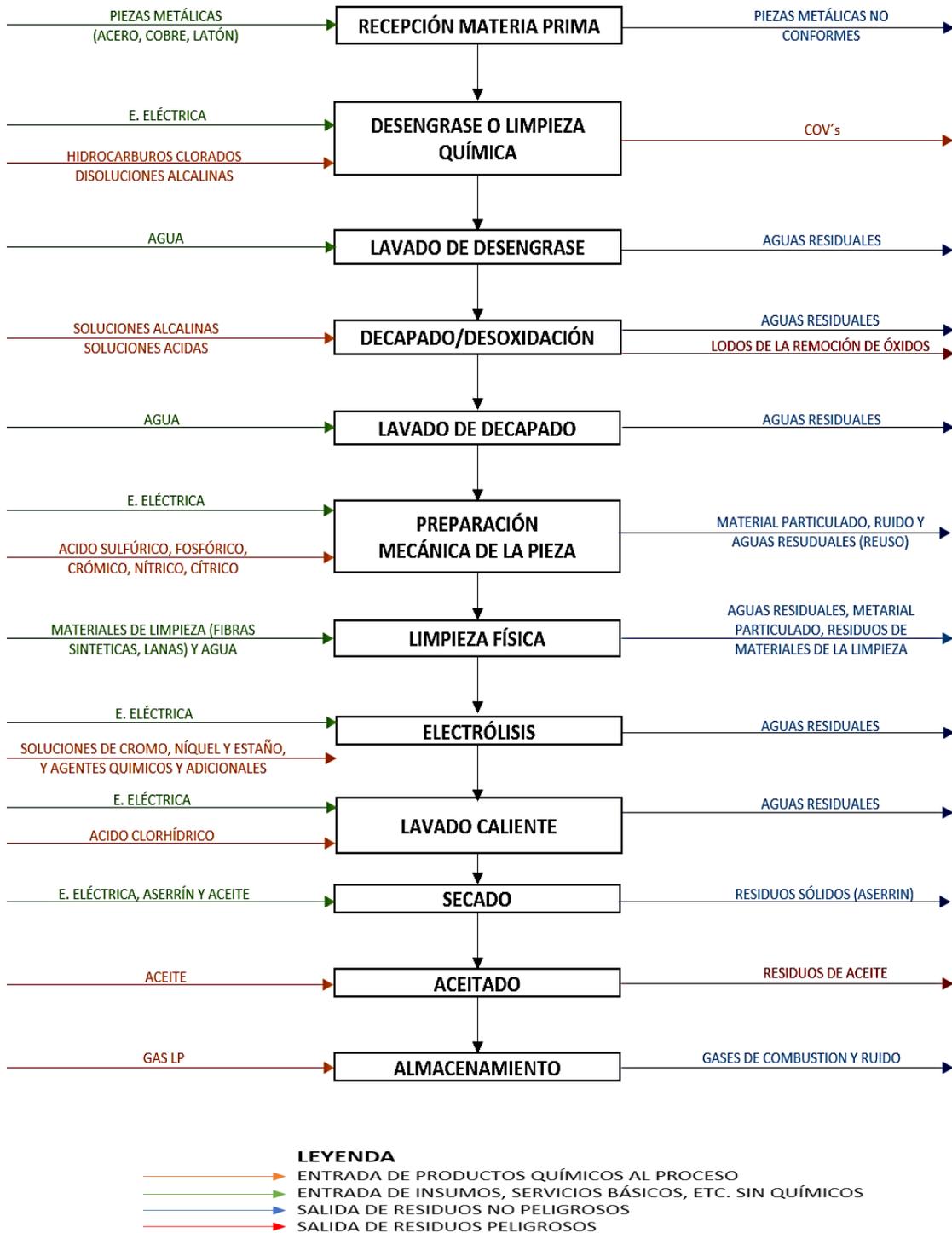


Figura 1. Diagrama de bloques de proceso de galvanoplastia. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se describe cada una de las etapas en mención:

a. Recepción de materias primas.

Las piezas metálicas que van a ser utilizadas en el proceso de galvanización para efecto protector contra la corrosión o efecto decorativo ingresan a la bodega de insumos y materias primas. Para el desarrollo de esta etapa, se requiere las piezas metálicas a recubrir, en particular las piezas de hierro, acero, latón, cobre, entre otras. Además, se requiere de otros insumos tales como solventes (tricloroetileno, percloroetileno, tetracloruro de carbono), álcalis (potasa cáustica, sosa cáustica, carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato trisódico, ortosilicatos y metasilicatos alcalinos, vidrio soluble, bicarbonato sódico, carbonato amónico, entre otros), sales para el galvanizado (sulfatos, cloruros, cianuros de níquel, cromo, estaño, plata, etc.), trisulfonato naftaleno sódico y formaldehído.

b. Desengrase o limpieza química.

Esta etapa consiste en la eliminación de las grasas y aceites de la superficie de las piezas metalizas, para ello se utilizan tres tipos de desengrase considerando el tipo de grasa adherida en el material, estos son:

- 1) **Limpieza con álcalis por inmersión o rociado.** Consiste en la eliminación de grasa de la superficie del material mediante el uso de soluciones acuosas de álcalis fuertes.
- 2) **Desengrase con solventes orgánicos.** En esta forma de desengrasado se utilizan hidrocarburos clorados no inflamables. Estos desengrasantes tienen la ventaja de disolver igualmente bien todas las grasas y aceites presentes en los materiales, sin atacarlos ni alterar su color, quedando los objetos secos y desengrasados. Además, los solventes pueden ser recuperados mediante destilación.
- 3) **Desengrasado electrolítico con álcalis.** Es el procedimiento más efectivo de desengrase. Mediante este método las piezas son desengrasadas en un electrolítico alcalino con la ayuda de la corriente eléctrica, ejerciendo la

mayor parte de las veces, la función de cátodo y rara vez la de ánodo. El polo contrario lo forman los recipientes de hierro de baño o placas de hierro o cobre que se introducen en la tina de electrolisis. Sin embargo, para la revisión y limpieza de los electrodos es conveniente que estos puedan extraerse del baño y no estén constituidos por el mismo recipiente.

Para el desarrollo de esta etapa se utiliza energía eléctrica, hidrocarburos clorados y álcalis fuertes. Como resultado se generan envases vacíos de los productos químicos utilizados, residuos de desengrasantes utilizados y compuestos orgánicos volátiles.

- c. **Lavado de desengrase.** Consiste en el lavado de las piezas con agua a fin de eliminar los residuos de la etapa anterior, ya que estos pueden producir manchas y recubrimientos irregulares.

Para esta etapa, es requerida la utilización de agua y como resultado de esta, se generan agua residuales contaminantes con los químicos utilizados en el desengrase.

- d. **Decapado o desoxidado.** Consiste en eliminar las capas de óxido formadas en las superficies de las piezas que se realiza cuando el recubrimiento es de tipo protector. El decapado se ejecuta sumergiendo las piezas en una solución que puede ser ácido o alcalina.

Las soluciones alcalinas utilizadas pueden ser: hidróxidos y carbonatos, aditivos orgánicos e inorgánicos y surfactantes. Las soluciones ácidas utilizadas pueden ser: ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico.

Como resultado de esta etapa, se originan aguas residuales y lodos debido a la remoción de los óxidos.

- e. **Lavado decapado.** Consiste en el enjuague de las piezas metalizas o plásticas en un tanque con agua para evitar el arrastre de ácido a las siguientes etapas del proceso.

Para esta etapa, se utiliza agua para el enjuague, de los cuales se generan aguas residuales contaminantes con las soluciones aplicadas en el decapado.

- f. Preparación mecánica de la pieza.** Consiste en dejar la pieza tan homogénea, lisa y brillante como sea posible para obtener un recubrimiento de alta calidad y apariencia. Esta etapa puede realizarse mediante el desbaste, esmerilado y pulido.

El desbaste se realiza por medio de discos abrasivos de distintos tamaños y dureza. El esmerilado puede realizarse por medio de discos duros de estructuras medianas, afinados con esmeriles de grano o con cerámicos de estructuras, igualmente medianas; y el pulido puede ser mecánico, como electrolítico mediante salmueras de metales que dejan las superficies brillantes.

Para esta etapa del proceso, se utilizan ácido sulfúrico, fosfórico, crómico, nítrico, cítrico o bien combinaciones de ellos para el caso del pulido electrolítico; así como agua de enfriamiento para evitar el calentamiento de las piezas sensibles al calor.

Los desechos generados en esta etapa son básicamente los envases de los químicos usados, agua caliente y material particulado del pulido mecánico; lodos del pulido electrolítico y generación de ruido por el funcionamiento de las máquinas. Existe riesgo de derrames de ácidos.

- g. Limpieza física.** Luego de la homogenización y mediante la utilización de cepillos de fibras de 0.05-0.4 mm de espesor, fibras sintéticas o lana, se procede a la eliminación de partículas que quedaron impregnadas en las piezas metálicas, formando grumos en la superficie de estas.

Para el desarrollo de esta etapa se requiere de materiales de limpieza (lana, fibras sintéticas), y agua a temperatura ambiente para eliminar las partículas que los cepillos no logran retirar.

Los desechos generados en esta etapa son: aguas residuales, residuos de fibras y lanas, y material particulado.

- h. Electrólisis.** Es la etapa del recubrimiento de las piezas metálicas o plásticas propiamente dicha. Esta etapa consiste en la conservación de la materia, ya que, siempre que exista una sustancia que ceda electrones (se oxide), existirá otra que los tome (se reduzca). Un oxidante y un reductor completamente mezclados en una solución, permiten el intercambio electrolítico entre ellos.

Entonces, el único nexo entre el agente oxidante y el reductor, son los electrones ganados o perdidos, por lo tanto, se puede hacer que las reacciones de oxidación y reducción sucedan en recipientes separados, unidos por un conductor metálico que transporte electrones.

Cuando la electrólisis ocurre en una solución conductora llamada electrólito o baño electrolítico, la cual, a su vez se divide en ánolito (parte de la solución que abarca el ánodo) y católico (parte de la solución que abarca el cátodo), el movimiento iónico es causado por el campo eléctrico existente entre los electrodos y la corriente resultante consiste en iones cargados positivamente emigrando hacia el cátodo y iones cargados negativamente emigrando hacia el ánodo. Una corriente en estado estable requiere que la misma cantidad de carga, fluya a través de todas las partes del circuito eléctrico formado.

Para el desarrollo de esta actividad se utilizan materiales metálicos de recubrimiento tales sulfatos, cloruros, cianuros de níquel, cromo y estaño. También se utilizan agentes químicos adicionales como: trisulfonato naftaleno sódico y formaldehído.

Los desechos que se originan principalmente son desechos líquidos de las soluciones de níquel, cromo, estaño, plata, etc. y recipientes vacíos de los químicos usados.

- i. Lavado en caliente.** En esta etapa, se retira la totalidad de las impurezas presentes en la pieza, debido al contacto con el baño electrolítico.

El lavado puede realizarse por inmersión de las piezas en un tanque de lavado con la solución, ya sea dentro de un tambor o por paso continuo de agua por medio de boquillas a un tanque con lumen constante con dispositivos de entrada y salida de solución de limpieza.

Para el desarrollo de esta etapa del proceso se utiliza principalmente una solución diluida de ácido clorhídrico y agua, generándose agua residual con ácido clorhídrico residual.

- j. Secado.** Las piezas metálicas deben secarse, lo más rápidamente posible después del galvanizado y del lavado final para evitar la aparición de manchas sobre los depósitos metálicos. El secado se puede realizar en mesas de secado, homas de secado o por medio del rociado con el aire caliente.

Para esta etapa del proceso se utiliza las mesas de madera para secado, aserrín como absorbente de la humedad de las piezas, aire a temperatura entre 85 y 90 ° C que por medio de un rociado entra en contacto con el material arrastrando la humedad superficial. Como resultado de este proceso se generan principalmente vapores y desechos de aserrín.

- k. Aceitado.** El objetivo principal de esta etapa es el de colocar sobre la pieza una capa protectora contra la humedad del aire y que a la vez facilite su manejo. Para esto, la lámina o la pieza se pasa por un aceitado electrostático que permite colocarte pequeñas cantidades de aceite a la superficie de forma homogénea. Una vez concluido el proceso se desecha el producto.

Para el desarrollo de esta etapa se usa aceite, el cual brinda a las piezas un brillo característico y las protege de la humedad del aire. Como residuo puede producirse una pérdida de este aceite por goteo.

- I. Almacenamiento.** Los productos galvanizados son almacenados en bodega previo a su despacho.

Contaminación y clasificación general de tratamiento de aguas.

La naturaleza tóxica de muchos de los productos químicos utilizados en dicho tratamiento de los mismos metales que se recubren (e. Cadmio, Cd) dan cuenta del potencial contaminante cuando se hacen las descargas líquidas, de los sólidos generados (lodos en la mayoría de los casos) y de las emisiones atmosféricas producidas.

Descargas líquidas

La industria de Galvanoplastia aplica procesos que llevan involucrado consumo de agua, tanto en los baños de electrodeposición como en las etapas de lavado y enjuague. Las descargas de estas aguas residuales están compuestas por efluentes, que se caracterizan por su carga contaminante tóxica, debido, a la presencia de cianuro, metales pesados, complejos orgánicos por mencionar algunos ejemplos. El interés de estas empresas es el mantener, por una parte, la calidad de las instalaciones de los sistemas de recolección, los cuales se pueden ver afectados por la presencia de químicos; y por otro lado mantener las condiciones favorables al desarrollo microbiano utilizado en el abatimiento de aguas residuales. En este sentido los valores límites máximos de descarga de residuos a los cuerpos de recolección de aguas residuales de la industria de la galvanoplastia se indican en la (NOM-066-ECOL, 1994).

Residuos sólidos.

Los residuos sólidos generados en Galvanoplastia los constituyen los lodos resultantes de los procesos de mantenimiento de baños de proceso o bien de los tratamientos de las aguas residuales. La composición de estos lodos es variada, debido a que puede contener óxidos o hidróxidos de níquel, cobre, cromo, zinc y otros metales pesados. La mayoría de estos óxidos o hidróxidos no son solubles, por lo que es necesario disponerlos en lugares aptos con la debida impermeabilización de suelos, para no afectar capas ni napas terrestres.

Emisiones a la atmósfera.

Las emisiones a la atmósfera de la industria de Galvanoplastia se producen en las distintas etapas del proceso productivo y se caracterizan de acuerdo con la naturaleza de los compuestos químicos utilizados en ellos. Así, en los procesos de decapado, en donde se utiliza ácido nítrico se producen gases nitrosos y nítricos, debido a la naturaleza oxidante del ácido. Del mismo modo constituye fuente de contaminación el arrastre del ácido en forma de neblina o gotas, que se encuentran contenidas en los vapores de las soluciones de limpieza.

La utilización de ácido clorhídrico en estos procesos provoca las emisiones del ácido, debido a la alta presión de vapor ejercida a temperatura ambiente. En la electrólisis se generan gases de hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, lo que permite que estos gases arrastren gotas de solución en su ascenso y difusión en el aire. En otro aspecto, durante las operaciones de limpieza y desengrasado, se producen emisiones de vapores tóxicos de solventes orgánicos volátiles.

Las cantidades de emisiones atmosféricas producidas en el rubro Galvanoplastia no son relevantes desde el punto de vista ambiental global; sin embargo, existe un efecto importante desde el punto de vista de salud ocupacional, pues los trabajadores están expuestos directamente a las nieblas y aerosoles emitidos, cuando no existen aspiradores o absorbentes sobre los baños de proceso.

Métodos de tratamiento de las aguas residuales.

Los mecanismos involucrados en la remoción de contaminantes de aguas residuales contaminadas con metales pesados se dividen en tres técnicas:

Biológicos

- Metabolismo microbiano, fitorremediación, procesos de bioadsorción, entre otros.

Físicos

- Sedimentación, ultrafiltración, ósmosis inversa, volatilización, entre otros.

Químicos

- Precipitación, hidrólisis, fotoquímicas, entre otras.

Cabe resaltar que para la mayoría de los procesos se requiere de la combinación de más de una técnica para lograr la remoción de los metales pesados, por ejemplo: método de precipitación química seguido por un proceso de separación de sólidos, que puede incluir clarificación, flotación y/o filtración.

La implementación de metales en los procesos industriales ha permitido que grandes concentraciones de metales pesados potencialmente tóxicos sean emitidos a la atmósfera y vertidos en los ambientes acuáticos y terrestres ((Fu & Wang, 2011), (O'Connell et al., 2008)); en el medio hidrosférico, cantidades cercanas a 109 Kg/año de metales traza se han vertido, siendo las aguas residuales de origen domésticas, las plantas térmicas, las fundiciones y las acerías, las principales fuentes de emisión (Tabla 1); el orden de flujos de emisión o cargas contaminantes de metales a la hidrosfera corresponde a Mn > Zn > Cr > Pb (Plomo) > Ni ≈ Cu > Se (Selenio) ≈ As (Arsénico) > Sb (Antimonio) > V ≈ Mo > Cd (Cadmio) > Hg (Mercurio) (Domènech & Peral, 2006)

La toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio que, a su vez, depende de su especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación ((Domènech & Peral, 2006) & (Kumar et al., 2012)).

Tabla 1. Principales actividades industriales generadoras de metales pesados (Domènech & Peral, 2006).
Fuente: Elaboración propia.

INDUSTRIA	METALES	CONTAMINACIÓN GENERADA
<i>Minería de metales ferrosos</i>	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras
<i>Extracción de metales</i>	As, Cd, Cu, Ni, Pd, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos
<i>Fundición</i>	As, Cd, Pb, Ti	Procesado térmico de metales
<i>Metalúrgica</i>	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales
<i>Aleaciones y aceros</i>	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricación, eliminación y reciclaje de metales Relaves y escoriales
<i>Gestión de residuos</i>	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviación
<i>Corrosión metálica</i>	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente
<i>Galvanoplastia</i>	Cr, Ni, Zn, Cu, Ag	Los efluentes líquidos de procesos de recubrimiento
<i>Pinturas y pigmentos</i>	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja
<i>Baterías</i>	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas
<i>Electrónica</i>	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn, Ag	Residuos metálicos acuosa y sólida desde el proceso de fabricación y reciclaje
<i>Agricultura y ganadería</i>	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas, y la bioacumulación

Clasificación.

La clasificación de las técnicas de tratamiento de metales pesados en las aguas residuales depende de diferentes factores, en este documento se ha decidido tomar la clasificación de (Caviedes Rubio et al., 2015) quienes, refiriéndose a las técnicas que habitualmente se emplean para la remoción de estos contaminantes las clasifican en convencionales y las no convencionales.

A continuación, se presenta la clasificación de las técnicas convencionales y no convencionales (tablas 2 y 3 respectivamente).

Tabla 2. Técnicas convencionales de remoción de metales pesados. Fuente: Elaboración propia.

TÉCNICA	PRINCIPIO	DESVENTAJA
<i>Filtración por membrana</i>	Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación. (Taylor & Wiesner, 2002).	Genera una gran cantidad de lodos que contienen metales. (Taylor & Wiesner, 2002).
<i>Electrodialisis</i>	Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante (Guastalli et al., 2004).	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos. • Costo de membranas
<i>Ósmosis inversa</i>	Es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. (Nemerow & Dasgupta, 1998).	Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.
<i>Nanofiltración</i>	Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. (González et al., 2006)	Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.
<i>Ultrafiltración</i>	La ultrafiltración es un proceso de fraccionamiento selectivo utilizando presiones de hasta 145 psi (10 bar). (Mulgray et al., 2012)	Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.

<i>Carbón activado</i>	Ha demostrado ser un adsorbente eficiente para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente acuático. (Karnib et al., 2014).	Saturación del carbón
<i>Nanotubos de carbono</i>	Han despertado una amplia atención como un nuevo tipo de adsorbentes debido a su capacidad excepcional para la eliminación de diversos contaminantes inorgánicos y orgánicos, y radionucleidos a partir de grandes volúmenes de aguas residuales. (Ren et al., 2011).	Saturación de los nanotubos
<i>Precipitación química</i>	Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si es costoso debido a la alta generación de lodos. (Wang & Chen, 2009).	No es selectiva (cementación) lodos altamente tóxicos (Zn) y sosa (Hidróxidos)
<i>Coagulación-floculación</i>	Es el método mediante el cual se logra desestabilizar el coloide y aglomerar posteriormente. En la primera etapa la coagulación elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides y con la floculación se aglomeran los coloides mediante la atracción de partículas con el aglutinamiento de los floculantes. (Ismail et al., 2012).	Agente Coagulante, Agente floculante; se propicia lodos altamente tóxicos
<i>Electrofloculación.</i>	Es un proceso químico con adición electrolítica de iones metálicos generados a partir de la electrodisolución de un electrodo de sacrificio. Su eficiencia en la remoción de los contaminantes se debe a que son arrastrados por las burbujas de gas (H ₂ y O ₂) que se producen en el sistema por lo que salen a flote en la superficie.	Agregar un agente coagulante, el cual se electro disuelve por efecto de campo eléctrico. (Generación de lodos)

<p><i>Flotación</i></p>	<p>El proceso de flotación ion se basa en impartir las especies iónicas de metal en las aguas residuales hidrófobas mediante el uso de agentes activos de superficie (tensoactivos) y la posterior eliminación de estas especies hidrófobas por burbujas de aire. (Polat & Erdogan, 2007).</p>	<p>Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.</p>
<p><i>Fotocatálisis en la degradación de metales pesados</i></p>	<p>Se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. Donde la conductividad aumenta con la temperatura, y se genera un par de electrón-hueco, ocurriendo la adsorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, degradando moléculas orgánicas colorantes y metales pesados. (Paez & Taborda, 2006).</p>	<p>Costo semiconductor, costo de reactor, incidencia de la longitud de onda (reactor de cuarzo), más selectivo a orgánicos que inorgánicos (peligro de envenenamiento catalizador)</p>
<p><i>Intercambio iónico</i></p>	<p>Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. (Zewail & Yousef, 2015).</p>	<p>Saturación de resina, parar proceso para regenerar</p>
<p><i>Adsorción (convencional)</i></p>	<p>La técnica presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente de lo cual también depende su rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo. (Liu & Lee, 2014)</p>	<p>El metal queda adsorbido en el material adsorbente, generan residuos peligrosos</p>

Tabla 3. Técnicas no convencionales de remoción de metales pesados. Fuente: Elaboración propia.

TÉCNICA	PRINCIPIO	DESVENTAJA
<i>Adsorbentes de bajo costo y nuevos adsorbentes</i>	La adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido. El proceso de sorción describe en realidad un grupo de procesos, que incluyen la adsorción y las reacciones de precipitación. Recientemente, la adsorción se ha convertido en una de las técnicas alternativas de tratamiento para las aguas residuales cargadas con metales pesados (Wan Ngah et al., 2011).	Saturación y envenenamiento de la fase sólida.
<i>Están en función Fitorremediación</i>	Es el uso de las plantas y los microbios del suelo asociados para reducir las concentraciones o los efectos tóxicos de los contaminantes en los ambientes. Es una tecnología relativamente reciente y se percibe como rentable, eficiente, respetuoso del medio ambiente, y la tecnología solar-impulsado con buena aceptación del público (Ali et al., 2013).	Se limita a la capacidad metabólica de cada planta o microorganismo utilizado
<i>Biopolímeros</i>	Son industrialmente atractivos porque son capaces de reducir la concentración de iones metálicos de transición a concentraciones de partes por billón, son ampliamente disponibles y ambientalmente seguros (Barakat, 2011)	Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.
<i>Hidrogeles</i>	Son polímeros hidrófilos reticulados capaces de ampliar sus volúmenes debido a su alta expansión en el agua. Por consiguiente, ellos son ampliamente utilizados en la purificación de las aguas residuales (Barakat, 2011); (Hua & Li, 2014)).	Generación de gran cantidad de lodos que contienen metales pesados considerados altamente tóxicos.
<i>Cenizas volantes</i>	Las cenizas volantes, generadas durante la combustión de carbón para la producción de energía, es un subproducto industrial que es reconocido como un contaminante ambiental. Debido a su enriquecimiento en elementos traza potencialmente toxica que se condensan del gas de combustión. Este material se ha reutilizado como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de compuestos orgánicos, gases de combustión y los metales pesados (Visa & Chelaru, 2014).	Saturación de las cenizas

CAPITULO II.

PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica es la rama de la química que se concentra en el estudio de la interrelación de efectos químicos y eléctricos. Se trata del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por una reacción química (Bard et al., 2001).

(Bockris et al., 1980) Dividen esta disciplina en dos partes: electroquímica iónica y electroquímica electródica. La electroquímica iónica trata del transporte de las especies cargadas en el seno de las disoluciones de electrolitos. La electroquímica electródica es la que trata de las transformaciones químicas que sufren las sustancias como consecuencia del intercambio de cargas, electrones, a través de las interfases electrodo/disolución.

Reacciones oxido-reducción.

Se denomina reacción de reducción-oxidación (también, reacción de óxido-reducción o simplemente reacción rédox) a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. (Ver Fig. 2). (Burriel Martí et al., 2008).

Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

- El *agente oxidante* es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- El *agente reductor* es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado.

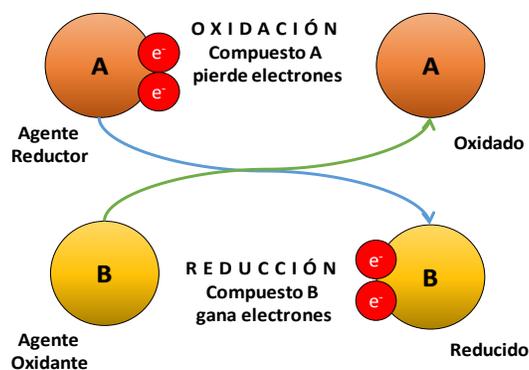


Figura 2. Esquema de reacción oxido-reducción. Fuente: <https://bit.ly/31oP2bx>.

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio, se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un «par rédox». Análogamente, se dice que, cuando un elemento químico capta electrones del medio, este se convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par rédox con su precursor oxidado. Cuando una especie puede oxidarse, y a la vez reducirse, se le denomina anfólito, y al proceso de la oxidación-reducción de esta especie se le llama anfólización o dismutación (W. Hill & K. Kolb, 1999).

Reacción química y reacción electroquímica.

La principal diferencia entre una reacción química y reacción electroquímica es que la reacción química se trata de una reacción homogénea que ocurre en el seno de la disolución, es decir, la reducción y oxidación ocurren en el mismo espacio y no es visible, mientras que, la reacción electroquímica resulta en una reacción heterogénea que ocurre en la interfase del electrodo-disolución (Ver Fig. 3)

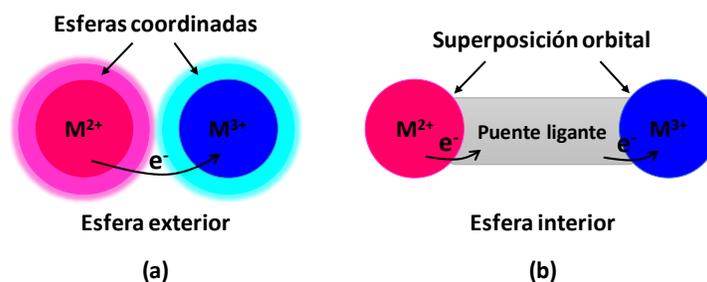


Figura 3. Diferencia entre una reacción química (a) y una reacción electroquímica (b). Fuente: <https://goo.gl/qovs91>

Celda electroquímica.

Las celdas electroquímicas son dispositivos en el que transcurren reacciones químicas donde la energía química se transforma en energía eléctrica o viceversa. Estas celdas componen el corazón de la electroquímica, siendo el alma el intercambio potencial de electrones que puede darse, espontánea o no espontáneamente, entre dos especies químicas.

Tipos de celdas electroquímicas

Hay dos tipos fundamentales de celdas y en ambas tiene lugar una reacción redox, y la conversión o transformación de un tipo de energía en otra:

- La *celda voltaica* transforma una reacción química espontánea en una corriente eléctrica, como las pilas y baterías. También reciben los nombres de celda galvánica, pila galvánica o pila voltaica. Son muy empleadas por lo que la mayoría de los ejemplos e imágenes de este artículo están referidos a ellas.
- La *celda electrolítica* transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se descompone una sustancia química por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrólisis. También reciben los nombres de celda o cuba electrolítica. A diferencia de la celda voltaica, en la célula electrolítica, los dos electrodos no necesitan estar separados, por lo que hay un sólo recipiente en el que tienen lugar las dos semirreacciones.

Potenciometría

Técnica electroquímica que hoy en día son utilizadas para la determinación de principios activos de medicamentos u hortalizas. Los métodos generalmente utilizados son los de voltametría de barrido lineal (García González et al., 2018).

Voltamperometría o voltametría.

La voltametría comprende varias técnicas analíticas y químicas, que se encargan de medir la corriente que circula dentro de una celda electroquímica al existir un potencial que varía en

el tiempo “señal de excitación” bajo parámetros que favorecen la polarización de los electrodos “indicado o de trabajo” (Gómez Biedma et al., 2002).

Voltamperometría lineal

La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial que varía con el tiempo, al electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia y se mide la intensidad de corriente que pasa entre (CE) y (WE) representándose frente al potencial impuesto. El gráfico resultante se llama Voltamperograma, voltagrama o voltamograma.

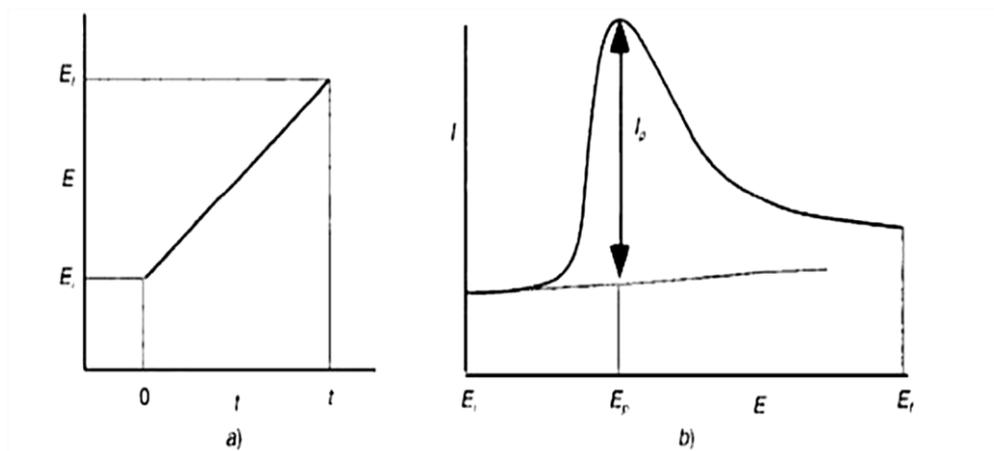


Figura 4. Voltamperometría de barrido lineal. (a) Barrido de potenciales. (b) Voltamperogramas lineal.
Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

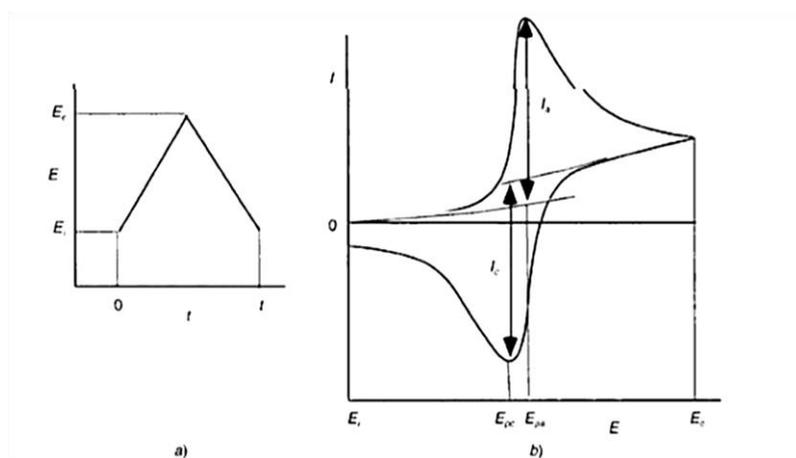


Figura 5. Voltamperometría cíclica. (a) Barrido de potenciales cíclico. (b) Voltamperograma cíclico.
Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

El programa de potencial que se aplica varía linealmente con el tiempo desde un potencial inicial E_i hasta un potencial final E_λ a una velocidad de barrido constante que viene dada por $v = \frac{dE}{dt}$ (V.s-1). Estos límites de potencial pueden tomar como valor máximo los límites de estabilidad del agua (en medios acuosos); es decir desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno. Dichos valores dependen del material electródico, del pH de la disolución, de la temperatura, etc.) En disolventes no acuosos E_i y E_λ vienen impuestos por el potencial de descarga de los iones del electrolito fondo. La variación del potencial con el tiempo se representa en el eje x y la intensidad en el eje y. En la Fig. 6 se muestra el voltamograma lineal para un proceso redox $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$ cuyo potencial formal es 0.460 V.

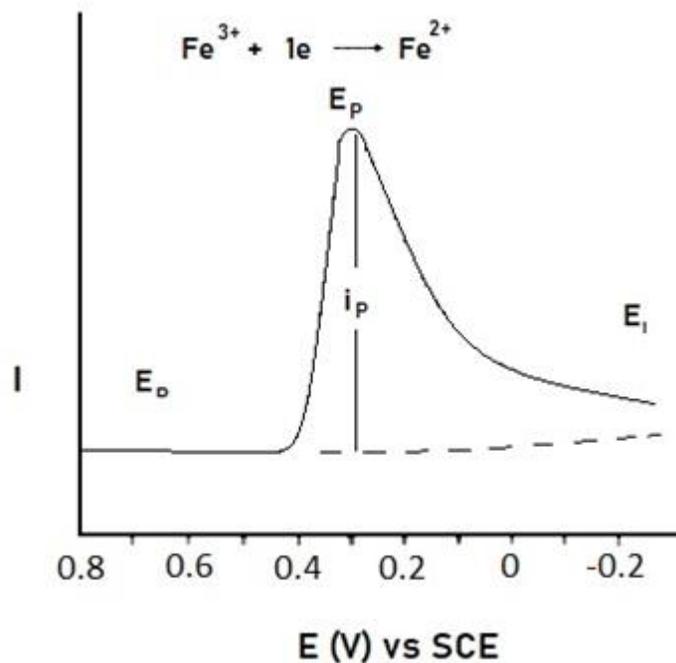


Figura 6. Voltamperograma lineal del proceso reversible Fe^{2+}/Fe^{3+}
 Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

Voltimetría cíclica

Si en lugar de aplicar un barrido lineal, aplicamos un barrido cíclico como los que se ven en la Fig. 5 para el proceso reversible $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$ la concentración de Fe^{2+} que se ha formado en el barrido catódico, puede ser oxidada en el barrido anódico. Así la

Voltamperometría Cíclica es capaz de generar una especie durante el barrido directo y a continuación probar su existencia en el barrido inverso confiriéndole a la técnica un gran poder de diagnóstico para el estudio de reacciones electroquímicas. El barrido y Voltamperogramas cíclico, así como los perfiles de concentración del sistema se muestran en las Fig. 7, 8 y 9.

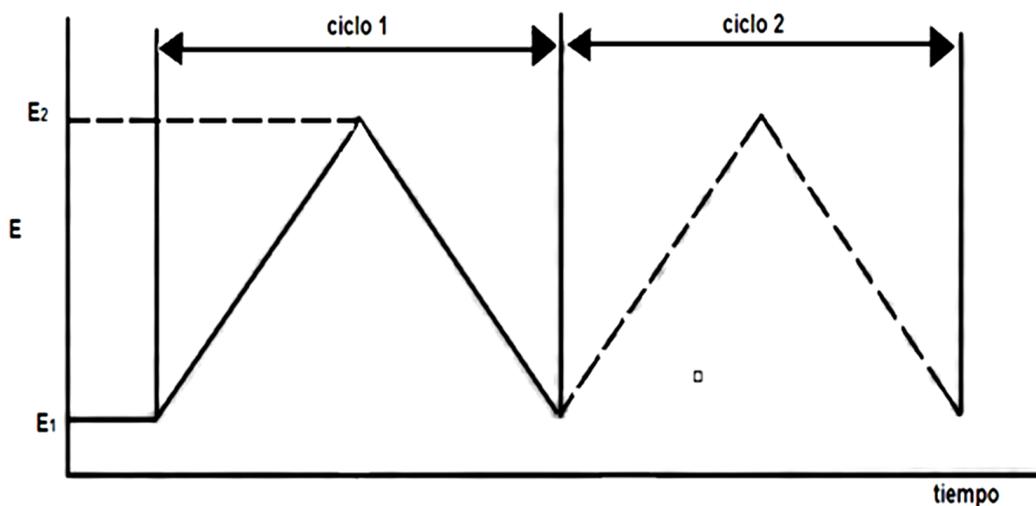


Figura 7. Barrido cíclico del proceso reversible Fe^{2+}/Fe^{3+}

Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

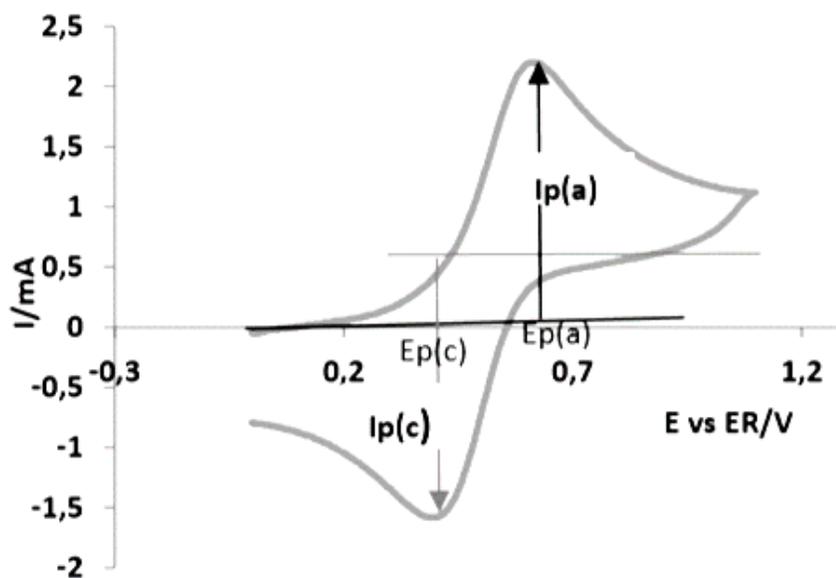


Figura 8. Voltamperograma cíclico del proceso reversible Fe^{2+}/Fe^{3+}

Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

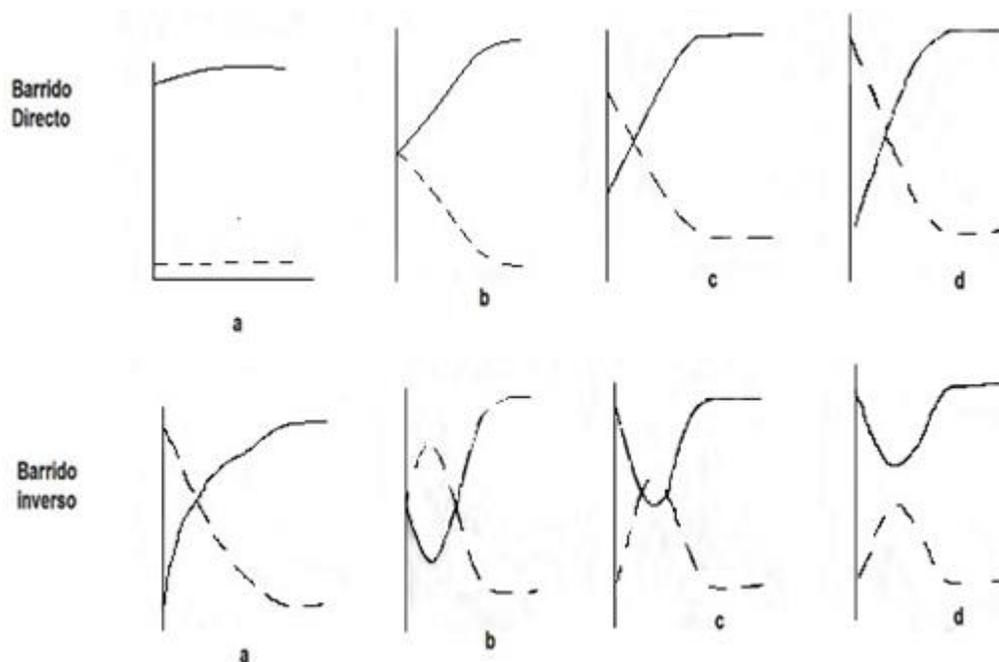


Figura 9. Perfiles de concentración del proceso reversible Fe^{2+}/Fe^{3+} .
Fuente: <https://electroanalisis.blogspot.com/2012/03/voltametrialineal-y-ciclica.html>

Los parámetros de interés en VC son las magnitudes de las corrientes de pico I_{Pc} e I_{Pa} .

Más bien la razón I_{Pc} / I_{Pa} y la separación de los potenciales de pico E_{Pc} y E_{Pa} .

- Para un sistema nernstiano $I_{Pc} / I_{Pa} = 1$ ($E\lambda > 35/nmV E_{Pc}$)
- La separación de los potenciales de pico $\Delta E_p = E_{Pa} - E_{Pc} \approx \frac{59 mV}{n}$

El equipo que se utiliza es un potenciostato y una celda electroquímica en donde la disolución de la muestra a analizar “analito” y tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), interactúan para generar una intensidad de corriente (μA).

Potenciostato/Galvanostato.

Un potenciostato/Galvanostato es un equipo electrónico capaz de medir y controlar el potencial de una celda, detectando cambios en su resistencia, y variando la intensidad de corriente para mantener constante la diferencia de potencial.

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia, mediante el ajuste de la corriente en un

electrodo auxiliar. En la Tabla 4 se define la variable que controla el equipo de acuerdo con su nombre.

Tabla 4. Variable que se controla de acuerdo con el nombre del equipo. Fuente: elaboración propia.

NOMBRE	SIGNIFICADO
<i>Potenciostato</i>	Controla automáticamente el potencial de la celda
<i>Galvanostato</i>	Controla automáticamente el flujo de corriente de la celda
<i>Multipotenciostato</i>	Controla dos o más electrodos de trabajo

Electrodos y electrolito.

Tabla 5. Funciones de electrodos y electrolitos. Fuente: elaboración propia.

ELECTRODO	FUNCIÓN
<i>Electrodo de trabajo (WE)</i>	Donde ocurre la reacción electroquímica de interés.
<i>Contraelectrodo (CE)</i>	Permite controlar el potencial de celda y medir la corriente que fluye a través de esta.
<i>Electrodo de referencia (RE)</i>	Permite controlar el potencial interfacial entre el electrodo de trabajo y el electrolito.
<i>Electrolito</i>	Es cualquier sustancia que contiene iones libres, los que se comportan como un medio conductor eléctrico.

Nota: En la mayoría de los experimentos de voltamperometría se utiliza un electrolito soporte para reducir al mínimo la resistencia de la solución y disminuir el error en las mediciones.

Reactor electroquímico.

El reactor electroquímico es un elemento más en un circuito eléctrico por donde circula corriente eléctrica en calidad de reactivo. Básicamente, el reactor electroquímico se puede considerar como un par de elementos conductores (llamados electrodos), sumergidos en un medio o disolución electrolítica, donde los electrones llegarán a uno de los electrodos donde se produce su tránsito a la disolución, para ello una de las especies presentes en el sistema tendrá que actuar como captador de electrones, como consecuencia se da una reacción de

reducción que caracteriza el electrodo como cátodo; la corriente eléctrica es transportada a través de la disolución mediante la migración de los iones presentes en ella y los electrones serán cedidos al otro electrodo por una especie susceptible de ello, produciendo la oxidación y caracterizando dicho electrodo como ánodo. Es decir, las reacciones electroquímicas se realizan como consecuencia de esta transferencia electródica entre los electrodos y especies presentes dentro del sistema. Estas reacciones electroquímicas están localizadas en la superficie de los electrodos y esta naturaleza heterogénea del proceso va a determinar en gran medida el diseño y comportamiento de los reactores; ya que para un determinado efluente es necesario un material específico para el electrodo, así todos los procesos electroquímicos globales combinan una oxidación en el ánodo, una reducción en el cátodo y un transporte de especies desde el seno de la disolución hacia la superficie de los electrodos. (Jaramillo Páez et al., 2005).

El diseño de un reactor electroquímico debe ajustarse para cada proceso electroquímico específico, y está influenciado por factores como la geometría y separación de los electrodos, conexión eléctrica monopolar o bipolar, necesidad de trabajar con separación de compartimentos y el modo de operación. Así, unas consideraciones generales para ajustar el reactor electroquímico a utilizar en una aplicación específica serían:

- Conseguir una distribución de densidad de corriente y potencial uniformes aumenta la eficiencia en corriente y energética, así como minimiza reacciones paralelas.
- Altos valores de área activa de electrodo por unidad de volumen de reactor aumentan la conversión.
- Un pequeño valor de voltaje de celda es esencial para trabajar con un bajo consumo energético. Por tanto, es importante utilizar una pequeña separación electródica y, cuando sea posible, evitar la división de compartimentos.
- Simplicidad de instalación, automatización y mantenimiento.
- Buena disponibilidad y tiempo de vida de los componentes del reactor, principalmente los electrodos y membranas separadoras.
- Otras consideraciones incluirían los costes de implantación y funcionamiento.

Es importante indicar que, aunque el reactor electroquímico es el elemento clave de un proceso electroquímico, es solo un elemento dentro de un proceso global. Este último

incluye, por ejemplo, otras consideraciones relativas al bombeo, medida de caudal y a menudo, otras operaciones químicas como la filtración, adición de reactivos químicos, ajuste de pH y conductividad, etc.

Tipos de reactores electroquímicos.

Reactor batch.

Este tipo de reactor es ampliamente utilizado debido a su simplicidad y la posibilidad de estudiar las velocidades de reacción en una amplia gama de concentraciones de reactantes.

Se supone que el electrolito está bien mezclado en todo momento de manera que no se produzcan gradientes de concentración dentro del electrolito en masa que tenga un valor constante en el tiempo. Por simplicidad, se puede suponer que la velocidad de reacción global sigue la cinética de primer orden con respecto al reactivo.

La velocidad de cambio de la concentración de reactivo con respecto al tiempo esta descrita por:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (1)$$

Donde k es la constante de velocidad de primer orden. (Walsh , 1993) .

Reactor de flujo continuo en estado estacionario

En un reactor de flujo continuo en estado estacionario, un caudal volumétrico constante de electrolito (Q_v) pasa a través del reactor y la concentración de entrada (C_O) se reduce al valor de salida (C_F). Tanto (C_O) como (C_F) son independientes del tiempo. Un balance de masa sobre el reactor en términos de la velocidad de consumo del reactivo da como resultado:

$$\Delta C = C_O - C_F = \frac{I}{nFQ_v} \quad (2)$$

Este tipo de reactor puede ser considerado como un reactor de flujo de tapón o como un reactor de tanque de agitación continuo (Walsh , 1993).

Para predecir o racionalizar el comportamiento de un reactor electroquímico es útil adoptar un modelo simple. Dicho modelo se basa en una clasificación del reactor y las divisiones habituales son según el número de fases presentes, el modo de operación, las condiciones de flujo dentro del reactor y las condiciones de temperatura. el modo de operación puede ser discontinuo, continuo o intermitente (semicontinuo). En cuanto a las características de flujo dentro de un reactor, se pueden considerar los casos límite de un reactor discontinuo simple (SBR), reactor de flujo pistón (PFR) o un reactor de tanque agitado continuo (CSTR).

El reactor discontinuo simple (SBR).

Un reactor discontinuo secuencial (SBR) se puede definir como un sistema de lodos activados, cuyo funcionamiento se basa en la secuencia de llenado y vaciado. Los procesos unitarios que intervienen son similares a los de un proceso convencional de lodos activados. Ambos sistemas intervienen la mezcla, reacción y sedimentación, pero entre ambos existe una diferencia importante, ya que, en las plantas convencionales, los procesos se llevan a cabo simultáneamente en tanques separados, mientras que en un sistema SBR los procesos tienen lugar en el mismo tanque. (Dautan et al., 1988).

Este tipo de reactor se alimenta con reactivos y el electrolito se agita continuamente durante un tiempo de lote durante el cual se produce la reacción. El electrolito se descarga del reactor y el producto puede aislarse, ya sea procesando el electrolito o extrayéndolo del electrodo. Durante la operación por lotes, la concentración de reactivos y productos cambiara progresivamente con el tiempo de una manera determinada por la cinética de reacción, la geometría del electrodo, las condiciones de flujo y el volumen de electrolito. El tiempo medio de residencia del electrolito en el reactor es igual a tiempo de reacción.

Los sistemas de reactores discontinuos tienen en común 4 etapas, las cuales se llevan a cabo en secuencia: etapa de llenado, para la adición de sustrato al reactor; etapa de reacción, en la cual el reactor se somete o no a aireación; dependiendo de las necesidades del tratamiento, etapa de sedimentación que permite la separación de sólidos para lograr un sobrenadante clarificado como efluente; y etapa de vaciado, cuyo propósito es la extracción del agua clarificada del reactor (Cárdenas et al., 2006).

La operación por lotes es discontinua y tiene a requerir alta mano de obra debido a la necesidad de alimentar, descargar (y en ocasiones limpiar) el reactor durante la secuencia del proceso por lotes.

Reactor de tanque de agitación continua (CSTR)

El reactor CSTR (ver en la Fig.10) consiste en un flujo continuo de electrolito a través de un tanque perfectamente agitado. El reactivo se agrega continuamente a la entrada y el producto (junto con el reactivo no convertido) se elimina continuamente desde la salida. Debido a la perfecta mezcla en el reactor, la concentración de especies en la salida es idéntica a la del interior del reactor. Por lo tanto, los cambios de concentración tienen lugar efectivamente entre el colector de entrada y el reactor.

Las condiciones de electrolito perfectamente agitado dentro de un CSTR requieren un movimiento relativamente vigoroso entre el

electrodo y el electrolito. En la práctica, esto puede lograrse mediante el movimiento del electrodo (como en el caso de un electrodo de cilindro giratorio) o mediante la agitación del electrolito que puede lograrse mediante flujo inducido, agitación gas/aire, un agitador mecánico o fluidización de partículas.

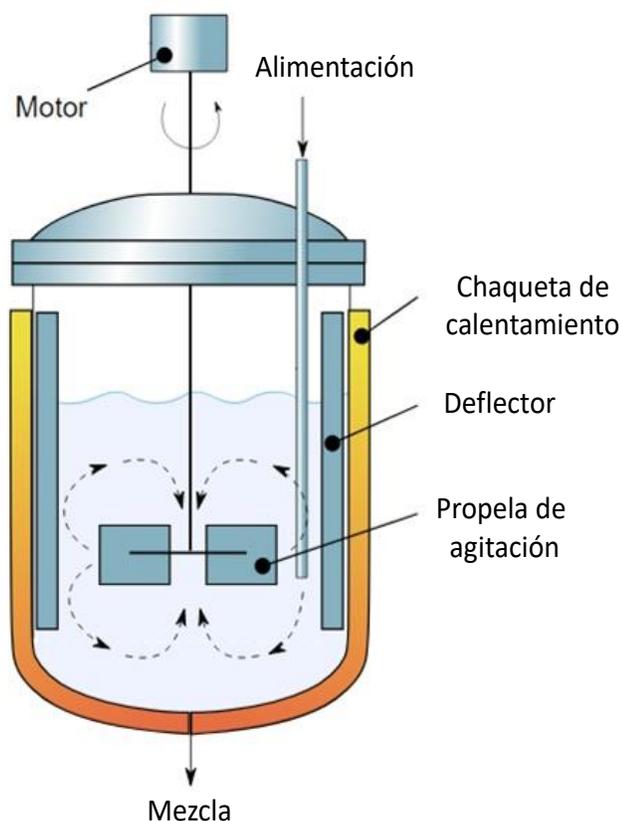


Figura 10. Esquema general de Reactor de tanque de agitación continua (CSTR). Fuente:

https://es.wikipedia.org/wiki/Reactor_de_tanque_agitado_co

Reactores electroquímicos más comunes.

Es importante mencionar que la selección de un reactor depende principalmente de la concentración de la especie electroactiva a tratar y/o de la tasa de conversión deseada. El tipo de reactor electroquímico utilizado para reducir los iones metálicos a su estado elemental depende del intervalo de concentración de la especie electroactiva. Si la concentración de la especie electroactiva se encuentra en el orden de 0.01-1000 ppm, se puede emplear una celda con electrodos tridimensionales; se puede emplear una celda con electrodos de cilindro rotatorio cuando la concentración oscila en el intervalo de 10 a 10 000 ppm y para concentraciones entre 100 a 100,000 se puede utilizar una celda con electrodos planos. (Coeuret, 1992) & (Rajeshwar et al., 1994).

Algunos de los reactores más típicos a este respecto se describen a continuación

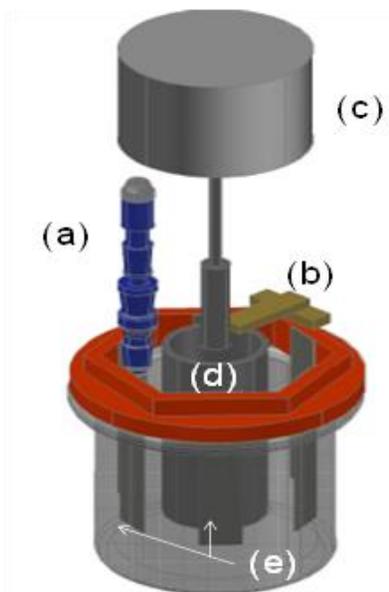
Reactor de cilindro rotatorio (RCE)

El Reactor de electrodo cilíndrico (RCE, Rotating Cylinder Electrode, por sus siglas en inglés), se opera generalmente en condiciones específicas tales que el proceso de reducción en sentido catódico se encuentre limitado por transferencia de masa.

El control por transporte de masa se logra mediante la velocidad angular aplicada al electrodo a través del motor de velocidad variable que generalmente se trabaja en los intervalos de 200 a 1,200 revoluciones por minuto (rpm) y por la densidad de corriente aplicada al proceso.

Los reactores de electrodo de cilindro rotatorio se manejan densidades de corriente muy bajas, los sobrepotenciales son pequeños y por ello, las probabilidades de nucleación son escasas; por consiguiente, los metales se depositan en forma de grano grueso. A medida que se aumenta la densidad de corriente y el sobre potencial, aumenta la frecuencia de nucleación y los depósitos se hacen más finos. (Prentice, 1991).

A continuación, en la Fig. 11 se presenta un reactor de electrodo de cilindro rotatorio junto con sus componentes básicos:



*Figura 11. Reactor de electrodo de cilindro rotatorio (RCE).
 (a) Electrodo Saturado de Oxido mercurioso, Hg/HgO/KOH, (b) Alimentador de corriente, (c) Caframo TM,
 (d) Cátodo de Acero Inoxidable S316, (e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA, por sus siglas en ingles)
 de RuO₂/TiO₂. Fuente: elaboración propia.*

Reactor electroquímico de placas paralelas (FP) o reactor de filtro prensa (FM01)

Los reactores tipo filtro prensa (FM01) o electrodos de placas paralelas, se utilizan ampliamente en los procesos de electrólisis y en celdas de combustión. La geometría de platos paralelos es popular y conveniente para muchos procesos electroquímicos, debido a las siguientes características (Oropeza et al., 1995).

Simplicidad en la construcción de las estructuras de la celda, conexiones de electrodo y sellado de membranas, así como gran variedad de materiales de electrodo y separadores.

- i. Las distribuciones de potencial y corriente son razonablemente uniformes.
- ii. Las alimentaciones de los electrolitos pueden ser conectadas en serie o paralelo.

Los reactores del tipo filtro prensa han sido estudiados por su gran variedad de usos en la recuperación de valores de minerales, o bien en la reducción de contaminantes orgánicos en aguas residuales, en la Fig. 12 se muestra una vista detallada de un reactor de placas paralelas o FM01 escala laboratorio, mostrando configuración en canal inter-electródico.

A continuación, en la Figura 12 se presenta un reactor FM01 junto con sus componentes básicos:

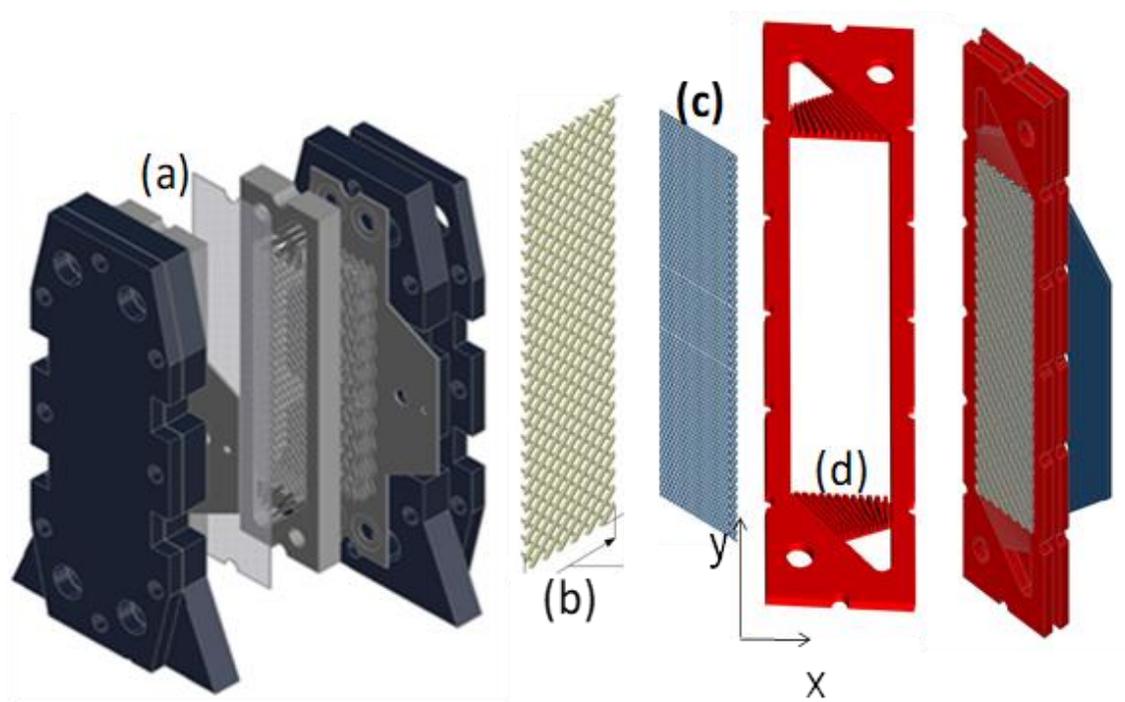


Figura 12. Reactor tipo filtro prensa FM01.
(a) FM01-LC escala laboratorio, (b) promotor de turbulencia tipo D y (c) electrodos de malla estructurados, así como (d) canal de distribución. Fuente: Elaboración propia.

CAPITULO III.

FENÓMENOS DENTRO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO.

Los parámetros de los cuales depende el buen funcionamiento de un reactor electroquímico son:

- La conversión que hace referencia a la fracción de los iones transformados.
- Hidrodinámica y la eficiencia de mojado en el electrodo.
- El transporte de los iones del seno de la solución a la interfase del electrodo, así como la transferencia de masa in la interfase liquido-sólido y la reacción electroquímica en la superficie del electrodo.
- El potencial eléctrico de los electrodos, la caída óhmica, la distribución de densidad de corriente en los electrodos, entre otras variables.

Los dos principios fundamentales electroquímicos que se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar un reactor son: la transferencia de masa y el proceso electródico, donde, la primera es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la interfase electrodo/electrolito y, en general, es gobernada por la Ley de Faraday y la segunda se refiere a la reacción catalítica heterogénea acompañada por una transferencia de carga en la superficie del electrodo en contacto con el electrolito (Fumio, 1985).

Transporte de Masa

Este se realiza por el estudio del transporte de la especie electroactiva en el seno de la solución hacia la interfase con la superficie del electrodo, en sistemas electroquímicos el balance general de la especie electroactiva es representado por tres contribuciones: (1) transporte por difusión, (2) el transporte por migración y (3) transporte por convección.

El movimiento de las especies electroactivas, hacia y fuera de la superficie del electrodo, constituye una parte esencial de los procesos electroquímicos.

Generalmente, en sistemas electroquímicos, el balance de masa de las especies cargadas “i” está dada por:

(Ecuación de Nernst-Planck)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \cdot \nabla C_i + z_i F \nabla \cdot (u_{mi} C_i \nabla \Phi) + D_i \nabla C_i \quad (3)$$

The diagram below the equation shows three boxes representing the contributions of each term. Blue brackets connect the terms in the equation to their respective boxes:

- The first term, $-u \cdot \nabla C_i$, is bracketed to a box labeled "Contribución Difusiva".
- The second term, $z_i F \nabla \cdot (u_{mi} C_i \nabla \Phi)$, is bracketed to a box labeled "Contribución Migración".
- The third term, $D_i \nabla C_i$, is bracketed to a box labeled "Contribución Convección".

Entiéndase por:

Contribución termino difusivo

Entiéndase como el movimiento de especies químicas bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (gradiente de concentración). Las especies se mueven de región más concentrada a la región de menor concentración dentro del reactor (Bard et al., 2001).

Contribución termino migración

Entiéndase como el movimiento de especies químicas cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico. (gradiente de potencial eléctrico). (Bard et al., 2001).

Contribución termino convección

Entiéndase como el movimiento de agitación o de transporte hidrodinámico que influye en la distribución del potencial en la celda y a su vez en la cinética de la reacción electroquímica (Bard et al., 2001). Se pueden distinguir dos tipos de convección: (a) forzada; cuando se realiza mediante agitación, bombeo o aspiración y, en general, por todo medio mecánico que aporte una energía al sistema; (b) libre o natural, cuando el movimiento del flujo se genera por diferencias de densidad entre dos puntos o por diferencias de temperatura. (Walsh , 1993).

Transporte de carga

Un proceso controlado por transporte de carga involucra un conjunto de cambios que tienen lugar en la interfase entre un conductor iónico y un conductor electrónico. Sin ahondar en los fenómenos que ocurren a nivel de la interfase, llamada doble capa, se sabe que cuando la corriente total en un proceso electroquímico es cero, existe un equilibrio dinámico entre las reacciones de reducción y de oxidación (ocurriendo simultáneamente y con la misma rapidez). Es decir, la corriente I_{RED} es de la misma magnitud, pero de signo contrario a la corriente de oxidación I_{OXI} . De esta manera, se establece que el potencial de equilibrio (1) para el sistema O/R es:

(Ecuación de Nernts)

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \quad (4)$$

Donde:

- C_r y C_o son las concentraciones en la solución
- E_e^0 es el potencial formal (cuando $C_r=C_o$) para el par O/R considerado,

es decir, el potencial de equilibrio cuando reactivos y productos están en estado estándar, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.

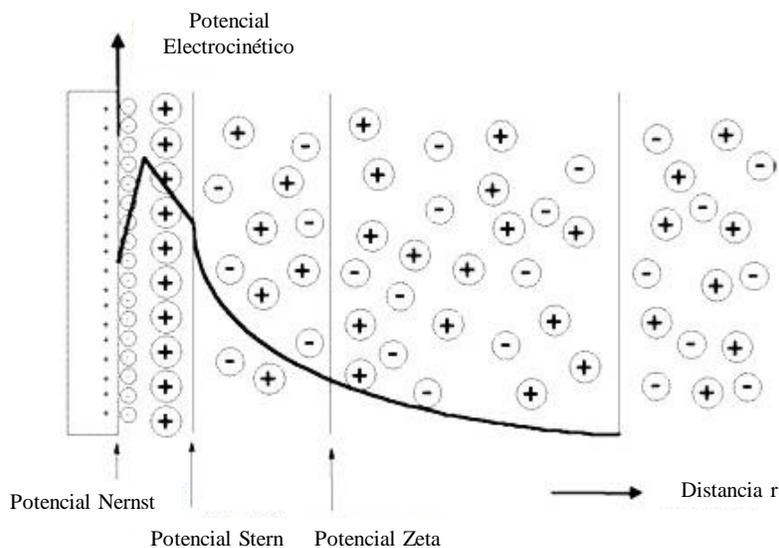


Figura 13. Diagrama de la doble capa eléctrica (Zeta Meter, 1968).

Siguiendo un tratamiento clásico de cinética de reacciones químicas, puede escribirse una expresión empírica de la forma:

$$v = \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (5)$$

En un proceso electródico existen una serie de reacciones heterogéneas de oxidación y reducción, teniendo lugar en la interfase conductor electrónico/conductor iónico (únicamente cuando las especies electroactivas se encuentran a distancias moleculares de la superficie del electrodo), cuando $d = 0$, es necesario considerar la concentración en la superficie.

La rapidez a la que la reacción ocurre (I), puede obtenerse considerando que ésta es proporcional a la concentración del reactivo en la superficie del electrodo (Costa, 1982). Así pues, si la velocidad de reacción está bajo control por transferencia de carga, se puede escribir dos expresiones, una para la reducción (6) y otra para el proceso de oxidación (7).

$$v_{RED} = \frac{dC}{dt} = k_{OXI}(C_O)_{X=0} \quad (6)$$

$$v_{OXI} = \frac{dC}{dt} = k_{OXI}(C_R)_{X=0} \quad (7)$$

Donde las constantes de velocidad de reacción específica en las reacciones de oxidación y reducción tendrán unidades de s^{-1} . Además, estas constantes de velocidad dependerán fuertemente del potencial del electrodo en la forma:

$$k_{RED} = k_{0,red} \cdot e^{\left(\frac{-\alpha_c n F \eta_{RED}}{RT}\right)} \quad (8)$$

$$k_{OXI} = k_{0,OXI} \cdot e^{\left(\frac{\alpha_A n F \eta_{OXI}}{RT}\right)} \quad (9)$$

Donde;

- $k_{0,RED}$ constante de velocidad de reducción.
- $k_{0,OXI}$ constante de velocidad de oxidación.
- α_A coeficiente de transferencia electrónica anódica.

- α_c coeficiente de transferencia electrónica catódica.

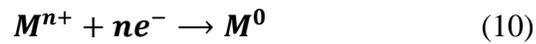
Sus valores cumplen generalmente la siguiente condición α_A y $\alpha_c = 1$.

Para el caso de una reacción de reducción o de una oxidación,

- η_{red} y η_{oxi} , es la diferencia de potenciales entre el potencial aplicado $E_{aplicado}$ y el potencial estándar (E°).

Mecanismo general de depósito de metales.

Las reacciones electroquímicas que involucran un electrodeposito a nivel de la interfase electrodo/electrolito, de la forma:



Presentan un mecanismo que puede incluir 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo. El mecanismo de electrodeposición se muestra de manera general a continuación: (Ver Fig. 14).

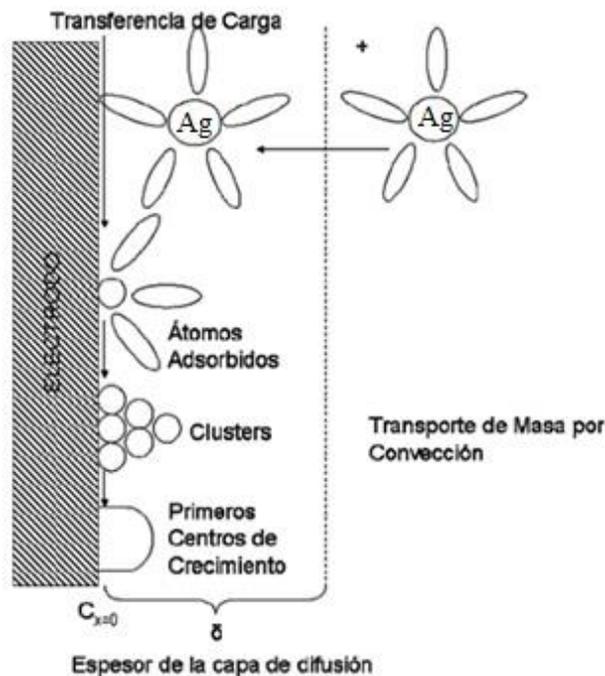


Figura 14. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo. (Bard A., 2001).

Los pasos para llevar a cabo el mecanismo de electrodeposición metálica son:

- 1) Transferencia de masa del ion metálico del seno de la solución hacia la interfase del electrodo;
- 2) Transferencia de carga en la interfase electrodo/solución;
- 3) Adsorción del metal en la superficie del electrodo,
- 4) Formación de pequeños grupos de átomos, que inician la formación de los primeros cristales,
- 5) Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase.

Fuente: (Walsh , 1993).

Posteriormente, los cristales se pueden desprender, con el fin de que otras especies ocupen la superficie del electrodo y reaccionen (Walsh , 1993) & (Ismail M. I., 1989).

Como se puede observar en la Fig. 15, las reacciones de deposición de metales presentan fenómenos de transporte, asociados con la transferencia de masa del seno de la solución al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase. Se deben considerar dos posibles situaciones: control por transporte de carga (reacción electroquímica) y control por transferencia de masa (Coeuret, 1992).

Para el supuesto donde el proceso global se encuentre limitado por transferencia de masa, que es caso de interés en este trabajo, se debe seleccionar las densidades de corriente, así como los números de *Reynolds* adecuados para la formación de dendritas metálicas, con el objetivo de remover de forma continua los depósitos, los cuales se desprenden y se depositan en el fondo del reactor.

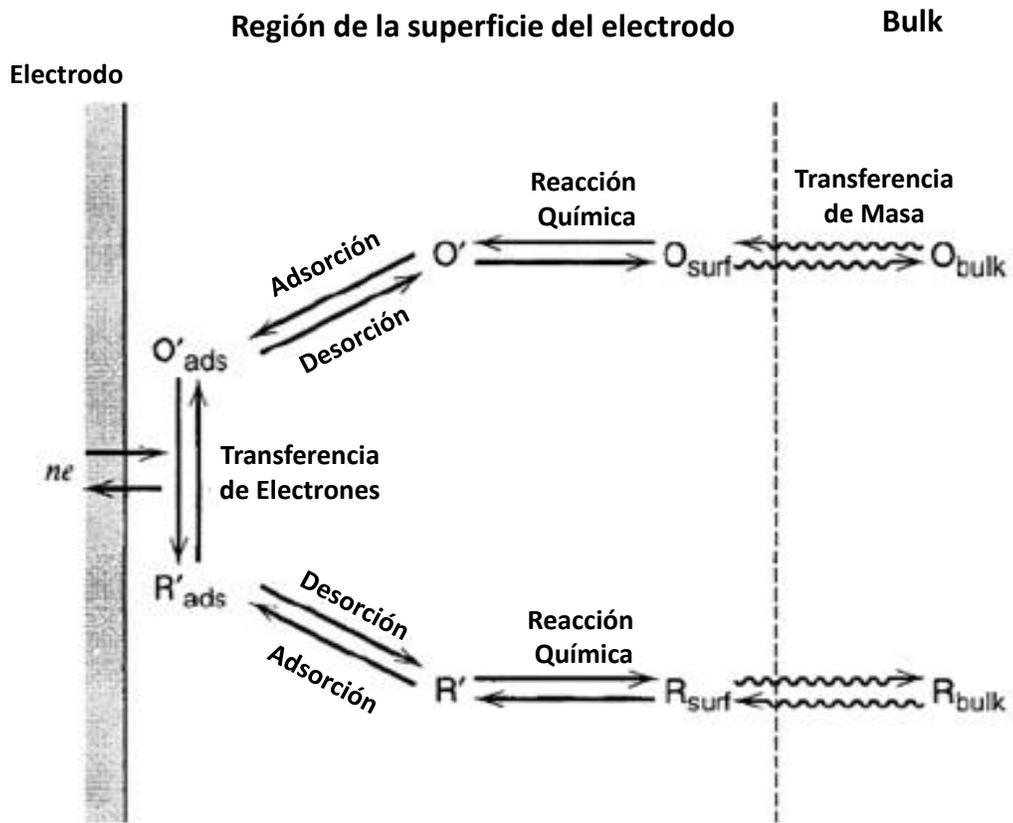


Figura 15. Mecanismo general de depósito de metal. (Bard A., 2001).

CAPITULO IV.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La industria metalmecánica representa el sector más importante industrial de México con más de 10 mil procesos y más de 2 mil 500 empresas (Secretaría de Economía, 2017). Dentro de este sector se encuentra la industria galvanoplástica, misma que se dedica a la modificación de las propiedades de la superficie de metales y no metales, por medio del depósito (electrodepósito) de metales tales como: cadmio, cobre, níquel, estaño, oro, plata, zinc; dependiendo de las características que se desean en el producto final.

Uno de los problemas que se afrontan en la actualidad de la industria galvanoplástica es la disposición de sus aguas de proceso; dado que, la naturaleza tóxica de muchos de los productos químicos utilizados en dicho tratamiento y de los mismos metales que se usan para recubrir (por ejemplo el cadmio, metal altamente toxico y contaminante) dan cuenta de los potenciales contaminantes que se obtienen cuando se hacen las descargas líquidas, de los sólidos generados (lodos en la mayoría de casos) y de los baños agotados, así como de las emisiones atmosféricas producidas (INTEC-CHILE, 2000).

Los mecanismos involucrados en la remoción de contaminantes de forma general se dividen en tres tipos: físicos (sedimentación, filtración, adsorción, volatilización), químicos (precipitación, hidrólisis, reacciones de óxido-reducción o fotoquímicas) y biológicos (resultado del metabolismo microbiano, del metabolismo de plantas o de procesos de bioabsorción), (Delgadillo López et al., 2011).

Por lo que los más utilizados en la actualidad por la industria de la galvanoplastia la sedimentación y cementación por parte de los mecanismos físicos y la fitorremediación, por parte de los mecanismos biológicos. Mismos mecanismos que requieren una serie de pasos extra para adecuar de manera correcta los contaminantes, y que por su mantenimiento pueden ser altamente costosos, además de lentos (como es el caso de la fitorremediación).

Objetivo general

Caracterizar, recuperar y analizar la factibilidad y eficiencia en la recuperación de plata y en los baños agotados de la industria galvanoplástica, a partir de la implementación de un reactor electroquímico.

Objetivos específicos

1. Caracterizar fisicoquímica y termodinámicamente, la muestra de enjuague correspondiente al baño agotado.
2. Realizar el análisis electroquímico (AEQ) de la muestra de enjuague de baño agotado a través de Microelectrólisis.
3. Recuperar y evaluar la cantidad de planta en estado puro de enjuague de baño agotado, a través de macroelectrólisis.
4. Evaluar la factibilidad y eficiencia de la implementación de un reactor electroquímico.

CAPITULO V

METODOLOGÍA

Materiales y equipos.

Experimentación

Los materiales que se utilizaron para la experimentación de Microelectrólisis fueron: *I)* muestra de agua de enjuagues y baños agotados de la industria de la galvanoplastia, *II)* Potenciostato-Galvanostato marca *ECO CHEMIE* modelo *AUTOLAB PGSTAT302N* No. Serie *AUT83317* integrado a la interfase del software *NOVA 2.1*, *III)* una celda electroquímica de vidrio *PYREX®* de 50 mL constituida por tres electrodos los cuales se describen a continuación: *a)* electrodo de trabajo (WE) de acero inoxidable S316, *b)* electrodo de referencia (RE) Saturado de Óxido mercurioso, Hg/HgO/KOH y *c)* contraelectrodo (CE) de Titanio recubierto con sales de RuO₂/IrO₂ en relación 70/30.

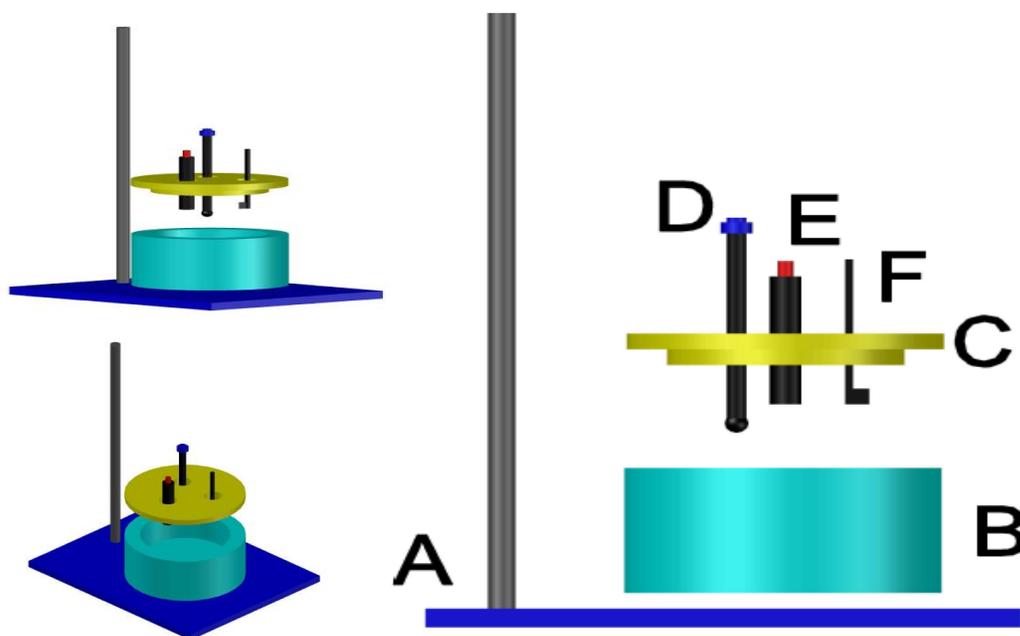


Figura 16. Esquema de montaje para técnica de Microelectrólisis.

a) soporte universal, *b)* celda electroquímica de vidrio *PYREX®* de 50 mL, *c)* tapa de celda electroquímica, *d)* electrodo de referencia Saturado de Oxido mercurioso, Hg/HgO/KOH (RE), *e)* electrodo de trabajo de acero inoxidable S316 (WE) y *f)* contraelectrodo de Titanio recubierto con sales de RuO₂/IrO₂ en relación 70/30 (CE). Fuente: elaboración propia.

Recuperación de plata

El depósito de plata se realizó a través de la una macroelectrólisis, está se llevó en un sistema integrado por *a*) una fuente de poder de corriente continua (CC) marca *BK PRECISION®* modelo *1745A*; acoplado en *b*) un equipo rotativo marca *IKA®* modelo *EUROSTAR 60 digital S001*; seguido, *c*) un cilindro de acero inoxidable S316 con dimensiones de 50 mm de diámetro y 109 mm de alto; *d*) una celda circular constituida por seis placas de dimensiones 22 mm ancho por 119 mm de altura por 4 mm de espesor conectadas en serie y recubiertas con sales de $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ en relación 70/30 y *e*) un vaso de precipitados de vidrio *PYREX®* (pp) de 350 mL auxiliado de una camisa para baño de temperatura.

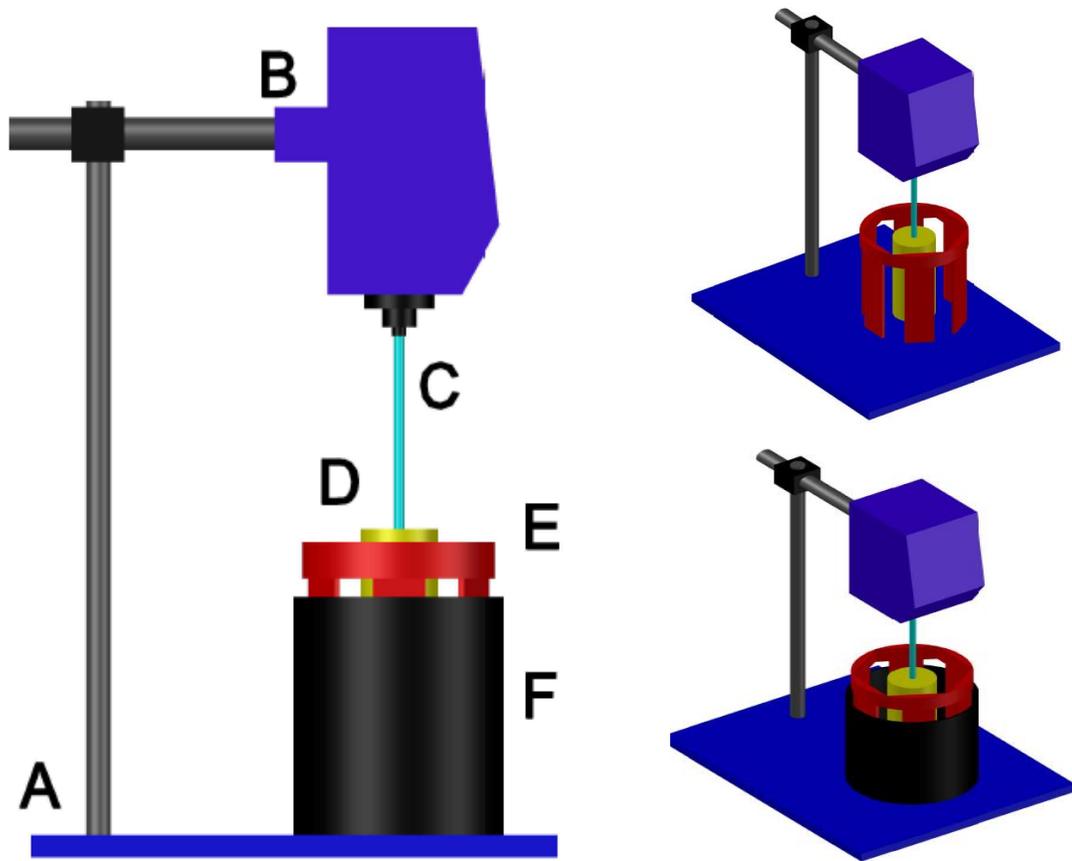


Figura 17. Esquema para montaje de técnica de Macroelectrólisis

a) soporte universal, *b)* equipo rotativo marca *IKA®* modelo *EUROSTAR 60 digital S001*, *c)* flecha equipo rotativo, *d)* un cilindro de acero inoxidable S316 con dimensiones de 50 mm de diámetro y 109 mm de alto, *e)* una celda circular constituida por seis placas de dimensiones 22 mm ancho por 119 mm de altura por 4 mm de espesor conectadas en serie y recubiertas con sales de $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ en relación 70/30 y *f)* un vaso de precipitados de vidrio *PYREX®* (pp) de 500 mL auxiliado de un baño de temperatura. Fuente: elaboración propia.

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Caracterización fisicoquímica.

La primera parte de la caracterización fisicoquímica del efluente de la industria de la galvanoplastia consistió en determinar: (a) composición y concentración de iones metálicos, tales como: *Ag, Ni, Cr, Cu, Zn y Sn*; mismos que se determinaron mediante un estudio de la espectrofotometría de absorción atómica (A.A.), utilizando un equipo marca *Varian™ Modelo 220 FS*, b) determinación de pH y la conductividad del efluente, medición que se realizó empleando un equipo marca *SANXIN™ modelo MP551* y c) determinación de cianuro libre (CN^-), a través de volumetría. Para ello el análisis de composición de las muestras de los baños de plata consistió en determinar la concentración de cianuros por medio de titulación con 0.033 M AgNO_3 utilizando como indicador 5% (w/V) KI.

A continuación, en la Tabla 6 aparecen los resultados de la Espectrometría por absorción atómica (AA) para los iones metálicos *Ag, Ni, Cr, Cu, Zn y Sn*:

Tabla 6. Concentración de metales en muestra de baños agotados y enjuagues de aguas de la industria de la galvanoplastia obtenido por Espectrometría de absorción atómica (AA). Fuente: elaboración propia.

METAL	CONCENTRACIÓN (ppm)
Plata (Ag)	23,070.00
Cromo (Cr)	3.42
Cobre (Cu)	7,346.00
Hierro (Fe)	13.45
Níquel (Ni)	6.27
Estaño (Sn)	7.62
Zinc (Zn)	851.60

De igual forma, en la Tabla 7 se presentan los resultados de Cianuro libre (CN^-) obtenidos por volumetría, los valores de pH y conductividad, obtenidos por sensor:

Tabla 7. Concentración de cianuro libre, valor de pH y conductividad obtenidos por volumetría y medición por sensor respectivamente, en muestra de baños agotados y enjuagues de aguas de la industria de la galvanoplastia. Fuente: elaboración propia.

ION	CONCENTRACIÓN (ppm)	pH	CONDUCTIVIDAD σ (mS/cm)
Cianuro (CN^-)	58,786.00	13.43	233.00

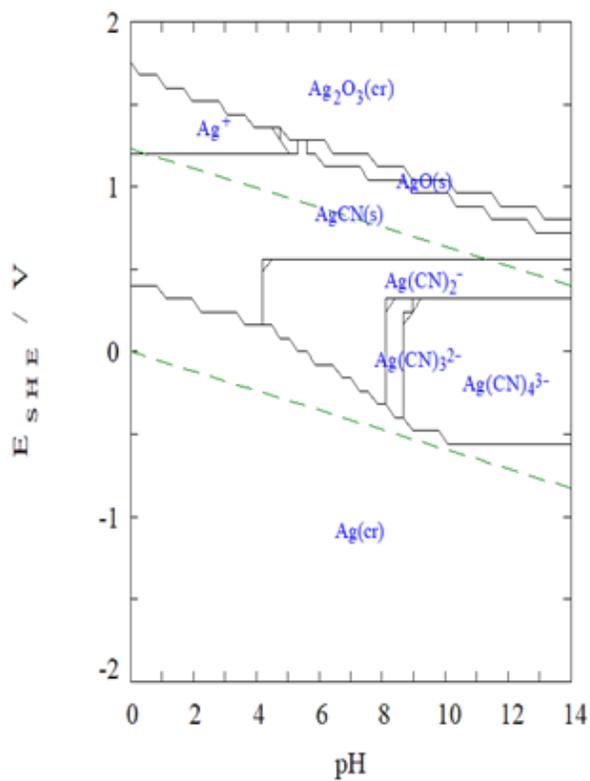
Una vez que se realizó la caracterización fisicoquímica de la solución, a través de la cuantificación de las especies presentes y sus concentraciones, la segunda parte de la caracterización fisicoquímica consistió en el estudio termodinámico del par redox $\text{Ag}(\text{I}) / \text{Ag}(\text{0})$ utilizando una solución modelo con los componentes principales del efluente real (Ag y CN^-).

Diagrama Tipo Pourbaix

Los diagramas de tipo Pourbaix (PTDZ) son particularmente útiles en el estudio de la electrodeposición de metales con la finalidad de encontrar el potencial formal o termodinámico y el pH a los cuales las especies se reducen a su forma metálica; también podemos visualizar las zonas de predominio donde se encuentran los diferentes compuestos del sistema, resultando en coordenadas de un mapa.

Teniendo en consideración las concentraciones resultantes de la espectroscopia de absorción atómica (AA) para ion plata y los resultados de concentración de cianuro libre por volumetría para cianuro, se realizaron los diagramas de Pourbaix (Ver Fig. 20) para plata (Ag) a 25°C y (Ver Fig. 21) para cianuro (CN^-) a 25°C con una concentración de 213.20 mM y 2.26 M para plata ion (Ag^+) y ion cianuro (CN^-) respectivamente, para analizar las zonas de predominio de depósito de plata y el comportamiento de los compuestos de cianuro.

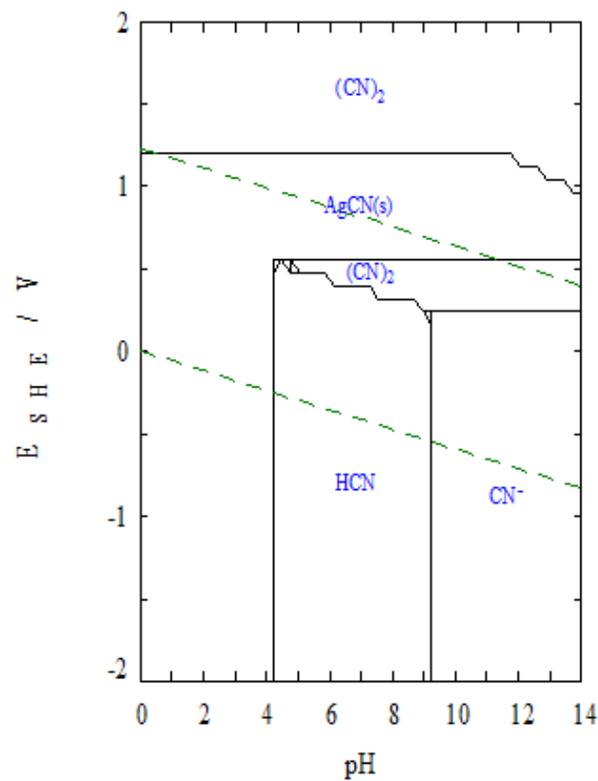
$[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 2.26 \text{ M}$ $[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 213.20 \text{ mM}$



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 19. Diagrama Pourbaix sistema plata-cianuro (Ag-CN) usando como referencia plata (Ag^+) a 25°C . Fuente: elaboración propia.

$[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 2.26 \text{ M}$ $[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 213.20 \text{ mM}$



$t = 25^\circ\text{C}$

Figura 18. Diagrama Pourbaix sistema CN- H_2O usando como referencia cianuro (CN^-) a 25°C . Fuente: elaboración propia.

En la (Fig. 22), se hace la comparativa de ambos diagramas para dar mayor entendimiento a la interacción del sistema, es importante destacar, que en debido a la naturaleza del sistema en pH menores a 9.2, se presenta la generación de Ácido Cianhídrico o Cianuro de hidrógeno (HCN), el cual es un agente altamente tóxico; por lo cual se decidió medir y controlar el pH fijando un intervalo de valores, 10 para banda baja, 11 como set-point y 12 como valor de banda alta.

Este estudio se realizó a través de la construcción del diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix (PTDZ) mediante el uso del software *Medusa*TM versión 32 bits.

$$[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 2.26 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{TOT}} = 213.20 \text{ mM}$$

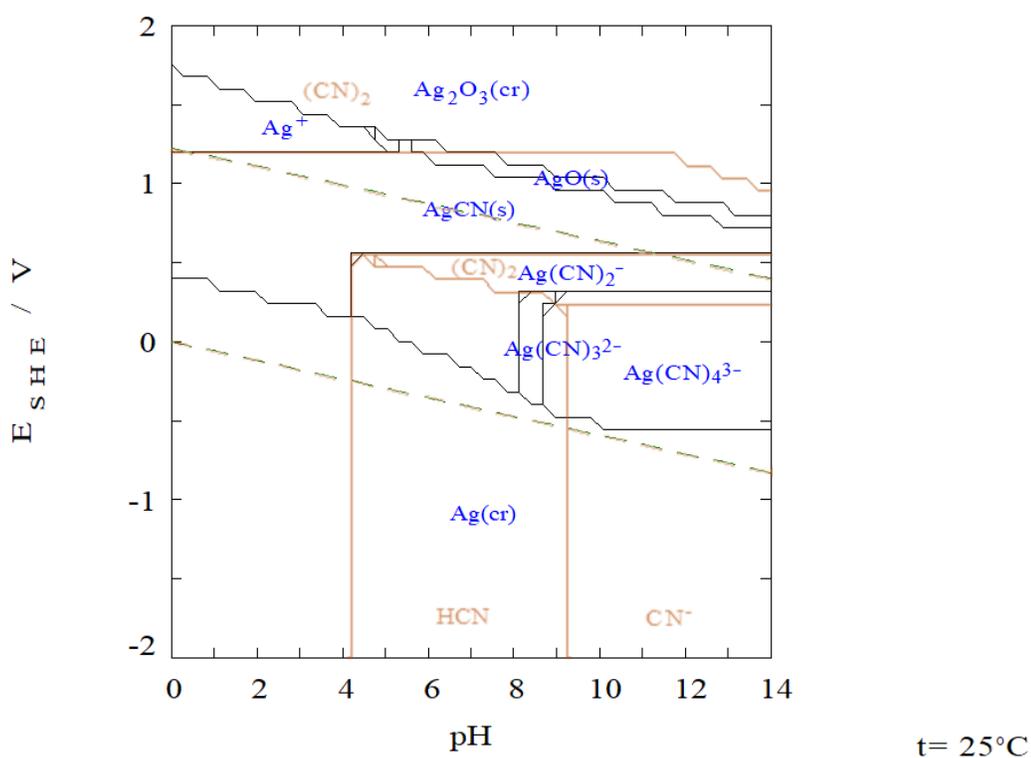


Figura 20. Comparación de Diagramas Pourbaix sistema Cianuro-Plata a 25°C.
Fuente: elaboración propia.

Caracterización electroquímica.

En la caracterización electroquímica se emplearon diferentes técnicas electroquímicas como los fueron: (a) determinación de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), (b) Voltamperometría Cíclica (VC) y (c) cronoamperometría es estado estacionario; esta última técnica se llevó a cabo buscando el intervalo de potencial donde el proceso de $\text{Ag (I)} / \text{Ag (0)}$ está limitado por transporte de masa.

Potencial de circuito abierto (OCP).

Esta técnica se realizó para determinar el tiempo de inmersión donde la superficie del electrodo es reproducible, es decir, donde el electrodo de trabajo (W.E.) de acero inoxidable S316 no sufre modificaciones debido a la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo. De esta manera se establecerá el tiempo de inmersión necesario para tener una superficie reproducible para los estudios electroquímicos posteriores (Ver Fig. 23).

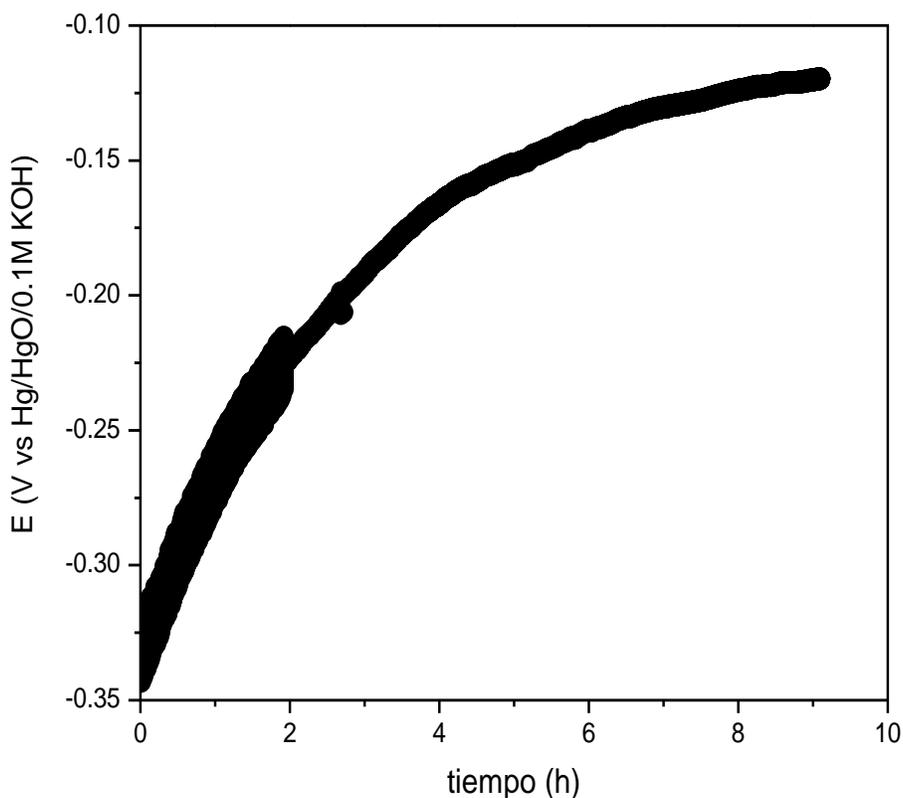


Figura 21. Variación de Potencial de circuito abierto (OCP). Fuente: elaboración propia.

Voltamperometría cíclica (VC).

La técnica de Voltamperometría Cíclica (VC), se llevó a cabo para obtener el intervalo de potenciales donde se llevan a cabo las reacciones del par redox del sistema Ag (I) / Ag (0) y determinar si es un proceso limitado por transporte de masa o netamente depende de la reacción en el sistema.

Esta técnica se realizó haciendo barridos en la ventana de potencial con intervalos establecidos (de 0.025 en 0.025 V vs Hg/HgO/ 0.1 M KOH; a una velocidad de rotación de 300 rpm). Estos experimentos se realizaron utilizando un Potenciostato-Galvanostato marca *ECO CHEMIE* modelo *AUTOLAB PGSTAT302N* serie *AUT83317*. (Ver Fig. 22 y 23).

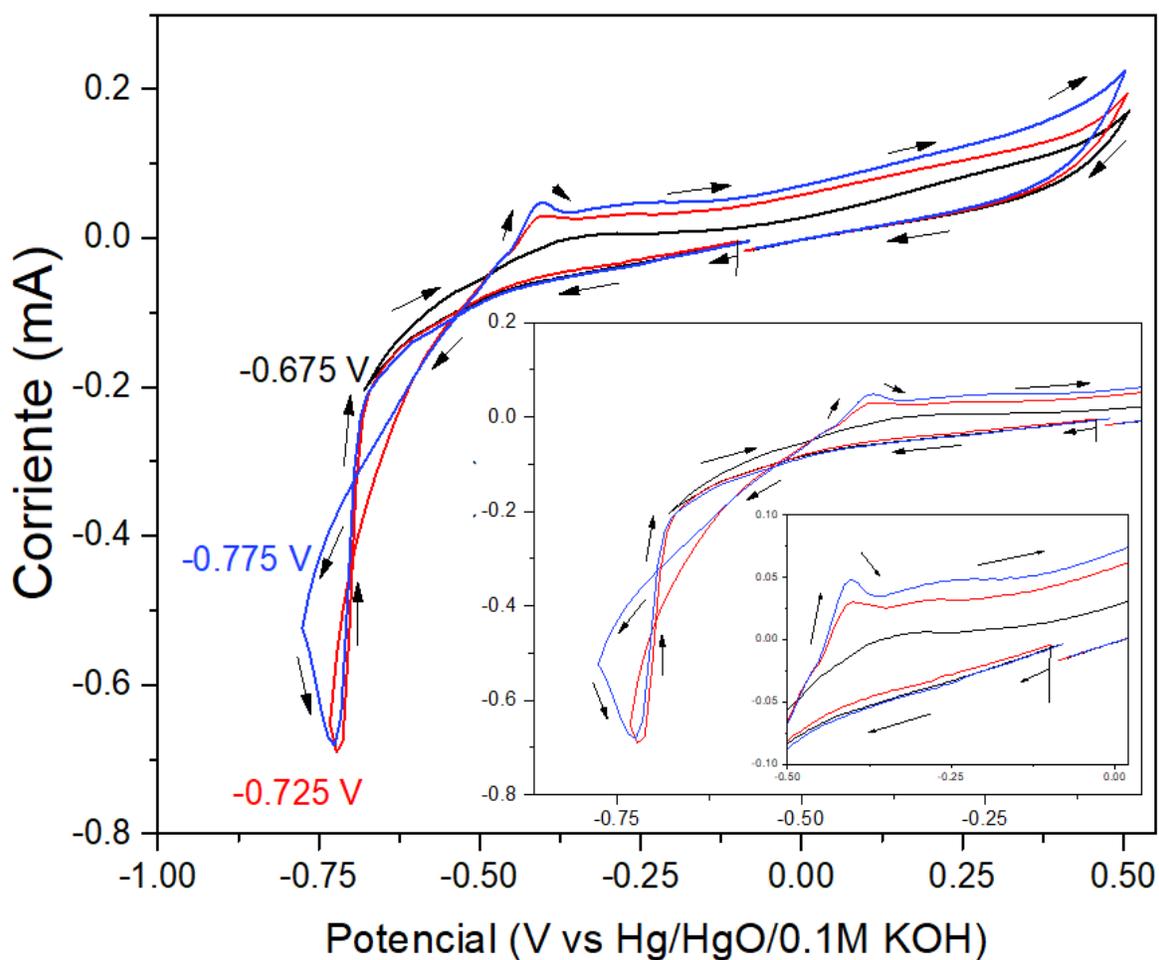


Figura 22. Voltamperograma cíclico para intervalo de 0.5 (-0.675, -0.725 y -0.775 V, respectivamente).

Fuente: elaboración propia.

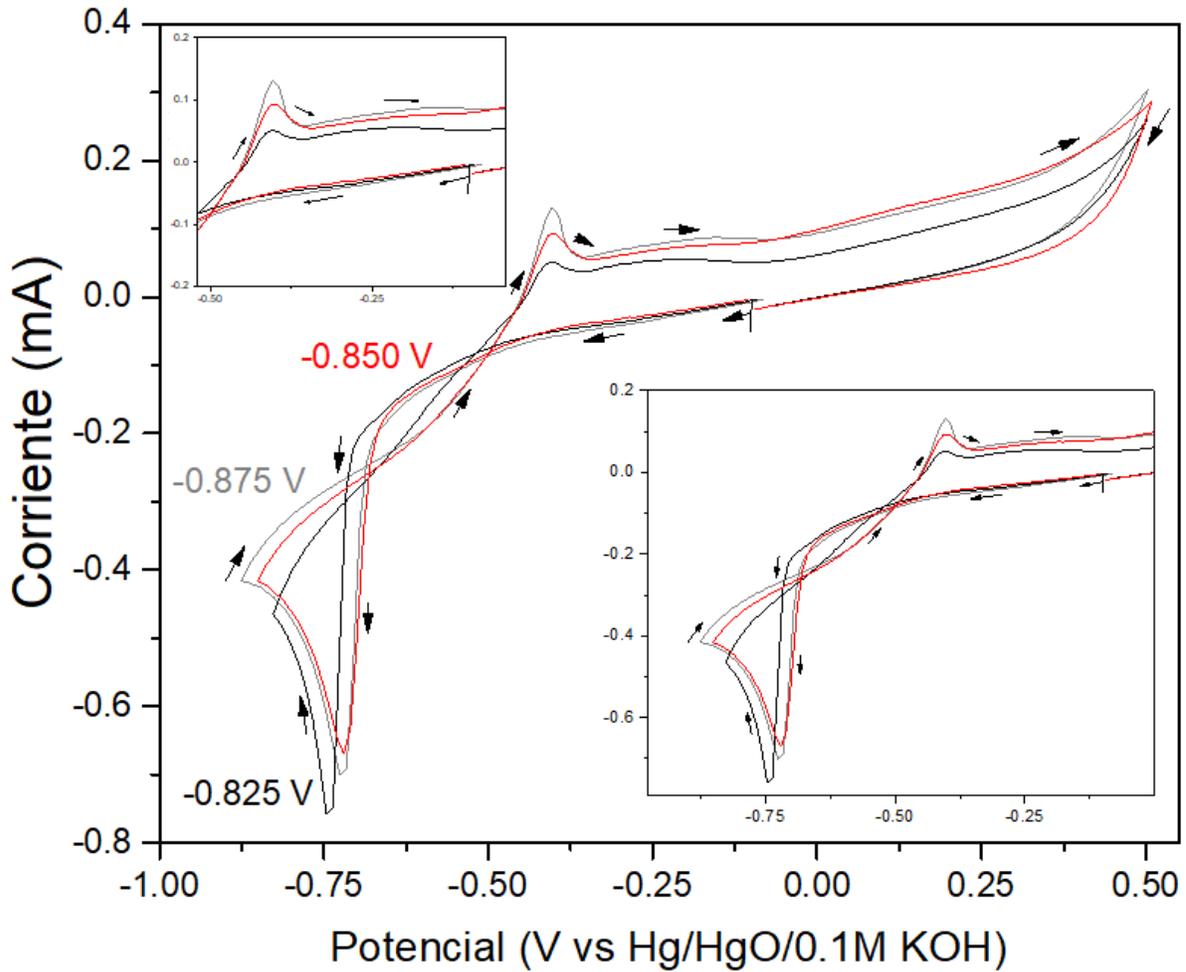


Figura 23. Voltamperograma cíclico para intervalo de 0.5 a (-0.825, -0.850 y -0.875 V, respectivamente).

Fuente: elaboración propia.

Cronoamperometría en estado estacionario.

Los experimentos de cronoamperometría en estado estacionario, se realizaron aplicando una serie de pulsos de potencial y diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco de acero inoxidable (RDE), empezando del potencial de circuito abierto hasta un potencial comprendido en el intervalo reducción de plata observado en la Voltamperometría cíclica durante 20 segundos con incrementos de 50 mV; a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio (100, 300, 400, 500, 700, 900, 1,000, 1,100 y 1,300 rpm)

En la cronoamperometría se impone al electrodo un potencial adecuado y se registra la intensidad que circula por el electrodo frente al tiempo. En la Fig. 24 se puede ver el cambio de potencial partiendo de potencial a corriente nulo hasta el potencial aplicado.

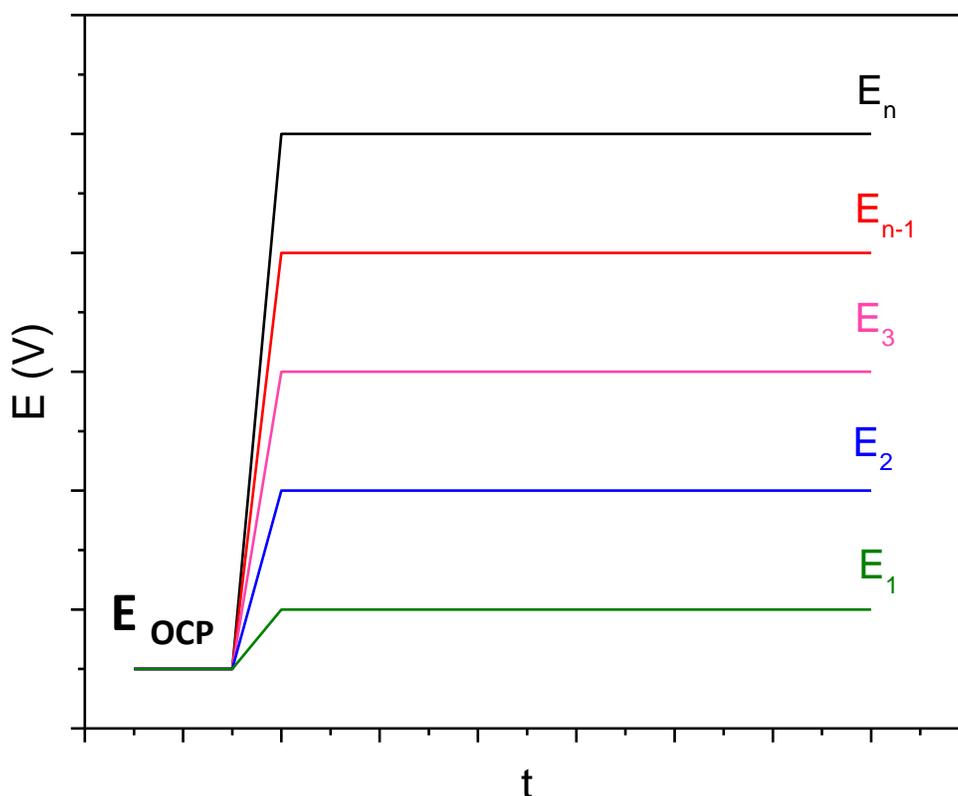


Figura 24. Perfil de electrodo de trabajo en función del tiempo de electrolisis a potencial controlado.

Fuente: elaboración propia.

La respuesta obtenida es una curva corriente vs tiempo en la cual se observan diferentes procesos como:

- Carga de la doble capa
- El potencial de sobre cristalización o nucleación, (deposito o formación de las primeras dendritas de plata sobre el electrodo de acero inoxidable).
- El potencial de depósito se plata sobre plata, que es significativamente resulta menor al de sobre cristalización.
- Por último, sobre dicha grafica se puede muestrear en un tiempo arbitrario la corriente para realizar una curva de corriente muestreada (catódica).

Dichos procesos se pueden ver a continuación en la Fig. 25.

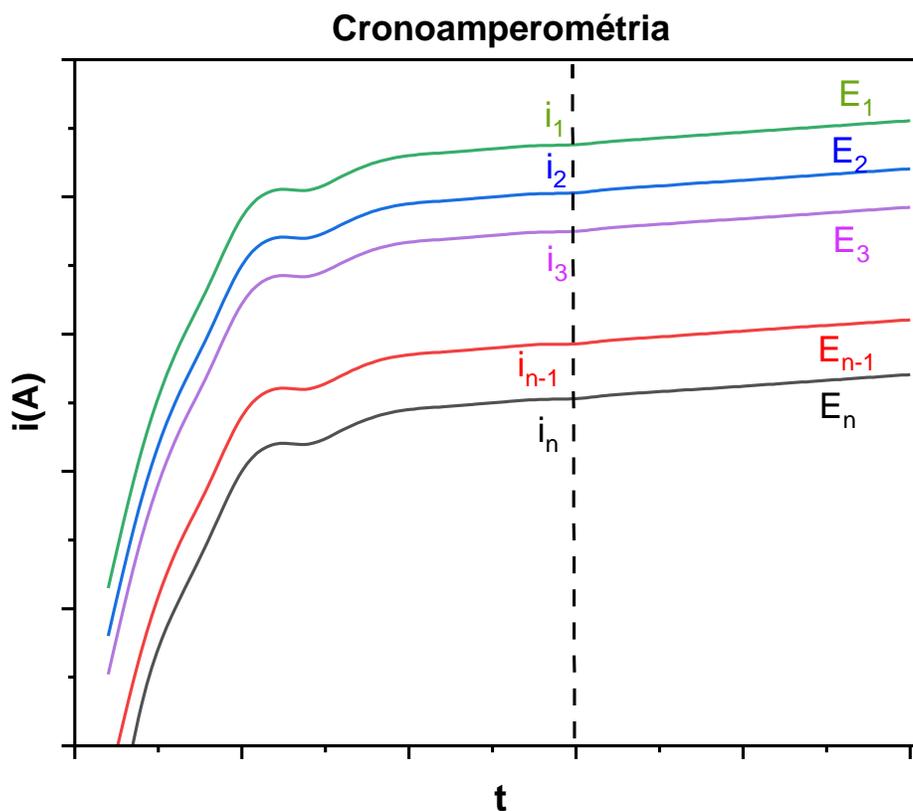


Figura 25. Muestreo de corriente en un tiempo arbitrario.
Fuente: elaboración propia.

Tomando como referencia la Fig. 25, se muestreó la intensidad de corriente a un tiempo establecido, obteniendo los datos para poder realizar una gráfica de curva de corriente muestreada, la cual tiene la bondad de indicarnos:

- Zona de dominio en términos de reacción química.
- Zona de dominio en términos de transporte.
- Zona de dominio en términos de transporte de masa.
- Zona de dominio de reacciones parasitas.

Dichas zonas se pueden visualizar en la Fig. 26, corriente i (A) vs potencial de electrodo de trabajo E_w vs NHE (V).

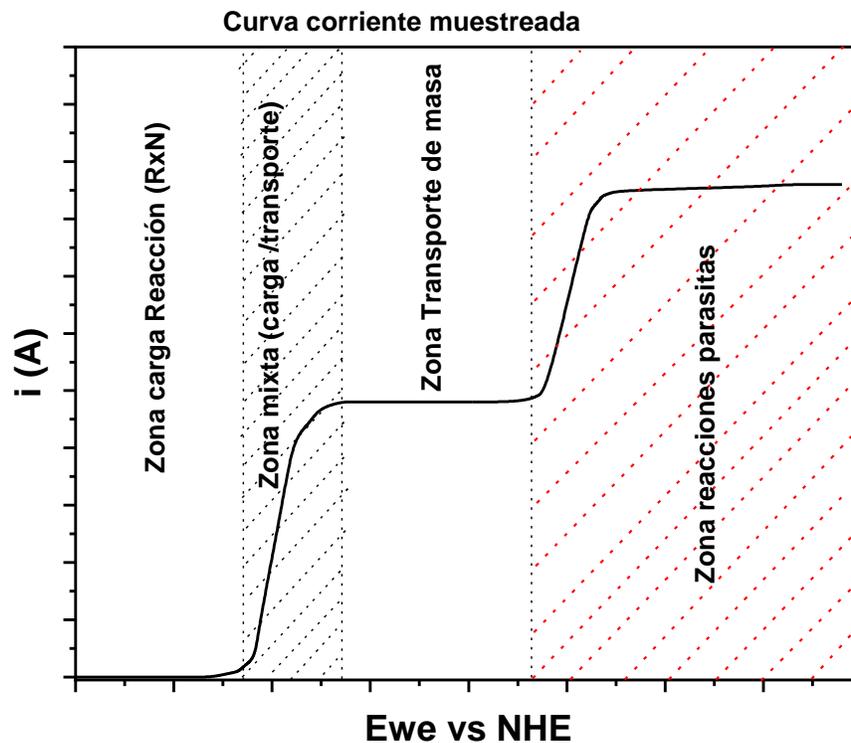


Figura 26. Curva de corriente muestreada. Fuente: elaboración propia.

En la Fig. 27 se tiene el estudio del perfil de corriente en función de diferentes velocidades de rotación (100, 300, 500, 700, 900, 1,110 y 1,300 revoluciones por minuto, rpm) para determinar si había una diferencia significativa en la migración de plata hacia el cátodo por termino convectivo, concluyendo que no es determinante la velocidad de rotación del electrodo, es decir, el transporte de masa no está dominado bajo términos convectivos, sino por una mezcla la reacción que ocurre dentro del sistema.

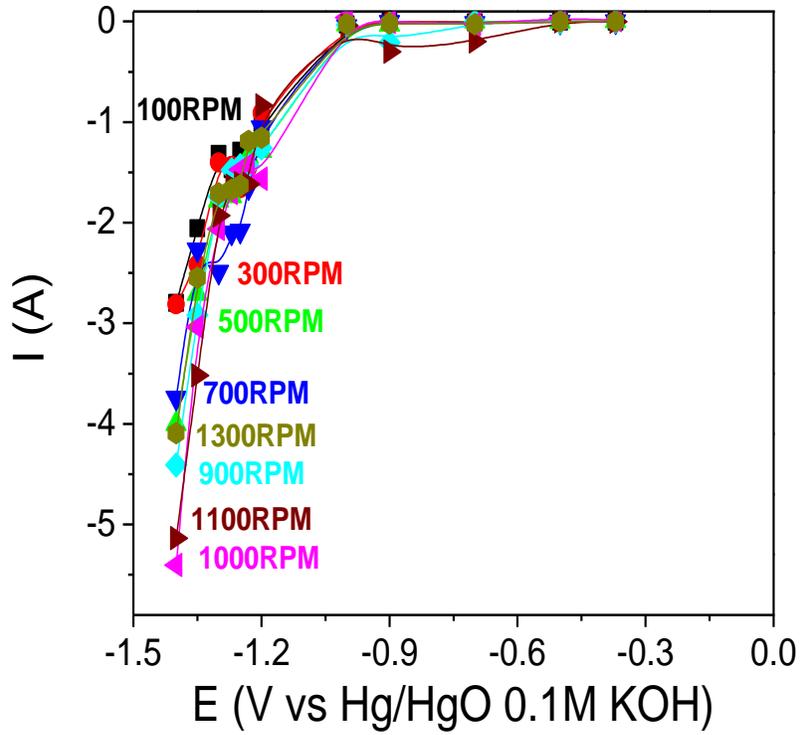


Figura 27. Perfil de corriente en función de velocidad de rotación del electrodo de trabajo. Fuente: elaboración propia.

Decaimiento de concentración de plata a través del tiempo.

En la Fig. 28 tenemos el decaimiento de concentración del sistema a través del tiempo, en este se observa que tan pronto inicia el proceso de migración de plata hacia el cátodo la disminución de concentración comienza, aunque en un inicio no resulta significativa, sin embargo, a medida que transcurre el tiempo la concentración decrece notablemente, hasta un punto en el que el decrecimiento es constante (después de las tres horas), debido a que ya se completó la reducción de la plata (Ag^{+1}) a plata (Ag^0).

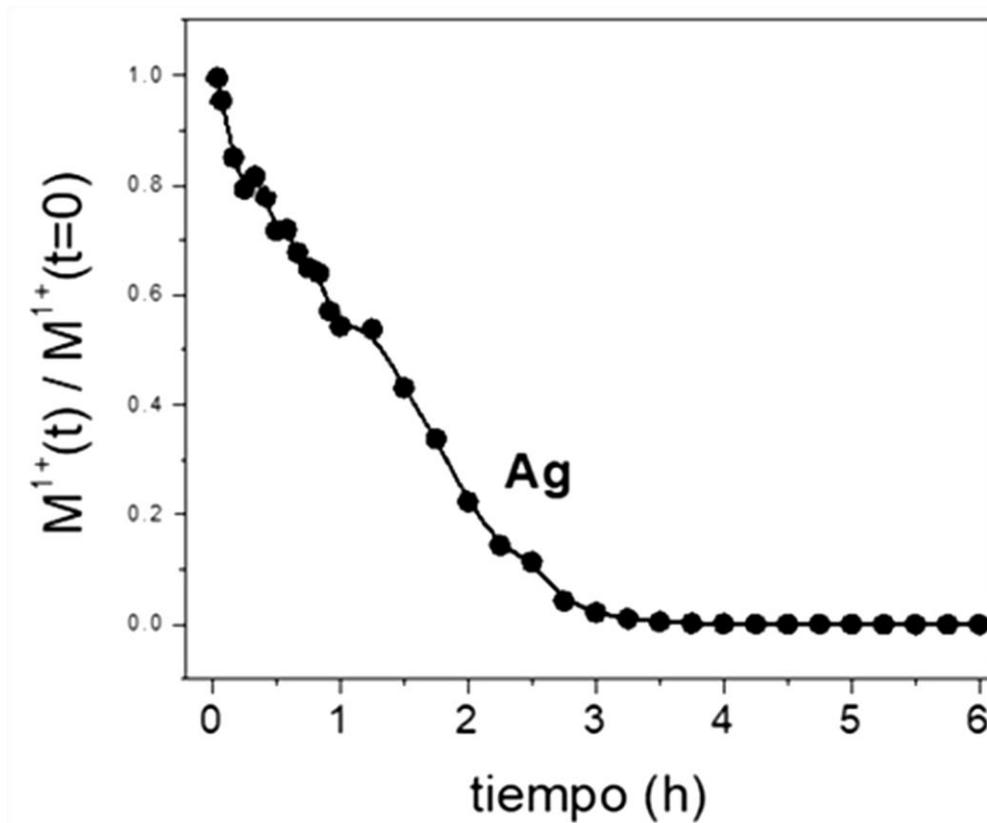


Figura 28. Curva de decaimiento de concentración de plata. Fuente: elaboración propia.

Control de pH.

Como se mencionó en el apartado de diagramas de Pourbaix, mantener el pH controlado debido a la formación de Ácido cianhídrico (HCN) resultaba una de las tareas más importantes durante la experimentación, para eso se tomaron mediciones cada 5 minutos durante la primera hora y cada 15 minutos para las horas posteriores.

Como se observa en la Fig. 29 a medida que transcurre el tiempo en la recuperación de plata, el pH disminuye significativamente debido a la protonación que ocurre en el ánodo resultando en la formación de un medio ácido, a partir de la tercera hora el pH ya no tiene cambios significativos debido a que ya no hay plata en el sistema para reducir y el pH se mantiene constante en valores de 10.75, valor por encima de la banda baja que se propuso durante el experimento.

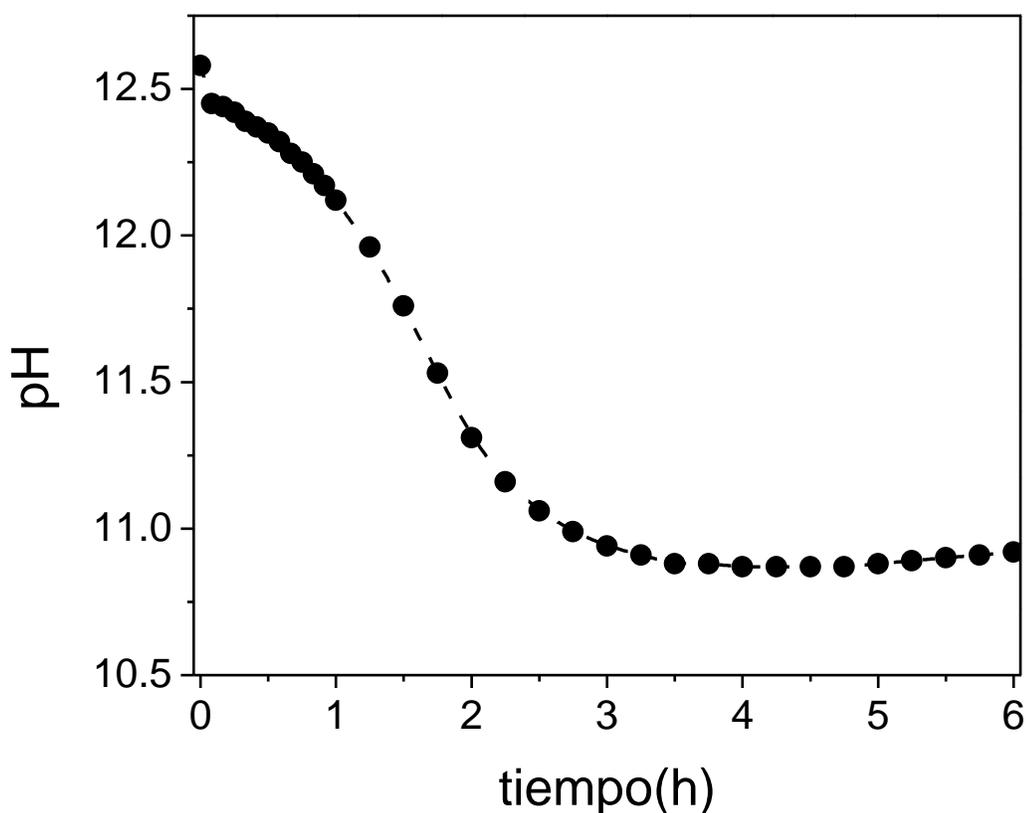


Figura 29. Control de comportamiento de pH a diferentes tiempos. Fuente: elaboración propia.

Eficiencia de corriente en la recuperación de plata.

La Fig. 30, se puede observar la interacción entre la eficiencia de corriente con relación al porcentaje de plata recuperada (% Ag), conforme aumenta el porcentaje de recuperación de plata a partir del 50 % de recuperación y hasta 85 % se mantiene casi constante, al final de dicha gráfica (Fig. 30) posterior a 90 % la eficiencia comienza a decaer debido a la presencia de reacciones parasitas (reacciones de evolución de hidrogeno), por lo que se toma la decisión de trabajar hasta el 90% de recuperación.

Debido a la naturaleza del proceso es que la tasa de recuperación de plata que se manejo es del 90% para evitar entrar en la zona de reacciones parasitas.

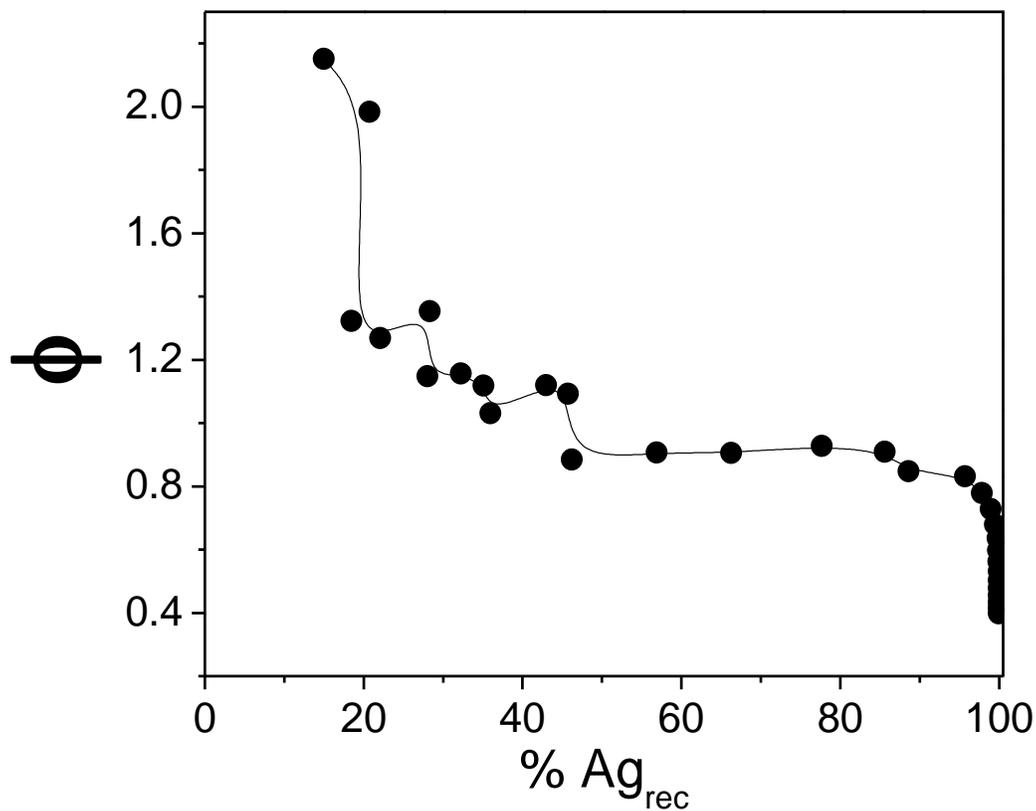


Figura 30. Eficiencia de corriente en la recuperación de plata. Fuente: elaboración propia.

Consumo energético en la recuperación de plata.

De manera complementaria, en la Fig. 31, se observa el consumo energético por metro cúbico de enjuague agotado (kWh/m^3) con relación a la tasa de recuperación de plata, la cual resulta poco significativa en comparación a la tasa de recuperación de plata.

Como se mencionó en el apartado de eficiencia de corriente, la tasa de recuperación de plata se fijó en 90%, buscando la intersección en el eje de consumo energético, obteniendo un resultado de 13 kWh/m^3 aproximadamente, es decir, para recuperar el 90% de plata presente en los baños agotados y enjuagues se requieren 13 kWh/m^3 .

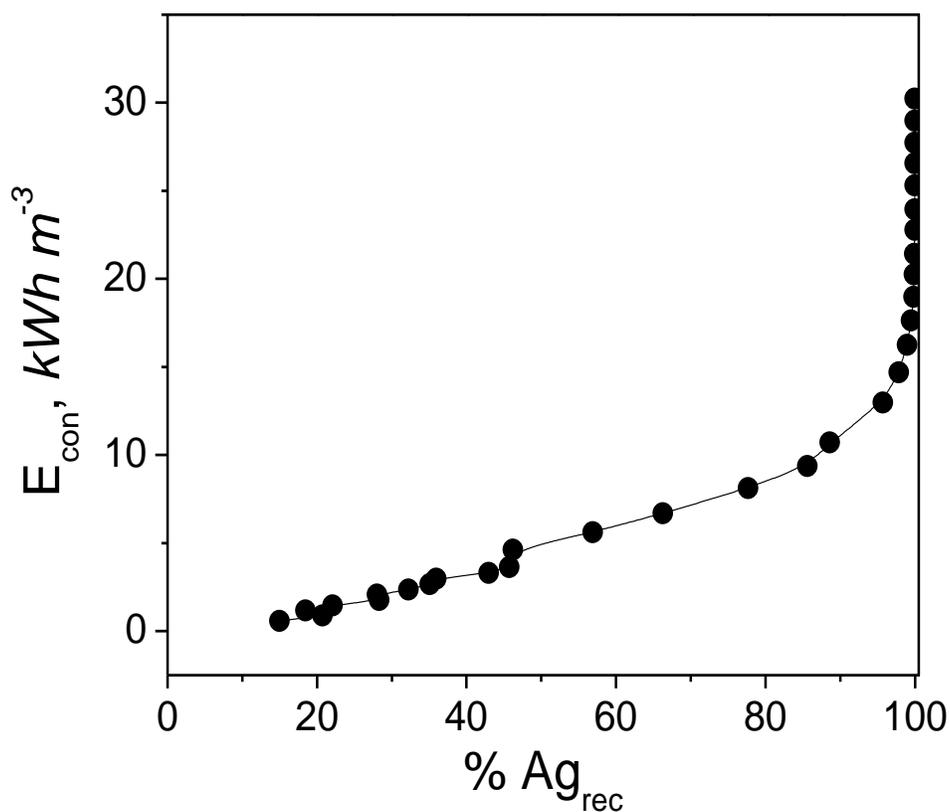


Figura 31. Consumo energético en la recuperación de plata. Fuente: elaboración propia.

Análisis de factibilidad.

Consideraciones.

- En las empresas de galvanoplastia generalmente encontramos al menos dos líneas de galvanizado (Ver Fig. 32), donde encontramos dos cubas que son las zonas donde ocurre el baño de la pieza, por la línea de galvanizado, el volumen de cada una de las cubas es de 200 L y dichas cubas se agotan en periodos de quince días, dando un total de 800 L de baños y enjuagues agotados por mes.



Figura 32. Ejemplo de línea de galvanizado y cuba de galvanizado.

Fuente: <https://enheco.com/proyectos/cubas-de-galvanizado-en-caliente-y-hornos-de-reverbero>

- La concentración de plata (Ag^+) en los enjuagues es de 23,070.0 ppm por litro de solución, es decir, 23.07 g/L de solución.
- De acuerdo, a la página de la Asociación del mercado de lingotes de Londres (London Bullion Market Association, por sus siglas en inglés LBMA), que es una asociación de comercio internacional, la cual es señalada como la “autoridad mundial de metales preciosos”, que junto a 150 empresas que son miembros encargados que designan el valor diario de la plata. Se obtuvieron los valores de onza de plata en dólares del periodo de septiembre-2017 a septiembre-2022 (Recuperado de sitio Web) <https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices#/> para observar el comportamiento del mercado en los últimos cinco años, (Ver Fig. 33).

De la gráfica (Fig. 33) se tomó el valor promedio de 19.642 USD/ Onza, y se pasó de dólares por onza a pesos por gramo.

$$\frac{19.642 \text{ dolares}}{1 \text{ Onza}} \left| \frac{1 \text{ Onza}}{31.2 \text{ gramos}} \right| \frac{20.035 \text{ pesos}}{1 \text{ dolar}} = 12.613 \text{ pesos/gramo}$$

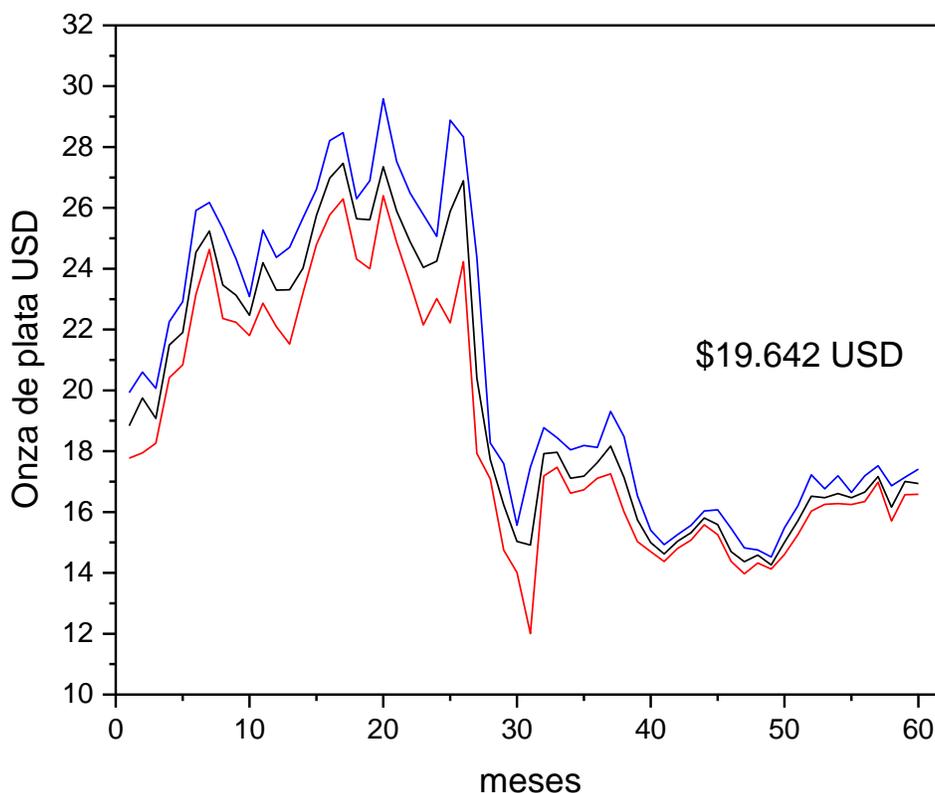


Figura 33. Gráfica del comportamiento del precio de plata del año 2017 al 2022
Valor de onza de plata de oct-18 al sep-22. Fuente: (Secretaria de Gobierno, 2022)

- **Cotización de reactor año 2017.**

Tabla 8. Cotización del reactor año 2017. Fuente: elaboración propia.

COTIZACIÓN DE REACTOR	I.V.A.	TOTAL
\$568,420.00	16%	\$659,367.20

Tomando en cuenta los 800 L/mes de baños agotado y los 8.45 g/L recuperados en los 350 ml podemos calcular la cantidad de plata total a recuperar por mes y la tasa de recuperación del 90%, tenemos:

$$|0.90| \frac{800.0 L}{1 mes} \left| \frac{8.45 g}{L} \right| = 6,084 g \text{ de plata/mes}$$

Expresado en kg:

$$\frac{6,084 g}{1,000 g} = 6.084 kg \text{ de plata/mes}$$

Expresado en M.N. /mes:

$$\frac{6,084 g \text{ de plata}}{1 mes} \left| \frac{12.613 pesos}{1 g} \right| = 76,737.49 pesos/mes$$

Con este cálculo se puede obtener en cuantos meses el costo del reactor es recuperado a partir del costo de la plata recuperada:

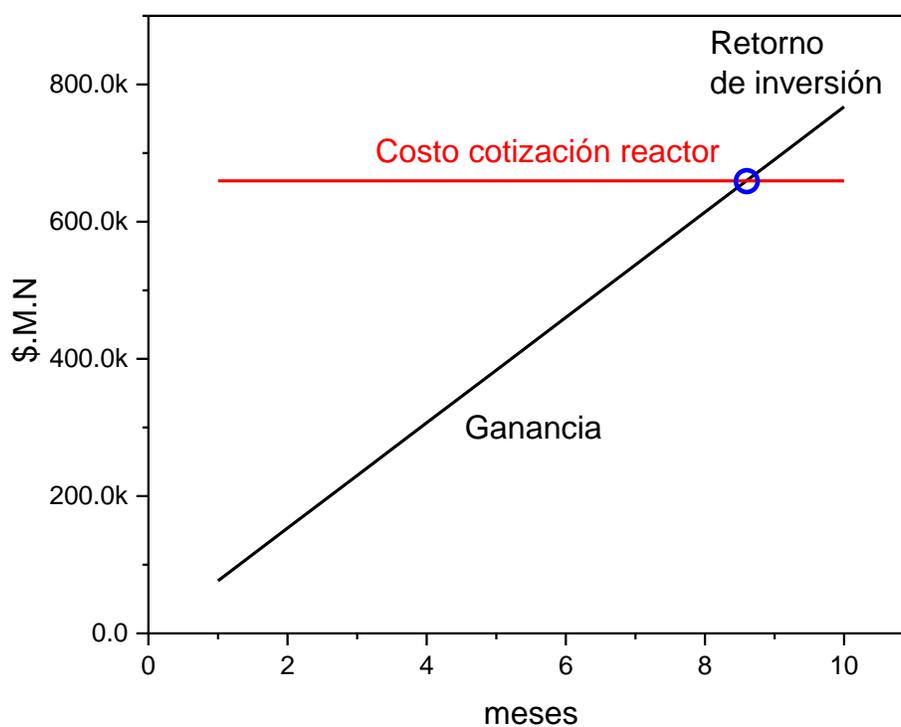


Figura 34. Tiempo de recuperación de inversión del costo de reactor. Fuente: elaboración propia.

De acuerdo con la Fig. 34, se observa que tan solo se requieren poco menos de nueve meses para cubrir el costo del reactor, al tomar en cuenta el consumo de la energía que se requiere durante estos nueve meses ($13 \text{ kW/m}^3 \times 9 \text{ meses} = 117 \text{ kW/m}^3$) para recuperar la plata resulta poco más de \$200.00 pesos M.N.

$$(117.0 \text{ kWm}^{-3})(\$1.7678)^* = \$206.83 \text{ pesos M.N.}$$

*Valor de kWh obtenido en el mes de septiembre/22 Fuente: www.cfe.mx

Con lo cual queda asentado que la remuneración del costo del reactor y costo de energía eléctrica es cubierta en el noveno mes de trabajo del reactor.

CONCLUSIONES.

El valor principal del actual trabajo radica en los resultados obtenidos de los diferentes estudios realizados en la recuperación de plata (físicoquímicos, termodinámicos y electroquímicos) del efluente industrial y sintético. Donde se concluye la identificación de condiciones más favorables ($E = 0.725 \text{ V vs Hg/HgO/0.1 M KOH}$, $\omega = 300 \text{ rpm}$, $10.0 \geq \text{pH} \geq 12.0$) de operación de un reactor RCE-LC; posteriormente estas condiciones permitieron recuperar más del 90 % de plata contenida en el efluente real de enjuague de procesos de la industria de la galvanoplastia (con una eficiencia de corriente promedio del 90%, debido a que la mayor parte de la corriente se está empleando para la recuperación de plata y un consumo energético promedio de 13.0 kWhm^{-3}).

Estos datos arrojados por el experimento permiten hacer una comparación entre los actuales métodos de disposición de efluentes de la industria galvanoplástica como lo son: la cementación y la fitorremediación, por mencionar los más populares, que resultan encarecidos, tardíos y poco eficientes, que en general, terminan produciendo subproductos que siguen siendo tóxicos, en comparación con la implementación de los reactores en las líneas de los baños agotados del proceso con la finalidad y flexibilidad de obtener efluentes más amigables con el medio ambiente y una rentabilidad por el costo de los metales preciosos recuperados.

Por último, se concluye que la implementación del reactor en las líneas de industria galvanoplástica es químicamente eficiente y económicamente rentable.

Perspectiva a corto plazo y mediano plazo: dado los resultados favorecedores, los siguientes pasos son:

- Estudio de degradación de cianuros (cianuro/cianatos/cianógenos).
- Estudio de destrucción de cianuros (CO_2 y H_2O).
- Incursión de diferentes materiales para la recuperación de plata y destrucción simultanea de cianuros.

REFERENCIAS.

- Ali, H., Khan, E., & Anwar, M. (2013). Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869-881.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://doi.org/ISBN 9781119334064>
- Bockris, J. O., Reddy, A. K., & Gamboa-Aldeco, M. E. (1980). *Modern Electrochemistry 2B: Electrode Processes in Chemistry*.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Siro Arribas, J., & Hernández Méndez, J. (2008). *Química analítica cualitativa*. Paraninfo. <https://doi.org/ISBN 978-84-9732-140-2>
- Cárdenas, C., Perruolo, T., Tärre, Y., Flores, K., Trujillo, A., Saules, L., . . . Yabroudi, S. (2006). REMOCIÓN DE NUTRIENTES EN UN REACTOR DISCONTINUO SECUENCIAL. *Interciencia*, 31(11), 787-793. <https://doi.org/ISSN 0378-1844>
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13, 73-90. <https://doi.org/https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Coeuret, F. (1992). *Introducción a la ingeniería electroquímica*. Reverte.
- Costa, J. M. (1982). *Fundamentos de Electrónica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Barcelona, España: Alhambra.
- Dautan, R., Pérez, M. L., Contreras, A., Marzana, A., & Rincones, B. (1988). Diseño y construcción de un reactor discontinuo secuencial para remoción de DBO. *Congreso internacional de AIDIS, Lima, Peru*.

- Delgadillo Lopéz, A. E., González Ramírez, C. A., Prieto García, F., Villagómez Ibarra, J. R., & Acevedo Sandoval, O. (2011). Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación". *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 14, 597- 612.
- Domènech, X., & Peral, J. (2006). *Química ambiental de sistemas terrestres*. Barcelona, España: Editorial Reventé. [https://doi.org/ISBN 978-84-291-7906-4](https://doi.org/ISBN%20978-84-291-7906-4)
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Fumio, H. (1985). *Electrode Processes and Electrochemical Eninnering*. New York, EUA: Plenum Press.
- García González, C., Tene Japón, A., Burgos Días, K., & Zambrano Cabrera, C. (2018). Técnicas Y Métodos Electroquímicos: Galvanoplastia Y Potenciometría. *Universidad Católica de Santiago de Guayaquil*, 19(1), 80-87. <https://doi.org/https://doi.org/10.23878/alternativas.v19i1.196>
- Gómez Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27.
- González González , L. R., Sandoval Barrera, M., Gutiérrez Cerón, M. Á., Buenrostro Zagal, J. F., & Aguirre López, O. M. (1997). Estudio sobre la precipitación de metales en la industria de galvanoplastia. 1-10.
- González, M. P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Prádanos, P., Palacio, L., . . . Hernández, A. (2006). Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the charge density of a nanofiltration membrane. *Desalination*, 200(1-3), 361-363. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.363>
- Guastalli, A., Parrilla, R., Llorens, J., & Mata, J. (2004). Appication of electro dialysis on recovering phosphoric acid from an industrial rinsewater.
- Hua, R., & Li, Z. (2014). Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 249, 189-200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.097>
- INTEC-CHILE. (2000). *Generación de Capacidades Nacionales en Tecnologías Aplicables a Residuos Industriales Líquidos*. Proyecto FDI-CORFO/GTZ .

- Ismail, I. M., Fawzy, A. S., Abdel-Monem, N. M., Mahmoud, M. H., & El-Halwany, M. A. (2012). Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced Research*, 3(4), 331-336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.10.004>
- Ismail, M. I. (1989). *Electrochemical Reactors, Their Scienca and Technology*. Elsevier.
- Jaramillo Páez, C., Jaramillo Giraldo, A., & Taborda Ocampo, G. (2005). Construcción de un reactor electroquímico para electrocoagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales. *Revista Universidad de Candas*, 145-157.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>
- Kumar, P. S., Subramaniam, R., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S. D., Murugesan, A., & Sivanesan, S. (2012). Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 756-768. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11814-011-0259-2>
- Liu, X., & Lee, D.-J. (2014). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology*, 160, 24-31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053>
- Mulgray, A. A., Kulkarni, S. V., & Mungray, A. K. (2012). Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: a review. *Central European Journal of Chemistry*, 10, 27-46. <https://doi.org/https://doi.org/10.2478/s11532-011-0134-3>
- Nemerow, N. L., & Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Ediciones Díaz de Santos S. A. [https://doi.org/ISBN 84-7978-337-0](https://doi.org/ISBN%2084-7978-337-0)
- NOM-066-ECOL. (1994). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la galvanoplastia. México.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>
- Oropeza, M. T., Ponce de León, C., & González, I. (1995). *Ingeniería electroquímica: Principios y aplicaciones*. UAM-Iztapalapa.

- Paez, C., & Taborda, G. (2006). La Fotocatálisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 7, 71-88.
- Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 267-273. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.013>
- Prentice, G. (1991). *Electrochemical engineering principles*. Prentice Hall.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., & Swain, G. M. (1994). Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1077-1091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00241305>
- Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., & Wang, X. (2011). Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3), 395-410. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
- Secretaría de Economía. (2017). *Estudio para determinar la competitividad de la industria metalmecánica de la canacintra entregable final*.
- Secretaria de Gobierno. (13 de octubre de 2022). *Diario Oficial de la Federación*. https://dof.gob.mx/indicadores_detalle.php?cod_tipo_indicador=158&dfecha=13%2F10%2F2022&hfecha=13%2F10%2F2022#gsc.tab=0
- Taylor, J., & Wiesner, M. (2002). *Calidad y tratamiento del agua : manual de suministros de agua comunitaria*. Madrid, España: McGraw-Hill.
- Tratamientos para la remoción de metales pesados comunmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. (2015). *Revista Ingeniería y Región*, 2, 73-90.
- Visa, M., & Chelaru, M. A. (2014). Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 303, 14-22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.025>
- W. Hill, J., & K. Kolb, D. (1999). *Química para el nuevo milenio*. Hill Kolb. <https://doi.org/ISBN970-17-0341-3>
- Walsh , F. (1993). *A first course in electrochemical engineering*. Electrochemical Consultancy. <https://doi.org/ISBN0951730711>

- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- Zewail, T. M., & Yousef, N. S. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*, 54(1), 83-90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.11.008>

ANEXOS.

Nomenclatura.

d	diámetro del cilindro (m)
D_i	coeficiente de difusión de la especie i en el disolvente ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_{cel}	Potencial de celda (V)
E_{con}	Consumo Energético (kWhm^{-3})
F	Constante de Faraday ($96485 \text{ s A mol}^{-1}$)
I	Corriente (A)
L	longitud del electrodo (cm)
Q_t	Carga total (As)
r_1	radio del cilindro interno (m)
r_2	radio del cilindro externo (m)
R	Constante universal de gases ($\text{m}^3\text{PaK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
t	tiempo (s)
T	temperatura ($^{\circ} \text{C}$)
u	velocidad del electrolito con respecto a un sistema de coordenadas fijo (m s^{-1})
u_{mi}	movilidad electroquímica (s mol kg^{-1})
V_R	volumen de reacción (cm^3)
z	número de electrones en intercambio
ε	energía cinética turbulenta
μ	viscosidad dinámica (Pa s)
ϕ	eficiencia de corriente
ω	rapidez de rotación (rad s^{-1})
ΔC	gradiente de concentración (molcm^{-3})

*Todo aquel que se dedica a la investigación
y tiene la dicha de tener conocimiento está
obligado a compartirlo con el mundo,
ya que el conocimiento tiene la cualidad
de que mientras más se comparte, más crece.*

O. Mauricio Curiel Vargas.

Diagrama de Voltamperometría lineal y cíclica.

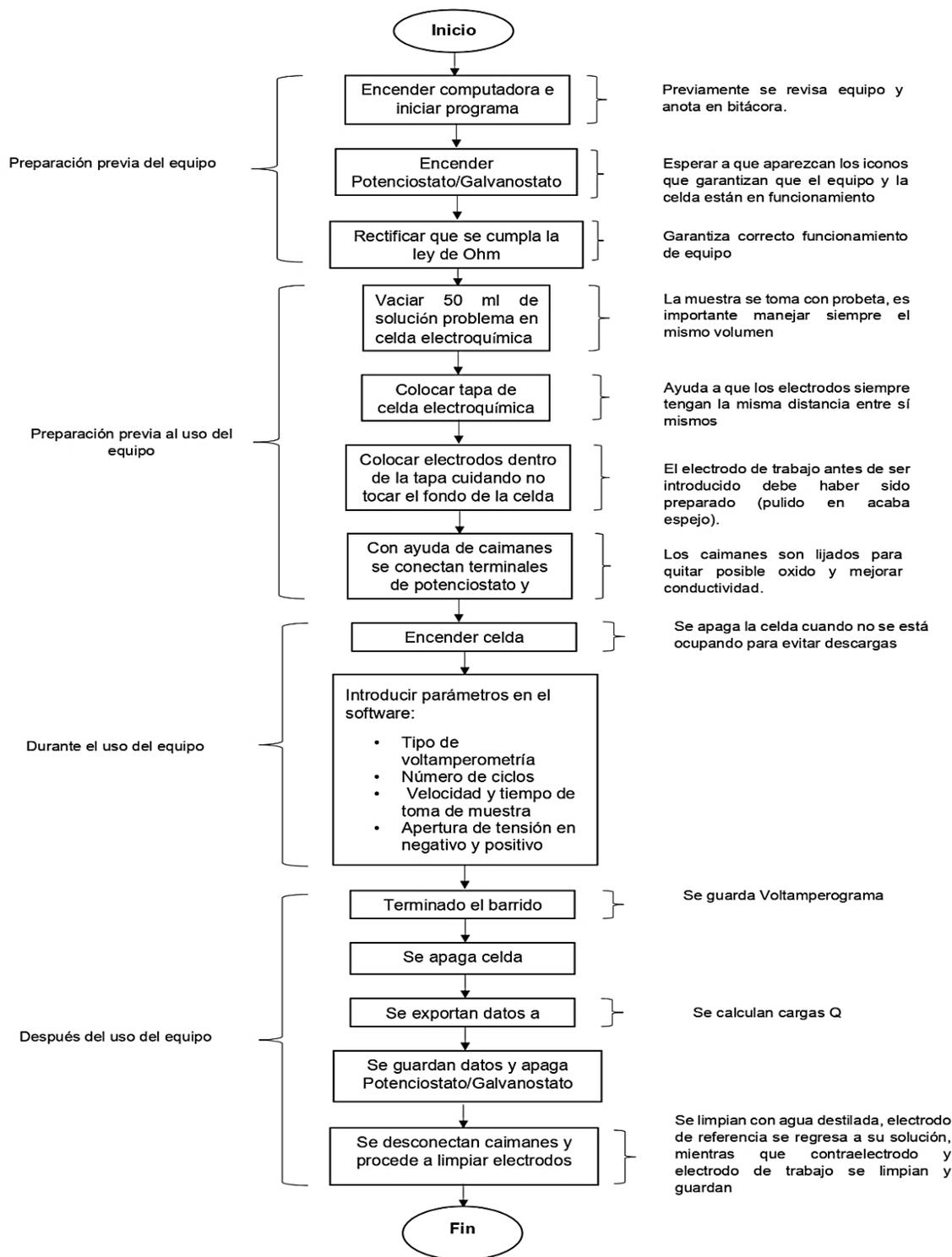


Figura 35. Diagrama de metodología para realizar voltamperogramas lineales-cíclicos.
Fuente elaboración propia.

Diagrama para realizar Macroelectrólisis

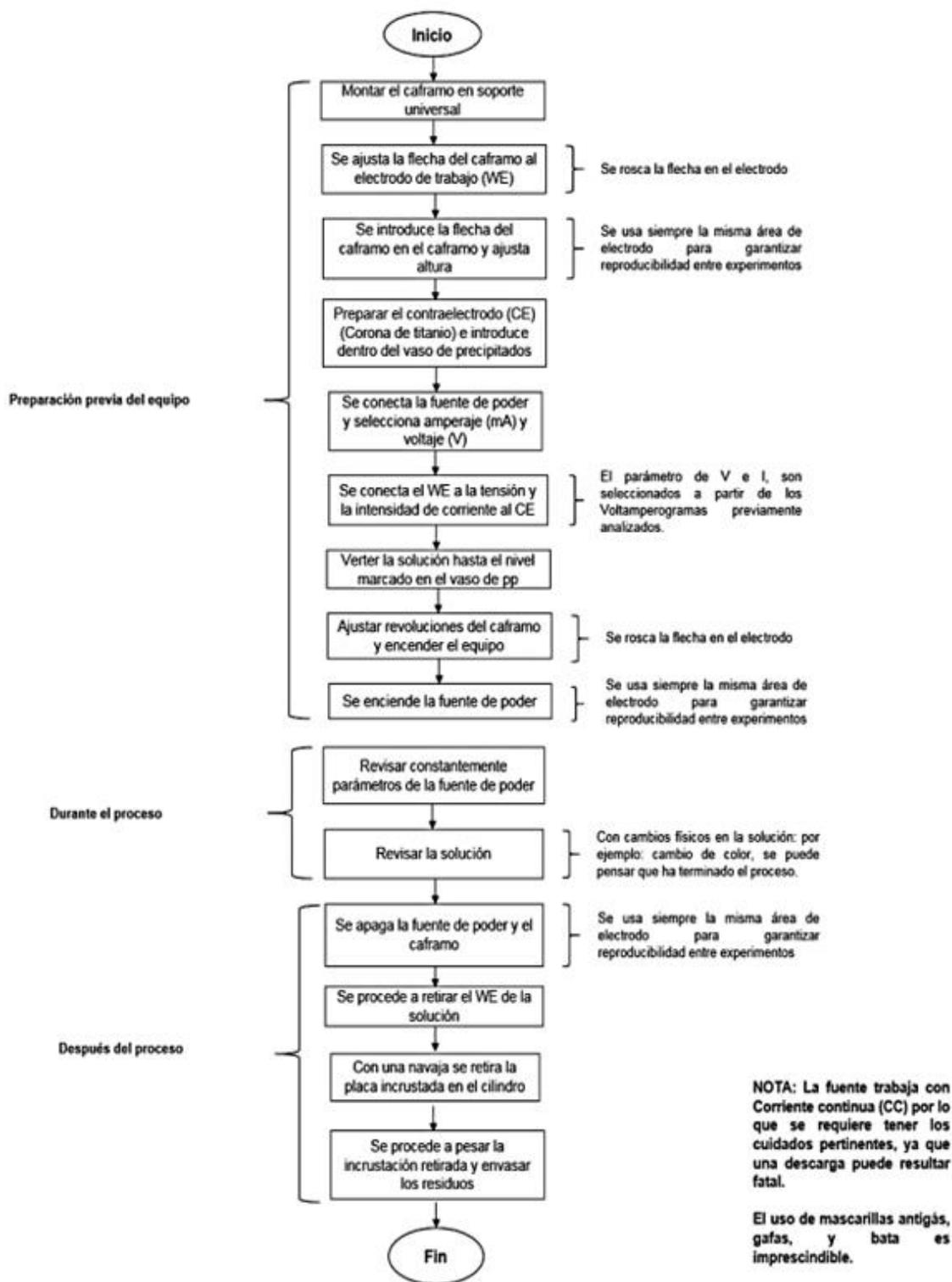


Figura 36. Diagrama de metodología para realizar Macroelectrólisis.
Fuente: elaboración propia.