

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA. C-II**

APLICACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODO DE
CILINDRO ROTATORIO (RCE) AL TRATAMIENTO DE UN ENJUAGUE DE
COBRIZADO GENERADO POR UNA INDUSTRIA DE CROMADO DE
PLÁSTICOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE

MÉXICO D.F.

JUNIO 2006



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.

Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. José Luis Nava Montes de Oca, Profesor del Área de Electroquímica, en las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

Caer es fácil, es regresar de nuevo a eso,

Si crees que no puedes encontrar la salida

Te conviertes en el problema

Éso se convierte en el problema

Aaron Lewis

Agradecimientos:

A mis Padres *Rafael Rivera* e *Enriqueta Iturbe*, así como a mi hermano *Rafael Adrián*, ya que sin su apoyo, cariño y comprensión no habría logrado esta meta.

A mi asesor el *Dr. José Luis Nava*, por orientarme y compartir sus conocimientos, y así lograr terminar esta meta.

A todos los distinguidos miembros del jurado, por todo su tiempo que emplearon en revisar este trabajo, y por sus comentarios que ayudaron a mejorar el mismo.

Un agradecimiento muy especial, al *Dr. Ignacio González*, por compartir sus conocimientos y brindarme su apoyo y amistad, durante la realización de este trabajo.
¡Gracias Nacho!

A mis compañeros y amigos de generación: *Alejandro, Jesús, Heriberto, Raúl, Mada, Enrique, Edgar, Luís Raúl, Jaun Carlos, el otro Juan Carlos (Rice), Ruth, David, Roman, Ricardo, Oscar, Juan Manuel, Alberto, Gustavo, Javier (El Panta), el otro Javier (Chitón), José Juan, Estela, Nasheli, Alfonso, Samuel, Luís Manuel (Estampy), el otro Ricardo (Huck), el otro David (Pascual), Omar (Ramas), el otro Oscar (Gumy), Álvaro, Roberto, Emilio, el otro Omar (Moroco), Mauro, Alejandra y Tulio* por todas las aventuras y momentos que pase con ustedes durante la carrera.

A todos mis Profesores de la facultad por proporcionarme una formación profesional, además de que les agradezco profundamente al *Dr. Néstor Noe Castillo*, y a la *M. en E. Dominga Ortiz*, quienes me guiaron y me ayudaron a entender el mundo complejo de la ingeniería química, además de ofrecerme su invaluable amistad.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Electroquímica: *Ángel, Francisco, Bayardo, Alejandro Recéndiz, Alejandro Granados, Eloy, Omar, Dora, Yara, Gerardo, Jorge Vázquez* y el *Dr. Román*, por todas las enseñanzas que me aportaron sobre el laboratorio.

A *Angel Quintín, Javier, Rocío, Iván, Daniel, Gerardo (Concho), Erika, Luis Andrés, Chucho, Leco, Israel, Blanca Cecilia, Marco, Carlos, Araceli, Jonathan y Feliciano* (que no tienen nada que ver con la ingeniería química) que de alguna manera contribuyeron con momentos importantes a lo largo de esta carrera, y a todas las personas que conocí durante la realización de mis estudios y que no mencione.

A todos los miembros de mi familia (tíos, primos, sobrinos, etc.), que aunque no los puedo mencionar a todos, los llevo dentro de mí a todos y cada uno de ustedes.

Por último una mención y un agradecimiento muy profundo al *Dr. José Sepúlveda*, que me abrió las puertas de su laboratorio, para permitirme realizar las pruebas de SEM-EDX, además de ofrecerme su amistad.

CONTENIDO	
RESUMEN	I
Introducción.	1
Justificación.	2
Objetivo General.	2
Objetivos Particulares.	2
Capítulo 1. Antecedentes.	4
1.1. Generalidades y Problemática sobre la industria de cromado en México.	4
1.2. Propuesta tecnológica para la remoción de metales mediante el uso de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE).	5
1.3. Reactor RCE.	6
1.3.1. Mecanismo general de depósito de metales.	7
1.3.2. Transferencia de masa en el RCE.	9
1.3.3. Transferencia de cantidad de movimiento en el RCE.	10
1.3.4. Caracterización de la transferencia de masa a través de correlaciones adimensionales.	12
1.3.4.1. Obtención de K_m por seguimiento de cinéticas durante una electrolisis en batch.	13
Capítulo 2. Desarrollo experimental.	15
2.1. Estudios de microelectrólisis en una solución de Cu (II) en ácido sulfúrico	16
2.2. Estudios de macroelectrólisis.	17
2.2.1. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE por electrolisis en una solución modelo de Cu(II) en ácido sulfúrico.	17
2.2.2. Electrolisis aplicada a un enjuague de cobrizado proveniente de una industria de cromado de plásticos.	18
2.2.3. Caracterización del depósito de cobre, obtenido del tratamiento del enjuague de cobrizado proveniente de una industria de cromado de plásticos.	18
2.3. Reactivos.	18
2.4. Equipo y dispositivos.	18
2.4.1. Equipo y dispositivos de microelectrólisis.	19
2.4.2. Equipo y dispositivos de macroelectrólisis.	20
Capítulo 3. Caracterización de la transferencia de masa del RCE empleando una solución modelo de Cu(II) en ácido sulfúrico.	24
3.1. Pruebas de microelectrólisis. Obtención de la curva de polarización del proceso Cu(II)/Cu(0).	24
3.2. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE, para el proceso Cu(II)/Cu(0).	26
3.2.1. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE para el proceso Cu(II)/Cu(0). Dispositivo de 4 ánodos.	26
3.2.1. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE para el proceso Cu(II)/Cu(0). Dispositivo de 6 ánodos.	30
Capítulo 4. Aplicación del RCE al tratamiento de un enjuague de cobrizado proveniente de una industria de cromado plásticos	36
4.1. Determinación de la densidad de corriente para la remoción de cobre contenido en un enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de	

plásticos.	36
4.2. Remoción de Cu(II) contenido en el enjuague de cobrizado mediante la aplicación del RCE.	37
4.3. Análisis del desempeño de las electrólisis.	41
4.4. Análisis de costos preliminares del tratamiento propuesto mediante la utilización de un RCE y su comparación con la tecnología de precipitación química tradicional.	44
4.5 Análisis de impacto ambiental.	46
Conclusiones generales.	47
Trabajo a futuro.	48
Referencias	49

RESUMEN

En los últimos años el problema de la contaminación de agua por metales pesados generados por la industria de la galvanoplastia y el cromado de plásticos se ha agudizado de manera alarmante, debido a la descarga de efluentes que se hace al drenaje municipal, de forma indiscriminada.

La tecnología tradicional empleada para la remoción de metales en solución ha mostrado ser ineficiente en la remoción de dichos metales, por lo que en este trabajo se propone la utilización de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE), con el propósito de remover por electrólisis el cobre contenido en un enjuague de cobrizado (Cu 866 mg L^{-1} , Ni 33 mg L^{-1} , Cr 5 mg L^{-1} y Fe 1.5 mg L^{-1} a $\text{pH} = 1.86$), generado por una industria que se dedica al cromado de plásticos.

En esta tesis se presenta una metodología que permitió cumplir con dicho objetivo. La metodología consistió en caracterizar la transferencia de masa en el RCE con dispositivos de cuatro y seis ánodos, que sirvieron para observar el efecto del área anódica en la transferencia de masa, empleando una solución modelo que contenía 1200 mg L de Cu(II) en 1 M de H_2SO_4 , obteniendo las correlaciones $Sh = 0.0125 Re^{0.9497} Sc^{0.356}$ y $Sh = 0.0141 Re^{0.9131} Sc^{0.356}$, para los dispositivos de cuatro y seis ánodos, respectivamente. El dispositivo de seis ánodos permitió obtener eficiencias de corriente del 92 %, mientras que el de cuatro ánodos tuvo una eficiencia del 80 %. De esta manera se seleccionó el dispositivo de seis ánodos para llevar a cabo el tratamiento del enjuague de cobrizado. A partir de la correlación correspondiente a este dispositivo, se determinó la densidad de corriente óptima para llevar a cabo el tratamiento por electrólisis del enjuague de cobrizado, $J = 7.7 \text{ mA cm}^{-2}$ a un Reynolds de 22682. La remoción de cobre contenido en el enjuague alcanzó una concentración de 13 mg L^{-1} en 30 min, con una eficiencia de corriente del 90 % y un consumo de energía de 1.3 kW h m^{-3} con un costo de 2.5 $\text{\$ m}^{-3}$, que son costos inferiores a los del proceso químico de precipitación tradicional (Cuyo costo es de 7.66 $\text{\$ m}^{-3}$), representando un ahorro mayor al 50 %. El agua tratada tiene la calidad para ser re-usada en el mismo proceso de enjuague.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran la conveniencia del uso del RCE para la limpieza “in-situ” de enjuagues generados por este tipo de industria, convirtiéndose así en una alternativa sustentable, desde el punto de vista ambiental y económico, para evitar este tipo de descargas.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el problema de la contaminación del agua se ha agudizado de manera alarmante, debido a la descarga de efluentes que se hace al drenaje municipal, de forma indiscriminada.

Una de las tantas formas de contaminación del agua, es por metales pesados, ya que en muchas ocasiones, la concentración de iones metálicos en los efluentes de descarga industrial sobrepasa lo estipulado por las normas. Un ejemplo de ello, es el que genera la industria de la galvanoplastia y el cromado de plásticos.

La importancia de la industria de la galvanoplastia y del cromado de plásticos poliméricos, es debido a su aplicación en la industria automotriz y de la decoración de muchos tipos de recipientes tales como los utilizados en los cosméticos [Kuzmik, 1984]. Sin embargo, este tipo de industrias generan un gran número de descargas contaminantes provenientes de sus enjuagues de proceso, con altas concentraciones de metales pesados, lo que agudiza la problemática actual de la contaminación ambiental. Además, los efluentes que producen las industrias del cromado de plásticos contienen una gran diversidad de metales disueltos, en grandes concentraciones, entre ellos figuran, el Cu, el Ni y el Cr, principalmente. Existen tratamientos fisicoquímicos de precipitación química con NaOH que permiten llevar a cabo la remoción de dichos metales de los enjuagues, pero en la gran mayoría de los casos, estos tratamientos no son eficientes, por lo que los metales contenidos en los efluentes se encuentran por encima de los límites permitidos por la norma ecológica vigente (NOM ECOL 002, 1996).

En este trabajo se muestra la conveniencia del uso de un electrodo de cilindro rotatorio (RCE, por sus siglas en inglés), para el tratamiento de los enjuagues generados por este tipo de industria. En particular los estudios fueron conducidos en un enjuague de cobrizado generado por una empresa que se dedica al cromado de plásticos, con el propósito de remover solamente el cobre contenido en este enjuague, como una primera aproximación al

tratamiento de este tipo de efluentes, sin que esto signifique que los otros enjuagues no sean importantes.

JUSTIFICACIÓN

Considerando que la industria de cromado de plásticos genera una gran cantidad de enjuagues que contienen metales pesados en solución, es necesario proponer una alternativa al tratamiento de este tipo de enjuagues. Por esta razón, en este trabajo se propone la aplicación de un RCE para remover los metales generados por este tipo de industria, para reutilizar esta agua, evitando así la descarga al drenaje municipal.

Para la aplicación del RCE al tratamiento de estos efluentes, es necesario obtener algunos parámetros de diseño como son: las condiciones hidrodinámicas, de potencial y/o densidad de corriente, la selección de los materiales del electrodo, así como también la caracterización de la transferencia de masa, que son necesarios para el diseño [Scott, 1995].

A continuación se describen los objetivos que permitirán aplicar el RCE al tratamiento de un enjuague de cobrizado generado por la industria de cromado de plásticos.

OBJETIVO GENERAL

Demostrar la viabilidad técnica y económica de la aplicación de un reactor con electrodo de cilindro rotatorio a la recuperación de Cu (II) contenido en un enjuague de cobrizado, generado por una industria de cromado de plásticos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Determinar las condiciones de potencial y corriente a emplear en un RCE a escala de laboratorio para la recuperación de cobre metálico, tomando como reacción modelo el sistema Cu (II)/Cu (0) en ácido sulfúrico, con el propósito de establecer

los dominios de potencial donde el proceso catódico se encuentra limitado por transferencia de masa.

- ✓ Caracterizar la transferencia de masa de un RCE en escala de laboratorio, tomando como reacción modelo el sistema Cu(II)/Cu(0) en medio ácido y observar la influencia del área anódica.
- ✓ Aplicar el RCE para la remoción de cobre contenido en un enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de plásticos a escala de laboratorio.
- ✓ Análisis de viabilidad técnica y económica del tratamiento electroquímico propuesto.

Capítulo 1.

ANTECEDENTES

1.1.- Generalidades y problemática sobre la industria de cromado en México.

Los procesos de cromado de plásticos, tienen aplicación en el recubrimiento de muchos materiales poliméricos, tales como el polipropileno, la resina acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, por sus siglas en inglés), entre otros [Kuzmik, 1984]. Los procesos de cromado que se llevan a cabo en este tipo de industria involucran diferentes etapas de proceso, como son: (i) el pre-acondicionamiento de las superficies, a través de un decapado en presencia de ácidos; (ii) un depósito metálico, electrolítico o electroless, sobre la superficie preacondicionada; y (iii) el cromado final. Entre cada una de las etapas antes mencionadas, las piezas de plástico se deben someter a un enjuague en el cual se elimina el exceso de metales que no se hayan depositado en las piezas plásticas, como pueden ser cobre, níquel, cromo etc. (Ver. Figura 1.1).

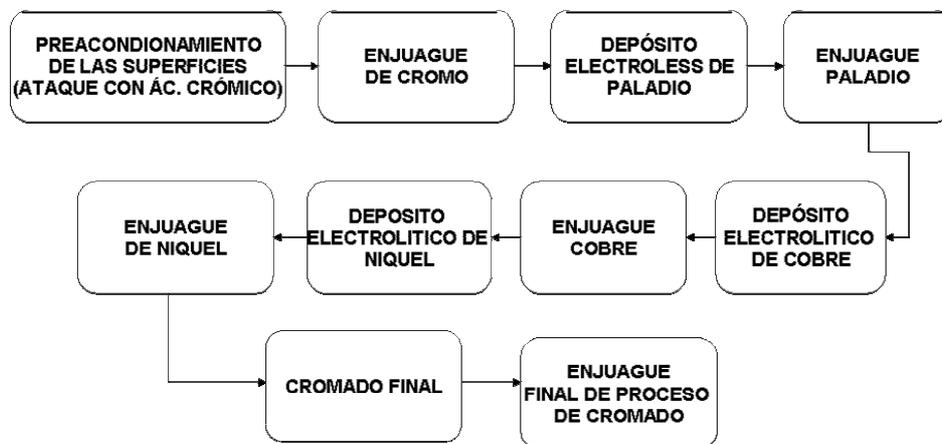


Figura 1.1.- Proceso tradicional de cromado.

Para tratar dichos enjuagues, la industria de cromado ha utilizado el método de precipitación química, que se muestra de manera general en la Figura 1.2. Este tratamiento consiste en reducir el Cr (VI) a Cr (III) con bisulfito de sodio, posteriormente se mezclan los efluentes de níquel y cobre; finalmente, los metales disueltos contenidos en esta mezcla son precipitados mediante la adición de hidróxido de sodio. Los lodos derivados de este

procedimiento pueden alcanzar una producción en el orden de las decenas de Ton mes⁻¹. A pesar de este tratamiento, la concentración de los efluentes se encuentra por encima de los límites permitidos por la norma (NOM ECOL 002, 1996), debido a que en ocasiones, los límites de solubilidad de los metales, se encuentran por encima de los límites de concentración permitidos por la norma antes mencionada.

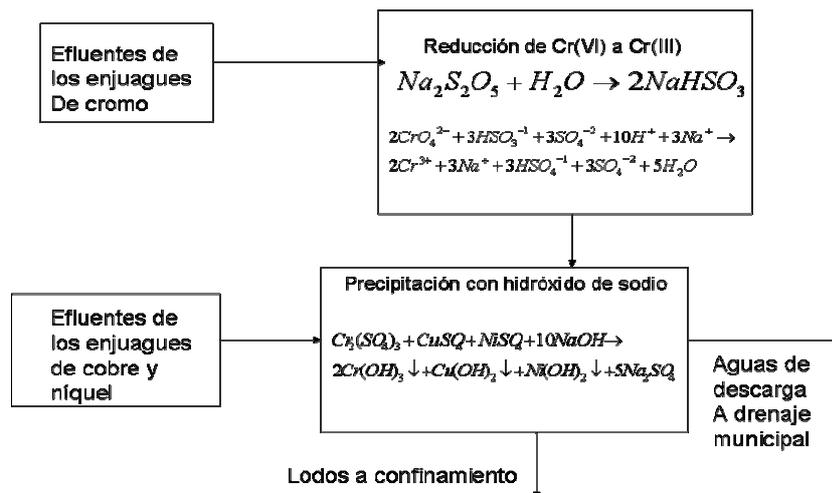


Figura 1.2- Proceso físico-químico empleado por la industria del cromado de plásticos para tratar las aguas provenientes de los enjuagues de los procesos de cromado de plásticos.

1.2.-Propuesta tecnológica para la remoción de metales pesados mediante el uso de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio.

En las últimas dos décadas la tecnologías electroquímicas han demostrado su conveniencia en el procesamiento de este tipo de efluentes, permitiendo remociones de metales desde 100 000 hasta 0.01 mg L⁻¹. La principal ventaja de estas tecnologías, es que permiten recuperar al metal en su estado más valioso, en forma metálica, y que además, no generan productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados [Walsh, 2001].

Más recientemente, se han propuesto tecnologías electroquímicas que permiten recuperar la mayoría de los metales disueltos contenidos en este tipo de enjuagues, permitiendo la reutilización del agua empleada para estos procesos de enjuague, esto representa un ahorro

y preservación de este líquido vital. Dichas tecnologías se clasifican por la geometría de sus electrodos y por la capacidad para remover intervalos específicos de concentración de iones metálicos. En la Tabla 1.1 se clasifican estas tecnologías.

Tabla 1.1. Intervalos óptimos de recuperación del metal con diferente diseño de celda [Pletcher and Walsh, 1995].

diseño de la celda	Recuperación del metal (ppm)
con electrodo plano	100 000 - 100
con cilindro rotatorio	10 000 - 10
con electrodos tridimensionales	1000 - 0.01

Atendiendo a los efluentes generados por la industria de la galvanoplastia en general, se ha decidido emplear un reactor electroquímico, con cilindro rotatorio, debido a que este permite reducir la concentración del ión metálico hasta una concentración donde es posible reutilizar esta agua; además de que los problemas por distribución de corriente y potencial, son menores en comparación de las otras dos geometrías [Walsh, 2001; Pletcher and Walsh, 1995, Nava et al., 2006].

1.3.- Reactor RCE.

Como es sabido, el reactor RCE es uno de los más utilizados para la electrodeposición de metales, debido a todas las ventajas que ofrece. Una de ellas es que favorece la transferencia de masa en el proceso y de esta manera favorece también el desempeño global de la reacción en la recuperación de metales. [Low, et.al 2005]. En la Figura 1.3, se muestra un esquema típico de un reactor RCE.

Cabe señalar que con las condiciones adecuadas de operación, el RCE permite recuperar a los diferentes metales en forma de polvo, con alto grado de pureza, los cuales son removidos fácilmente, permitiendo el modo de operación continua de este dispositivo.

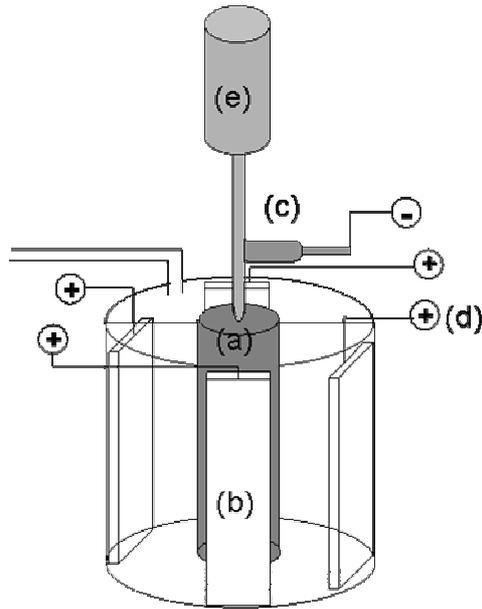
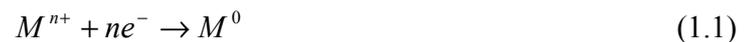


Figura 1.3. Esquema de un RCE típico, utilizado en estudios experimentales. (a) RCE, (b) Contraelectrodo, (c) Colector de corriente catódico, (d) Colector de corriente anódico y (e) motor para inducir la rotación del RCE.

1.3.1.- Mecanismo general de depósito de metales

Durante los procesos que involucran reacciones electroquímicas de depósito de metales de la forma:



se presenta un mecanismo que puede incluir 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo. El mecanismo de electrodeposición, se muestra de manera general en la Figura 1.4, e incluye los siguientes pasos[Miranda, 1999]: 1.- Transferencia de masa del ión metálico, del medio electrolítico a la interfase del electrodo, 2.- Transferencia de carga en la interfase Electrodo/Solución, 3.-Adsorción del metal en la superficie del electrodo (formación de adatomos), 4.- Formación de pequeños grupos de átomos (clusters), que inician la formación de los primeros cristales, 5.-Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase.

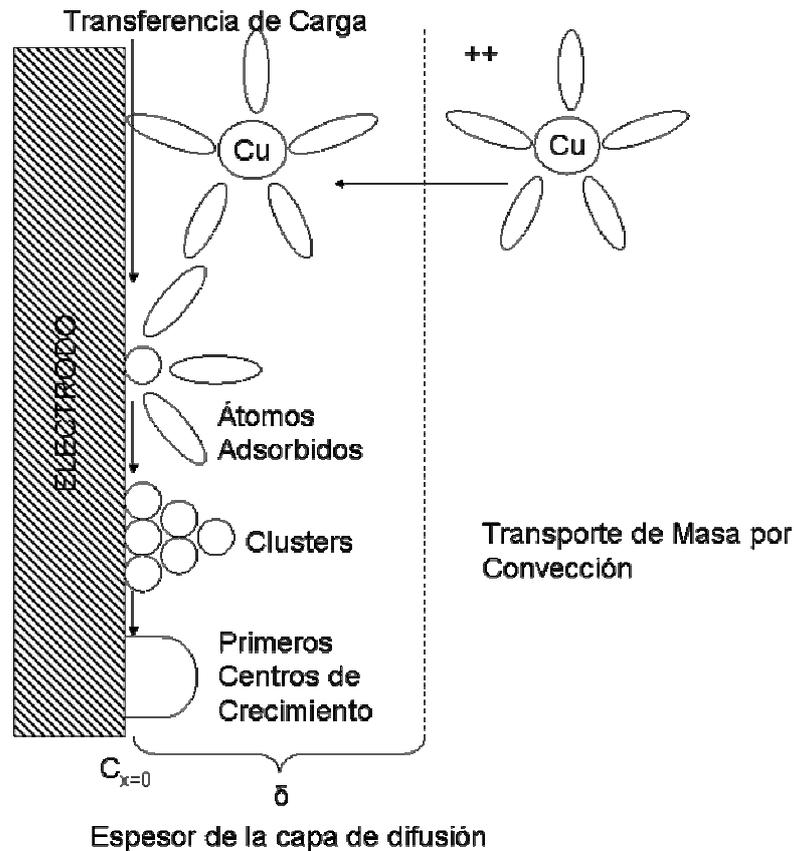


Figura 1.4.- Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

Como se puede observar en la Figura 1.4, las reacciones de deposición de metales, presentan fenómenos de transporte, asociados con la transferencia de masa del bulto al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase. De esta manera, en este tipo de procesos se pueden presentar dos casos generales, donde el proceso global se encuentre limitado por la transferencia de carga o la transferencia de masa. En el segundo caso, que es el de interés en este trabajo, si se seleccionan las densidades de corriente adecuadas, así como la velocidad angular en el electrodo rotatorio, es posible la formación de dendritas metálicas, que además, de provocar que se presenten velocidades globales de proceso muy rápidas [Low et al, 2005], permite la remoción continua de los depósitos desprendidos en el fondo del reactor, transformándose el proceso en continuo con la ventaja de procesar grandes volúmenes de efluente.

Para el diseño y aplicación de un RCE a la deposición de metales es necesario abordar los fenómenos de transporte en el RCE que están asociados a las condiciones de operación mencionadas anteriormente.

1.3.2.-Transferencia de Masa en el RCE

El electrodo de cilindro rotatorio, funciona en un régimen de convección forzada donde el electrodo en movimiento favorece la transferencia de masa del ión metálico a la superficie del electrodo.

La medición del transporte de masa en un RCE se cuantifica a través de la obtención del coeficiente de transferencia de masa (K_m). Este coeficiente se define de la siguiente forma, considerando un estado estacionario:

$$K_m = \frac{N}{c^\infty - c_{x=0}} \quad (1.2)$$

Donde N es el flux de masa, C^∞ es la concentración del bulto en la solución y $C_{x=0}$ es la concentración en la superficie del electrodo. Este sistema se representa en el esquema mostrado en la Figura 1.5.

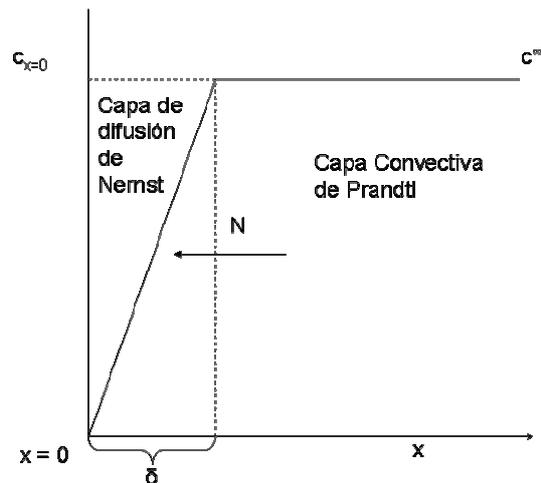


Figura 1.5. Flux de masa desde el seno de la disolución (Bulto), hasta la superficie del electrodo.

En la Figura 1.5, se observa que para la difusión-convección, existen 2 capas, la capa de difusión de Nernst, donde se presenta un gradiente de concentración, y la capa convectiva de Prandtl, donde se presenta transporte de masa, únicamente por convección.

El Flux de masa para el RCE en un sistema con presencia de electrolito soporte en exceso, puede obtenerse a partir de la ecuación de Nernst-Planck para la coordenada radial:

$$N = -D \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + u_r c \quad (1.3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión y u_r es el perfil de velocidad en el sistema electroquímico y r es la coordenada radial. De la ecuación 1.3 se puede observar que el flux de masa está afectado por dos componentes vectoriales, el término debido a la difusión en la interfase (capa de Nernst), y el término debido a la convección forzada en el bulto (capa de Prandtl) [Newman, 1973].

A continuación se analizarán los perfiles de velocidad que se presentan en el RCE y que se deben de obtener, para resolver la ecuación 1.3.

1.3.3. Transferencia de Cantidad de Movimiento en el RCE.

Cuando se incluye la rotación del RCE, los patrones de flujo producidos en el electrolito por rotación, son muy importantes, debido a que estos afectan el comportamiento del fluido dentro del RCE. Dicha rotación ayuda a tener una mezcla perfecta, además de que favorece el transporte de la especie electroactiva, a la superficie del electrodo. [Newman, 1973; Low, et al. 2005.].

En el RCE, se presentan dos patrones de flujo principalmente, que dependen de la velocidad angular del electrodo $w = \text{rad s}^{-1}$. A bajas velocidades angulares, se presenta un perfil de flujo laminar en la dirección radial del RCE (Figura 1.6 b) y que es descrito por la ecuación 1.4 [Gabe, 1974].

$$u_r = C \frac{Y^2}{(R_2 - R_1)^2} \quad (1.4)$$

Donde Y es una distancia entre el valor del radio del cátodo (R_1) y el valor del radio del recipiente del RCE (R_2) (Figura 1.6 a), y C es una constante obtenida de datos experimentales.

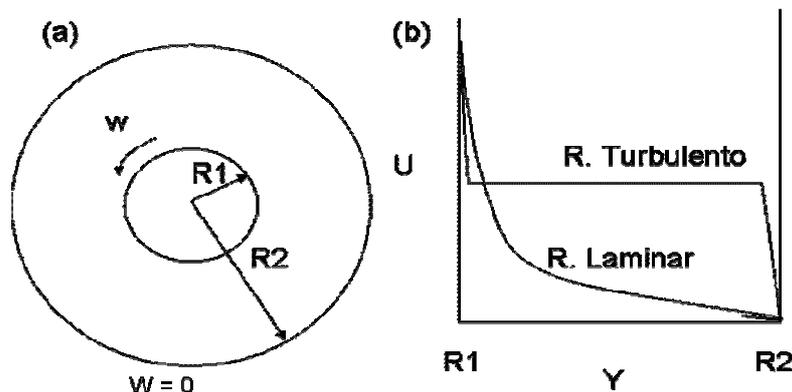


Figura 1.6. Perfiles de velocidad en un cilindro rotatorio. (a) Esquema de un RCE. (b) perfiles típicos de velocidad, en régimen laminar y en régimen turbulento.

Por otro lado, a velocidades angulares mayores, el régimen de flujo se hace más inestable, llegando así a ser régimen turbulento (Figura 1.6 b). Aquí los perfiles de velocidad son más complejos, debido a que el flujo tiene fluctuaciones aleatorias de velocidad y presión [Newman, 1973].

En 1974 Gabe reportó que el perfil de velocidad para un flujo turbulento está dado por:

$$\frac{u_r}{(\tau_0 / \rho)} = \zeta \log \left(\frac{Y}{R_2 - R_1} \right) \quad (1.5)$$

Donde ζ es una constante obtenida de los datos experimentales, ρ es la densidad del electrolito y τ_0 es el tensor de esfuerzos cortantes, evaluado en la superficie del electrodo rotatorio.

Entonces, si se sustituye los perfiles de velocidad (ec. 1.4 y 1.5) en la ecuación 1.3, la solución analítica, para obtener el flux de masa y el coeficiente de transferencia de masa, se vuelve muy complicada. Aunque existen muchas aproximaciones a las soluciones analíticas, en las situaciones prácticas se recomienda obtener una solución de este sistema mediante un análisis adimensional que se describe a continuación [Gabe, 1974].

1.3.4.-Caracterización de la transferencia de masa, a través de correlaciones adimensionales.

Una manera simplificada y sencilla de caracterizar la transferencia de masa es por la obtención de grupos adimensionales mediante la metodología de π Buckingham [Geankopolis, 1972]. Para obtener dichos grupos adimensionales, se establece que el coeficiente de transferencia de masa, está en función de las dimensiones del sistema, propiedades del electrolito, y velocidad de flujo, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$K_m = f(D, \nu, U, d) \quad (1.6)$$

Donde U es la velocidad periférica del electrolito y se define como ($U = \pi d w$) donde d es el diámetro del electrodo y ν es la viscosidad cinemática del electrolito.

Obteniendo esta funcionalidad mediante la metodología de π Buckingham se obtienen los siguientes grupos adimensionales [Gabe, et al, 1983]:

$$\frac{K_m d}{D} = a \left(\frac{Ud}{\nu} \right)^b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.356} \quad (1.7)$$

Estos grupos adimensionales, son también expresados de la siguiente manera:

$$Sh = a Re^b Sc^{0.356} \quad (1.8)$$

Donde el número de Sherwood (Sh) describe el transporte de masa debido a la convección forzada, El número de Reynolds (Re) describe la relación de las fuerzas de inercia respecto a las fuerzas viscosas y el número de Schmidt (Sc) describe las propiedades del electrolito.

La estimación de las constantes a y b es de forma experimental. D.R. Gabe y F.C. Walsh, propusieron en 1983 el valor del exponente que afecta al número de Schmidt, $Sc^{0.356}$.

Es importante mencionar que las dos constantes experimentales a y b están relacionadas con parámetros de diseño en la celda. La constante a se relaciona con la geometría, magnitud del electrodo y por lo tanto con la distribución de corriente [González-García, et al, 1998], mientras que b se relaciona con el régimen hidrodinámico del fluido.

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa se determina experimentalmente; para este propósito se utilizan generalmente dos métodos, por mediciones de corriente límite, o por seguimiento de reacción durante una electrólisis. La segunda metodología es la más utilizada para obtener los valores de K_m de forma experimental y es la que se describe a continuación.

1.3.4.1.- Obtención de K_m por seguimiento de cinéticas durante una electrólisis en batch.

Un reactor batch es aquel que opera con la adición de una carga de reactante, cuando el producto de interés en la reacción ha llegado a una conversión deseada, el reactor es entonces vaciado y limpiado, para después añadirle otro carga de reactante. Como consecuencia de esto, la concentración de la especie electroactiva y su conversión, son función del tiempo. La Figura 1.7 muestra un esquema general de este tipo de reactores.

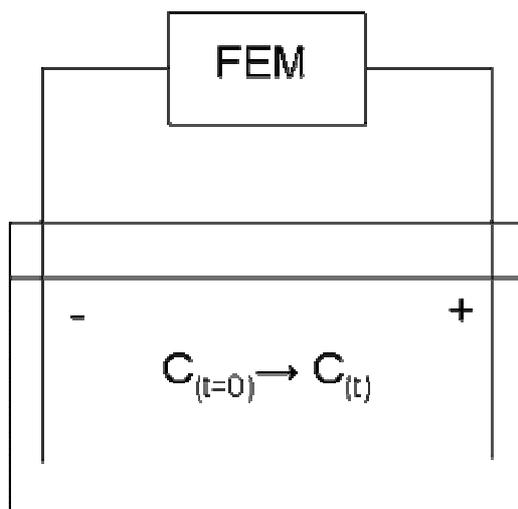


Figura 1.7.- Esquema general del modo de operación en batch de un RCE. La concentración cambia conforme pasa el tiempo.

La ecuación de diseño que describe este modo de operación, se obtiene a partir del balance de masa en este reactor, considerando una reacción aparente de primer orden, se tiene:

$$\frac{C_t}{C_{t=0}} = \text{Exp}^{(-K_m a t)} \quad (1.9)$$

Donde C_t es la concentración del ión metálico a un tiempo determinado de electrólisis, $C_{t=0}$ es la concentración inicial de dicha especie, a es el área específica de electrodo y se define como $a = A / V_r$; donde A es el área del electrodo y V_r es el volumen de solución.

Como se puede observar, el cambio de la concentración para un control por transferencia de masa en este modo de operación, es de manera exponencial.

Como se observa en la ecuación 1.9, ésta lleva a la determinación experimental del K_m , el cual tomará diferentes valores como función del Reynolds. De esta manera se obtiene la dependencia del K_m con el Reynolds, como se muestra en las ecuaciones 1.7 y 1.8.

Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo, se hace énfasis en la estrategia experimental desarrollada para llevar a cabo los objetivos que se plantearon anteriormente. Además, se describen los dispositivos, materiales y reactivos empleados para llevar a cabo dicho desarrollo.

El desarrollo experimental se realizó en 2 partes, la primera consistió en la realización de experimentos de microelectrólisis, con el propósito de seleccionar los intervalos de potencial donde la recuperación de cobre ocurre bajo un control por transferencia de masa.

En la segunda, se realizaron estudios de caracterización de transferencia de masa en un reactor RCE, empleando una solución modelo descrita en la Tabla 2.1. Posteriormente, se llevaron a cabo electrólisis en un enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de plásticos (ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Comparación de las composiciones en la solución modelo, y del enjuague de cobrizado proveniente de la industria de cromado de plásticos.

Solución	[Cu (II)] mg L-1	[Ni (II)] mg L-1	[Cr] mg L-1	[Fe (III)] mg L-1	pH	Cond. mS
Modelo	1200	0	0	0	0.12	63.9
Enjuague de cobrizado	866	33	5	1.5	1.86	10.04

La solución modelo fue seleccionada considerando los trabajos reportados en la literatura, que indican que esta composición ha sido muy exitosa para estudios de la transferencia de masa en los RCE [Nava, 2001; Walsh and Gabe, 1990; Gabe and Mankanjuola, 1987].

Como se puede observar, la concentración de Cu (II) en la solución modelo es mayor, que en el efluente problema. Por otro lado, el pH y la conductividad varían entre las dos soluciones, debido a que la concentraciones tanto de Cu(II) como de H₂SO₄ son mayores en la solución modelo. Estos resultados se comprobaron por duplicado.

2.1.-Estudios de microelectrólisis en una solución modelo de Cu(II) en ácido sulfúrico.

Con el propósito de obtener el dominio de potencial para que la recuperación de cobre en el RCE esté limitada por la transferencia de masa al electrodo, se llevó a cabo una curva de polarización de este proceso, mediante un estudio cronoamperométrico de corriente muestreada. En la Figura 2.1 a se muestra la perturbación en potencial del electrodo en esta técnica, en el inciso b se muestra la respuesta cronoamperométrica y en el inciso c muestra la curva I-E de corriente muestreada obtenida.

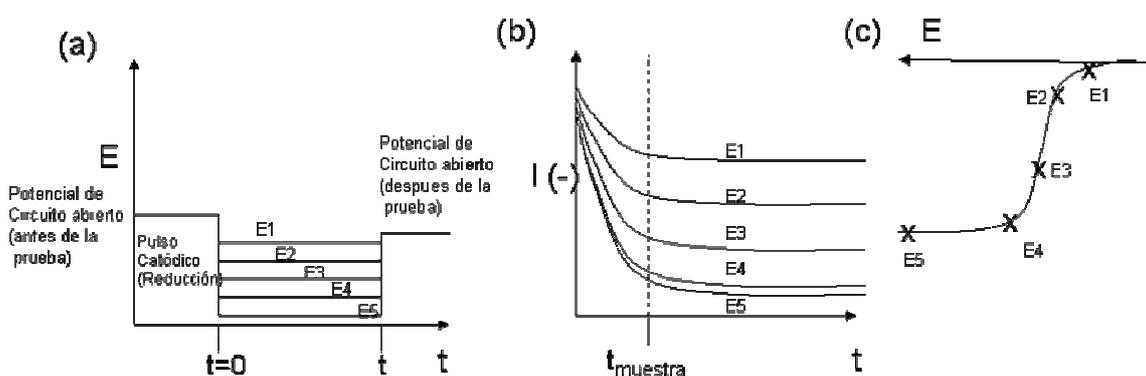


Figura 2.1. Esquematización de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada. a) Perturbación de potencial en el electrodo, b) Respuesta cronoamperométrica y c) Curva I-E.

Los estudios se llevaron a cabo sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) en la solución modelo de cobre. El RDE se describe más adelante en la sección 2.4.1. Las curvas se obtuvieron a diferentes velocidades angulares con el fin de observar el comportamiento de la meseta de corriente límite conforme aumenta la velocidad angular del electrodo rotatorio.

La construcción de las curvas de polarización, fue llevada a cabo en un intervalo de potencial aplicado $-1.0V \geq E \geq -0.2V$, para 5 diferentes velocidades angulares del electrodo comprendidas entre $10.4 \text{ s}^{-1} \leq \omega \leq 52 \text{ s}^{-1}$.

Entre cada prueba el RDE fue desvastado con una lija de carburo de silicio grado 600 y pulido a espejo con alúmina de un micrón y un paño. El electrodo fue enjuagado con varios lavados de agua desionizada y después llevado al ultrasonido con el propósito de eliminar los residuos de alúmina, y poder utilizarlo para la siguiente prueba.

Este estudio se llevó a cabo en una celda típica de 3 electrodos, que se describe en la sección 2.4.1.

2.2.- Estudios de macroelectrólisis

2.2.1.-Caracterización de la transferencia de masa en el RCE por electrólisis en una solución modelo de Cu(II) en ácido sulfúrico.

Para caracterizar la transferencia de masa en el RCE, se empleó la celda descrita en la sección 2.4.2, empleando como material del cilindro rotatorio acero inoxidable 316 y la solución modelo. La selección de este material fue debida a que en la bibliografía, dicho material ha mostrado su conveniencia para la electrodeposición de cobre [Stojak and Talbot, 2001; Nava, 2001].

Los estudios de electrólisis en el RCE, se llevaron a cabo en dos distintos dispositivos, con cuatro y con seis ánodos, respectivamente, con el propósito de analizar la influencia del área anódica sobre la transferencia de masa en el RCE.

Todas las electrólisis se llevaron a cabo a potencial constante (seleccionado de los estudios de microelectrólisis mencionados en la sección 2.1). Las pruebas se llevaron a cabo durante un periodo de 1 hora sobre la solución modelo.

Para la obtención de las curvas concentración-tiempo, se analizó el Cu(II) por absorción atómica, a diferentes tiempos de electrólisis.

Los experimentos se llevaron a cabo a cinco diferentes Re en un intervalo que comprende de $22682 \leq Re \leq 83168$, con el propósito de estudiar el efecto de la convección en la transferencia de masa

2.2.2.- Electrólisis aplicada a un enjuague de cobrizado de la industria de cromado de plásticos en el RCE.

Se realizaron electrólisis en el RCE, sobre el efluente de cobrizado, mostrado en la Tabla 2.1, con el propósito de remover el cobre contenido en este efluente. Las condiciones de densidad de corriente se seleccionaron a partir de los experimentos descritos en la sección 2.2.1.

2.2.3.-Caracterización del depósito de cobre, obtenido del tratamiento del enjuague de cobrizado proveniente de una industria de cromado de plásticos en el RCE.

Para caracterizar, el cobre metálico que se obtuvo de las electrólisis, para el tratamiento del enjuague de cromado, se realizó una caracterización por microscopia electrónica de barrido y dispersión de energía por rayos X (SEM-EDX, por sus siglas en inglés) del depósito obtenido en el RCE.

2.3.-Reactivos

Todos los reactivos y estándares empleados, fueron de grado reactivo, de la marca J.T. Baker™. El agua utilizada fue agua deionizada grado Milli Q™.

2.4.-Equipo y dispositivos

2.4.1-Equipo y dispositivos de microelectrólisis.

Para llevar a cabo las pruebas de microelectrólisis se utilizó una celda típica de 3 electrodos mostrada en la Figura 2.2. El electrodo de trabajo fue un RDE de acero inoxidable 316 que tiene un área de 0.705 cm^2 , y que se encuentra encapsulado en un tubo de teflón de 1.1 cm. de diámetro (Figura 2.2 a). El contraelectrodo fue una barra de grafito que se coloca en contacto con la solución en la celda (Figura 2.2 b). El electrodo de referencia que se utilizó fue un electrodo saturado de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), este se puso en contacto con las soluciones en la celda mediante un capilar de Luggin (Figura 2.2 c). Para hacer rotar el disco se empleó un controlador de velocidad CTV-101 “Radiometer analytical”TM (Figura 2.2 d). Este dispositivo se acopló a un potencióstato-galvanostato PARTM modelo 273 A, conectado mediante una interfase de adquisición GPIB a una computadora personal con la cual se obtuvieron los datos mediante el software Echem M270.

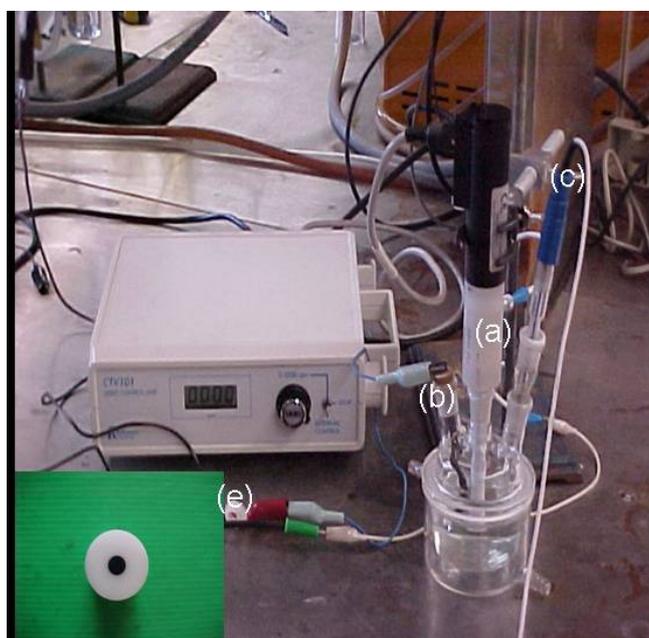


Figura 2.2-Celda típica de 3 Electroodos. (a) electrodo de disco rotatorio de acero, (b) contra electrodo de grafito (c) electrodo de referencia ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) (d) controlador de velocidad y (e) es un inset se muestra una vista transversal del RDE de acero inoxidable.

2.4.2.- Equipo y dispositivos de macroelectrólisis.

Para llevar a cabo estas pruebas se utilizó un reactor RCE a escala de laboratorio, que se muestra en la Figura 2.3, Con referencia a dicha Figura, el cilindro rotatorio (No. 1) es el electrodo de trabajo, éste se encuentra espaciado a cierta distancia de los ánodos (No. 2) adaptados a las paredes del recipiente del reactor (No. 6), que a su vez consiste en un vaso de vidrio Pyrex de 660 cm³. El alimentador de corriente del electrodo cilíndrico, fue una pastilla de cobre puro (No. 4), la cual fue adaptada a un resorte permitiendo el contacto entre el colector de corriente y el RCE. Para hacer rotar al cilindro, éste se adaptó a un motor de revolución variable CaframoTM (No. 3). Con respecto a la alimentación de los ánodos, esta se llevó a cabo por medio de un tornillo con tuerca en cada caso (No.5).

Las dimensiones del electrodo de cilindro rotatorio se muestran en la Tabla 2.2 y dentro de la Figura 2.4.

Para cada prueba de electrólisis se utilizó 350 cm³ de las soluciones mostradas en la Tabla 2.1

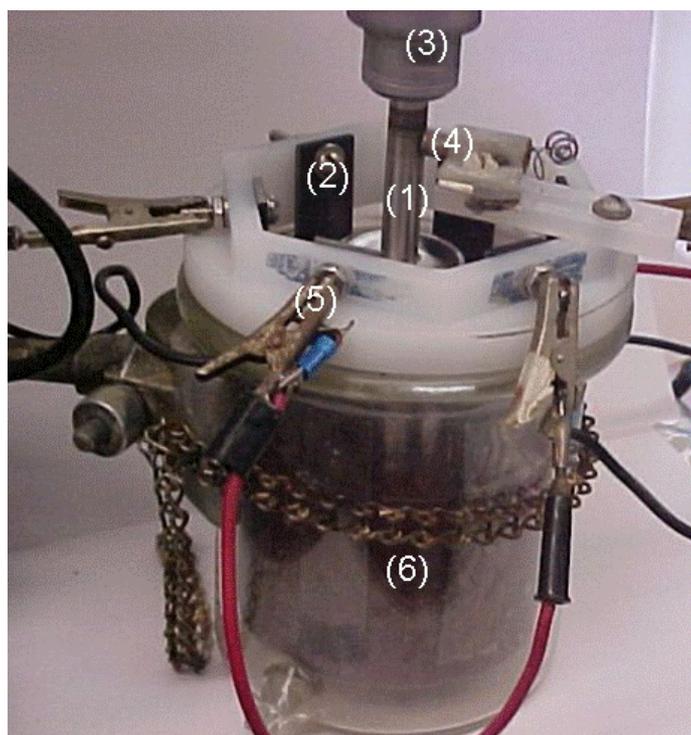


Figura 2.3 Esquema del RCE. 1.-electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable, 2.-contra electrodo DSA (ánodo dimensionalmente estable, por sus siglas en inglés), 3.-motor eléctrico del RCE, 4.-conector de pastilla de cobre, 5.-conectores de los contra electrodos, 6.-cuerpo del reactor.



Figura 2.4. Electrodo de cilindro rotatorio (RCE)

Por otro lado, para el caso del dispositivo anódico, se construyeron dos diseños diferentes, uno con cuatro electrodos y otro con seis. Los dispositivos se muestran en la Figura 2.5 (a) y (b).

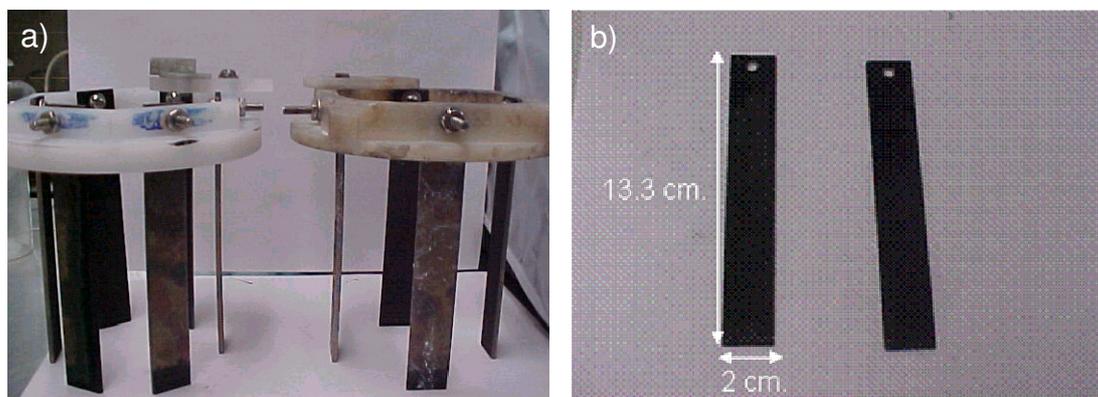


Figura 2.5. (a) Dispositivos con 4 y seis ánodos DSA, implementados en el reactor RCE mostrado en la Figura 2.3. b) dimensiones de los ánodos DSA.

Los ánodos son dimensionalmente estables de dióxido de rutenio soportados sobre titanio. Las dimensiones de los ánodos se muestran dentro de la Figura 2.5 b y además en la Tabla 2.2. Es importante mencionar que este tipo de electrodos tienen un área real que es mucho mayor que el área geométrica, debido a la rugosidad del electrodo y a la dispersión del catalizador RuO_2 en el mismo. Por otro lado, estos ánodos tienen un efecto de placas deflectoras dentro del reactor que favorece la transferencia de masa en el RCE.

Las electrólisis se llevaron a cabo con el potenciostato descrito en la sección 2.4.1 acoplado a un Booster, que a su vez se encuentra adaptado a una fuente de poder KepcoTM. Con este dispositivo se pueden obtener corrientes de hasta 10 Amperes con un potencial de acoplamiento de 20V.

Para el seguimiento del decaimiento de la concentración de Cu(II) en el RCE se tomaron muestras cada diez minutos, y éstas se analizaron por absorción atómica en un espectrofotómetro VarianTM modelo 220FS.

Para llevar a cabo los análisis de caracterización del depósito obtenido, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL™, mod. JSM – 5900LV, a este se encuentra acoplado un espectrómetro de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés) OXFORD™, mod. 7274. Los datos se obtuvieron mediante el uso del software ISIS.

Tabla 2.2- Dimensiones del reactor RCE a nivel laboratorio mostrado en la Figura 2.3.

Volumen de reacción. (V_r) (cm^3)	350
Diámetro del cilindro (\emptyset) (cm)	3,8
Longitud del cátodo efectiva (cm)	7
Área del cilindro (A_c) en contacto con la solución (cm^2)	80
Dimensiones de los Ánodos (cm) (largo y ancho en contacto con la solución)	7 x 2
Distancia entre ánodo y cátodo (cm)	1,75
Área geométrica anódica en contacto con solución (A_a) (cuatro ánodos) (cm^2)	56
Área geométrica anódica en contacto con solución (A_a) (seis ánodos) (cm^2)	84
Área específica del cátodo (a_c) (cm^{-1}) $a_c = \frac{A_c}{V_r}$	0.23
Área específica del ánodo (a_a) p/ cuatro ánodos (cm^{-1}) $a_a = \frac{A_a}{V_r}$	0.16
Área específica del ánodo (a_a) p/ seis ánodos (cm^{-1}) $a_a = \frac{A_a}{V_r}$	0.24

Capítulo 3.

CARACTERIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA DEL RCE EMPLEANDO UNA SOLUCIÓN MODELO DE Cu(II) EN ÁCIDO SULFÚRICO.

En el presente capítulo se presentan los resultados de las pruebas de microelectrólisis llevadas a cabo en la solución modelo, para seleccionar el dominio de potencial donde el proceso Cu(II)/Cu(0) se encuentra limitado por la transferencia de masa. Posteriormente, se caracterizó la transferencia de masa en el RCE, por electrólisis, empleando los dispositivos de cuatro y seis ánodos con el propósito de mostrar el efecto del área anódica en la transferencia de masa. Los resultados obtenidos en este capítulo, permitirán obtener las condiciones hidrodinámicas y de densidad de corriente necesarias para la aplicación del RCE, al tratamiento de un enjuague de cobrizado generado por una empresa que se dedica al cromado de plásticos, que se presentará en el capítulo 4.

3.1.-Pruebas de microelectrólisis. Obtención de la curva de polarización para el proceso Cu(II)/Cu(0).

Para determinar los intervalos de potencial donde el proceso Cu(II)/Cu(0) se encuentra limitado por la transferencia de masa, se obtuvieron las curvas de polarización de corriente muestreada, mediante la técnica de cronoamperometría a diferentes pulsos catódicos comprendidos entre $-1.1V \leq E \leq -0.2V$ y velocidades angulares comprendidas entre $10.4s^{-1} \leq \omega \leq 50s^{-1}$ en el RDE. A partir de las curvas I-t, se construyó la curva de polarización, muestreando la corriente a un tiempo de 4.5 s. La Figura 3.1 muestra las curvas de polarización del proceso Cu(II)/Cu(0).

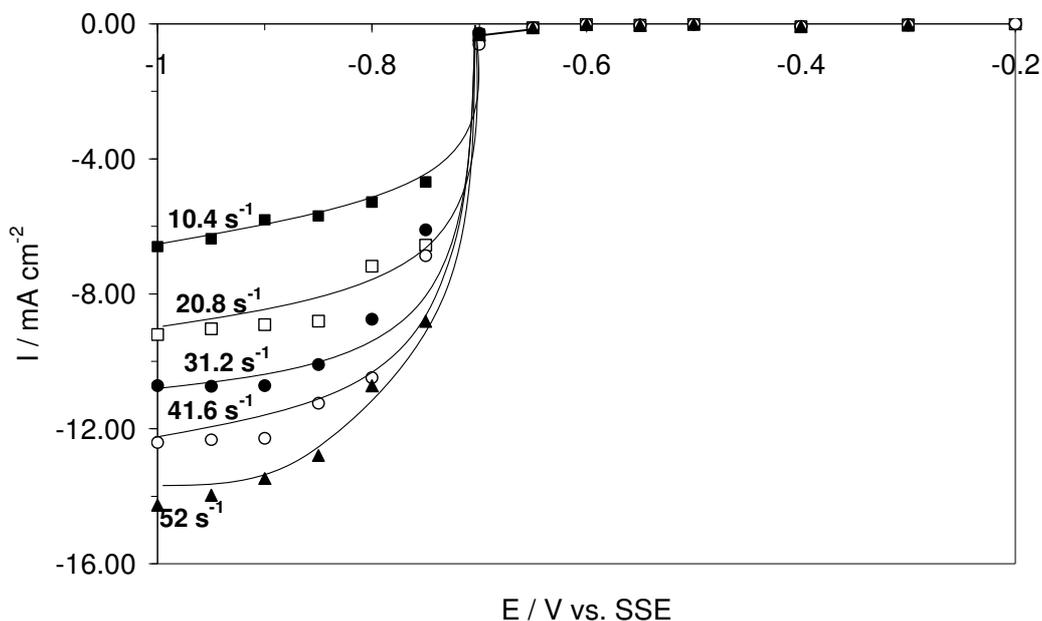


Figura 3.1. Curvas de corriente muestreada vs. Potencial para el depósito de iones Cu(II) en ácido sulfúrico. $[Cu(II)] = 1200 \text{ mg L}^{-1}$ en H_2SO_4 1M. El electrodo de trabajo fue un RDE de acero inoxidable 316 con un área de 0.0706 cm^2 . Las velocidades angulares son mostradas dentro de la Figura.

Como se observa en la Figura 3.1, en el intervalo desde $-0.65 \text{ V} \leq E \leq -0.2 \text{ V}$, las densidades de corriente fueron invariantes con la velocidad del RDE, además las densidades de corriente fueron insignificantes, característico de un proceso de electrocristalización. A $-0.7 \text{ V} \leq E \leq -0.65 \text{ V}$ se observa un ligero incremento en la corriente la cual permanece invariante con w , indicando que en este intervalo se tiene un control por transferencia de carga. En el intervalo $-0.85 \text{ V} \leq E \leq -0.7 \text{ V}$ se modifican las pendientes en función de la velocidad angular, indicando que se tiene un control mixto. Por otro lado, en el intervalo de $-1 \text{ V} \leq E \leq -0.85 \text{ V}$, se observa que las pendientes son menos pronunciadas que las obtenidas en el caso de la región de control mixto. Sin embargo, no se logra apreciar una meseta de corriente límite en su totalidad, debido a la formación de la fase metálica. Lo que llamó la atención es que conforme la velocidad angular del RDE va aumentando, la corriente asociada a estas pendientes incrementa en su valor absoluto (a $-1 \text{ V} \leq E \leq -0.85$). Esto último indica que se tiene un control por transferencia de masa. Por otro lado, a potenciales $E < -1 \text{ V}$ vs. SSE (no mostrados), la evolución de hidrógeno toma lugar.

Del análisis de la Figura 3.1, se seleccionó un intervalo de potencial entre $-1 \text{ V} < E < -0.85 \text{ V}$ donde el proceso Cu(II)/Cu(0) se encuentra limitado por transferencia de masa, para llevar a cabo los estudios de electrólisis en el RCE.

3.2.- Caracterización de la transferencia de masa en el RCE para el proceso Cu (II)/Cu(0) .

Una vez que se obtuvieron las condiciones de potencial de electrodo a aplicar en el reactor, por medio de las curvas de polarización mostradas en la sección anterior, se procedió a realizar las electrólisis en el RCE, aplicando un potencial constante $E_{\text{aplicado}} = -1 \text{ V vs. SSE}$, a diferentes Reynolds.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se construyeron dispositivos de cuatro y seis ánodos, por lo que se realizaron las pruebas en cada uno de los dispositivos, con el propósito de observar la influencia del área anódica en la transferencia de masa.

3.2.1.- Caracterización de la transferencia de masa del RCE para el proceso Cu(II)/Cu(0) . Dispositivo de 4 ánodos.

La Figura 3.2 muestra el decaimiento normalizado de la concentración de Cu (II) en el RCE con cuatro ánodos, para 5 diferentes Reynolds (mostrados dentro de la Figura).

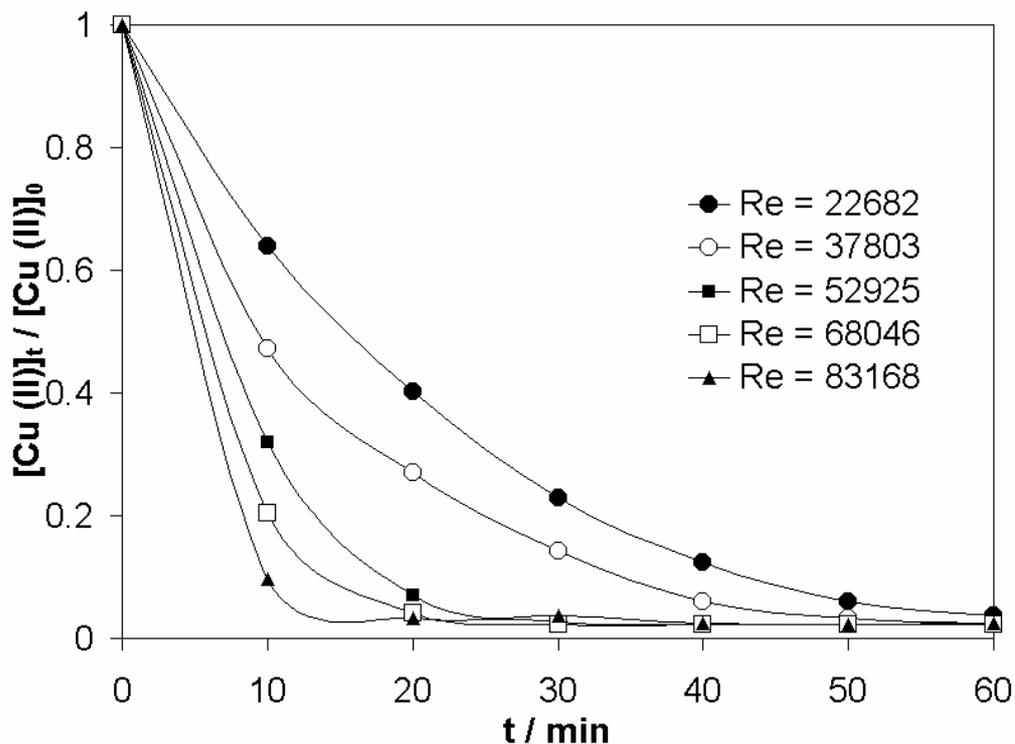


Figura 3.2.- Decaimiento de la concentración normalizada de Cu (II) en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds, mostrados dentro de la figura, para el RCE con cuatro ánodos. El área efectiva del electrodo cilíndrico fue $A_c = 80 \text{ cm}^2$, con un volumen de solución $V_r = 350 \text{ cm}^3$. El área específica del cátodo $a_c = 0.23 \text{ cm}^{-1}$. $E_{\text{aplicado}} = -1.0 \text{ V vs. SSE}$.

En la Figura 3.2 se observa que conforme se incrementa el número de Reynolds, el decaimiento de la concentración de Cu (II) en la solución tiende a disminuir en forma exponencial.

Cabe mencionar que el proceso de recuperación de cobre se lleva a cabo de una manera muy rápida a $Re > 37803$, donde se tiene una recuperación del 97 % en los primeros 20 min. El hecho de que el decaimiento de la concentración normalizada tenga una forma exponencial, pone en evidencia que el proceso Cu(II)/Cu(0) se encuentra limitado por la transferencia de masa.

En la Figura 3.3 se muestra el comportamiento semi-logarítmico del decaimiento de la concentración normalizada de la Figura 3.2.

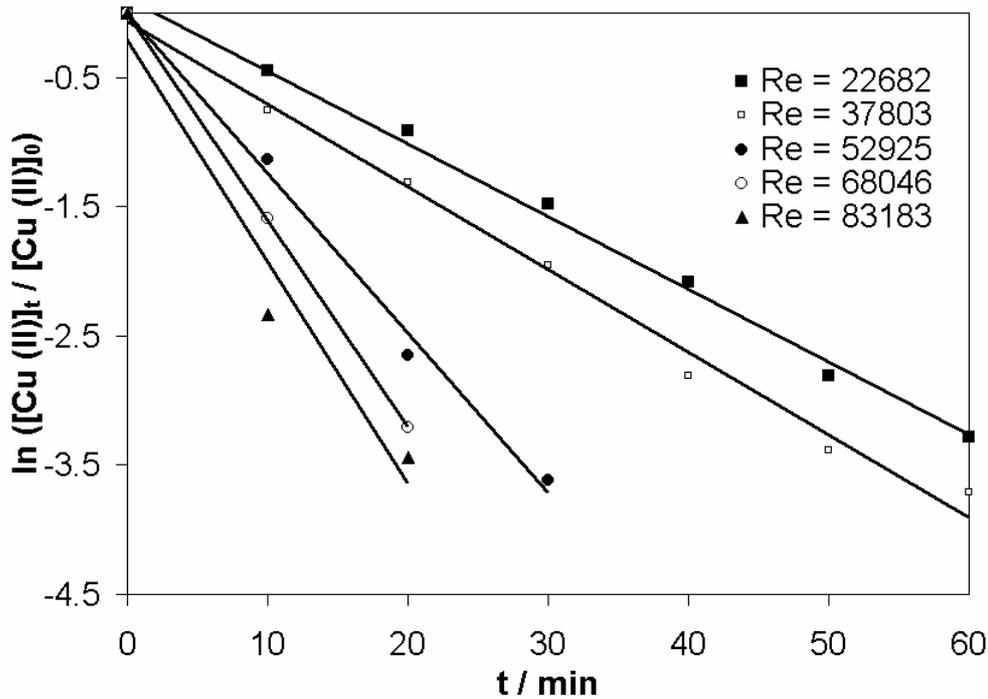


Figura 3.3. Decaimiento semi-logarítmico de la concentración normalizada como función del tiempo para el dispositivo de cuatro ánodos (similar a la mostrada en la Figura 3.2).

Del análisis de la Figura 3.3, se observa que conforme el número de Reynolds aumenta, el valor absoluto de las pendientes también aumenta, confirmando que el proceso catódico se encuentra limitado por la transferencia de masa, además de que está se ve favorecida por el aumento del Reynolds en el sistema. Esto último se debe a que el espesor de la capa de difusión disminuye como función del Reynolds, haciendo el proceso más rápido. Esto último puede verse por medio de la ecuación 3.1.

$$K_m = \frac{D}{\delta} = a \frac{D}{d} \text{Re}^b \text{Sc}^{0.356} \quad (3.1)$$

Por otro lado, mediante el análisis de la Figura 3.3 y el uso de la ecuación 2.9, se obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa en el RCE. La Figura 3.4 muestra los datos del coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds.

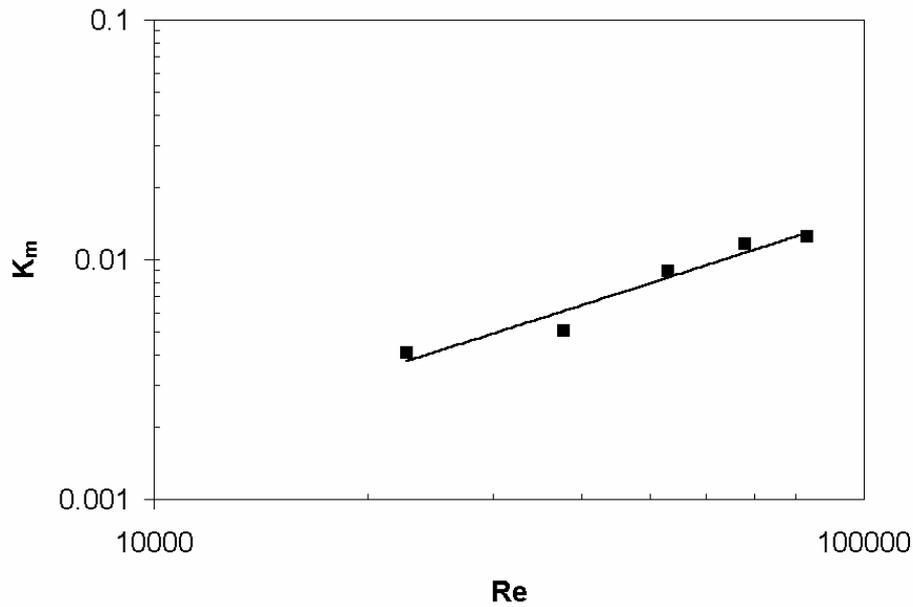


Figura 3.4. Coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds. Los datos fueron obtenidos de las electrólisis mostradas en la Figura 3.2.

A través del análisis de la Figura 3.4 se observa que el coeficiente de transferencia de masa K_m aumenta como función del Reynolds. Los valores de K_m obtenidos en este trabajo fueron del orden de $10^{-3} < K_m < 10^{-2}$, los cuales se encuentran en el mismo orden de magnitud que los reportados en otros trabajos [Genders, 2003, Nahlé et al., 1994, Gabe and Walsh, 1983].

La Figura 3.5 muestra la correlación logarítmica del número de Sherwood $\left(Sh = \frac{K_m d}{D} \right)$ vs. el número de Reynolds $\left(Re = \frac{Ud}{\nu} \right)$, además de la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.356}$. La correlación presenta un valor de $a = 0.0124$ y un valor de $b = 0.9497$. Esta correlación se discutirá a detalle más adelante. Las propiedades del electrolito que se tomaron en cuenta para dicho análisis se muestran en la Tabla 3.1

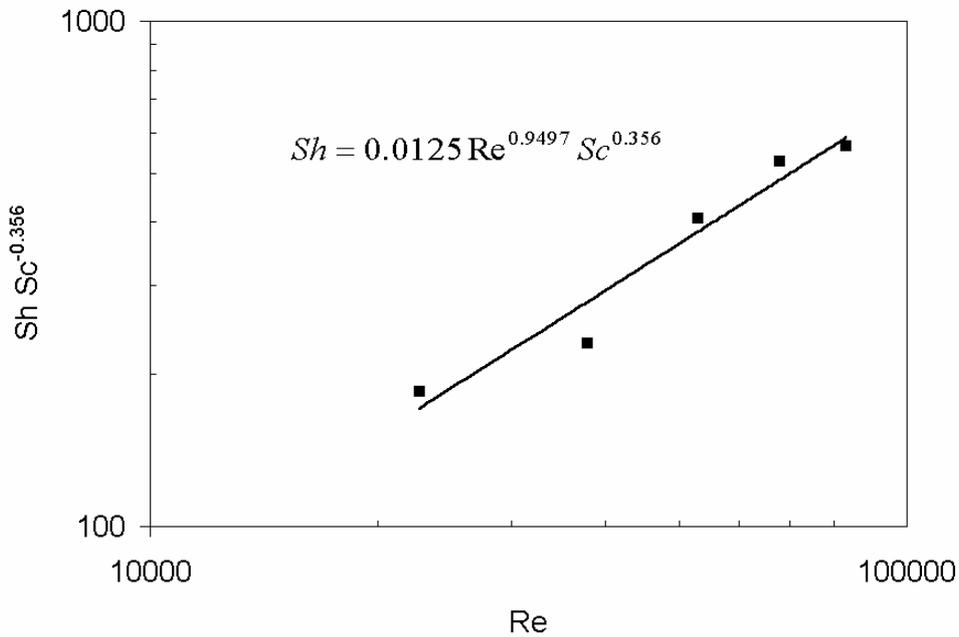


Figura 3.5. Correlación de la transferencia de masa en el RCE para el dispositivo con 4 ánodos.

Tabla 3.1 Propiedades de transporte del ión metálico en la solución modelo para el sistema Cu(II)/Cu(0), necesarios para la obtención de la correlación adimensional (ecuación 1.8)

Parámetro	Valor	Referencia
Coefficiente de Difusión, D	$5.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	[Nava, 1997]
Viscosidad Cinemática, ν	$0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	[Bird, 1986]

3.2.2.- Caracterización del transporte de masa, en el RCE para el proceso Cu(II)/Cu(0). Dispositivo de seis ánodos.

Para el caso del dispositivo con seis ánodos, se realizó el mismo tratamiento experimental, que para el caso del dispositivo con cuatro ánodos, con el fin de comprobar la influencia del área anódica en la caracterización de la transferencia de masa en el RCE.

La Figura 3.6 muestra las cinéticas obtenidas para el reactor RCE con seis ánodos implementados, para 5 electrólisis a diferentes Reynolds mostrados dentro de la figura.

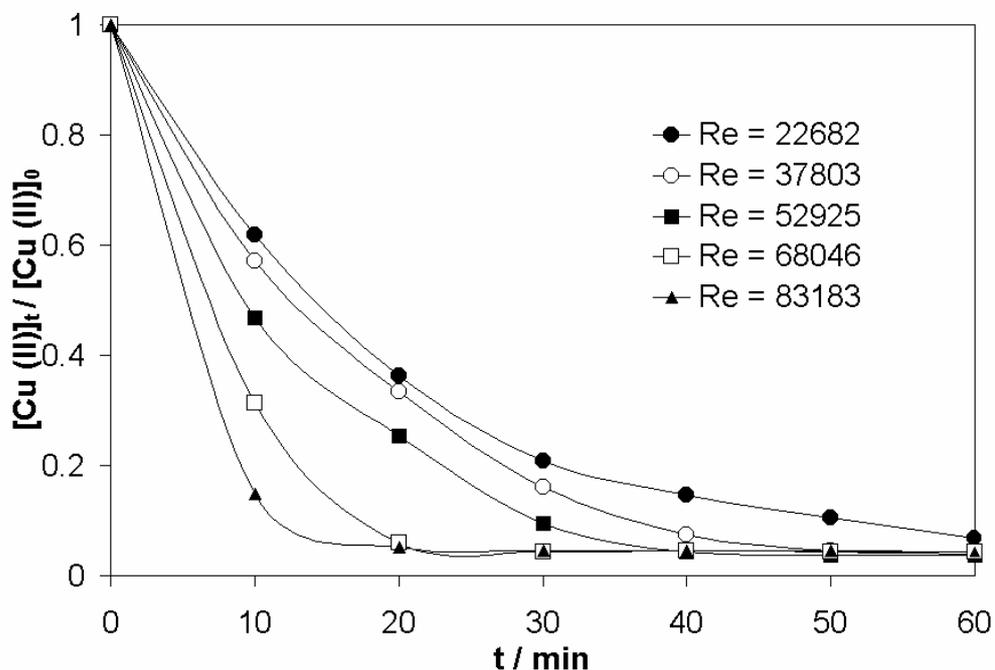


Figura 3.6. Decaimiento de la concentración normalizada de Cu (II) en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds, mostrados dentro de la figura, para el RCE con seis ánodos. El área efectiva del electrodo cilíndrico fue $A_c = 80 \text{ cm}^2$, con un volumen de solución $V_r = 350 \text{ cm}^3$. El área específica del cátodo $a_c = 0.23 \text{ cm}^{-1}$. $E_{\text{aplicado}} = -1.0 \text{ V vs. SSE}$.

Como se observa en la Figura 3.6, para el caso de este dispositivo de seis ánodos, el comportamiento es muy similar al obtenido en la Figura 3.2, sin embargo, las velocidades de recuperación de cobre, son ligeramente más lentas que para el caso del dispositivo con cuatro ánodos (Figura 3.2). Esta disminución en el decaimiento de la concentración normalizada puede estar asociada, con la modificación del régimen hidrodinámico, o bien a la distribución de corriente y potencial debida al aumento del número de ánodos.

En la Figura 3.7 se muestran los valores del coeficiente de transferencia en función del número de Reynolds para los dispositivos de cuatro y seis ánodos.

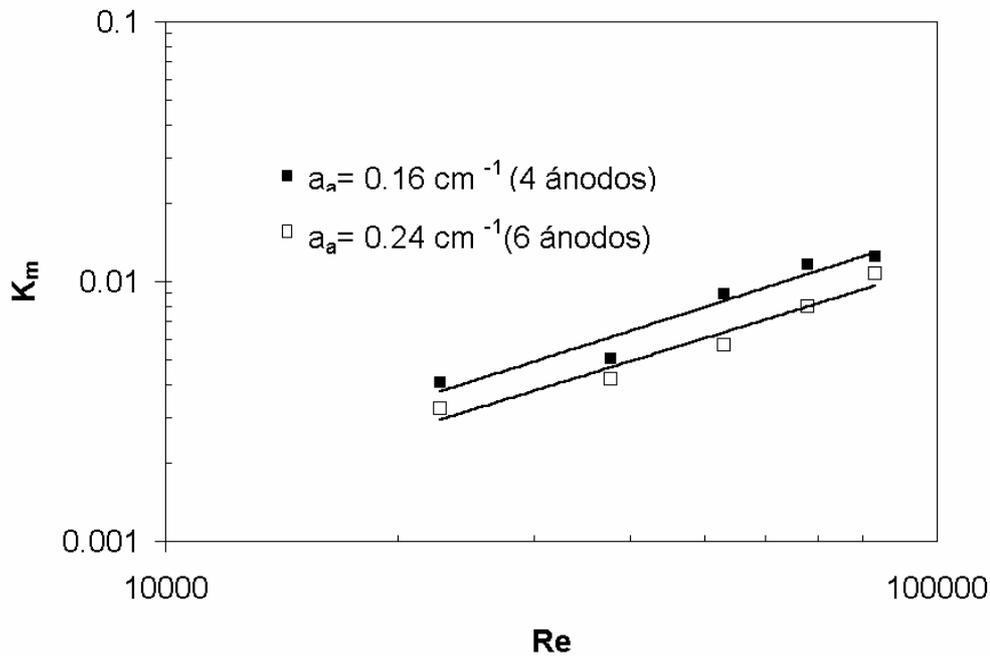


Figura 3.7. Variación del coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds para los dispositivos de cuatro y seis ánodos. Los datos fueron obtenidos de las electrólisis mostradas en las Figuras 3.2 y 3.6.

Del análisis de la Figura 3.7 se observa que para el dispositivo de cuatro ánodos se presentan valores de K_m mayores que para el dispositivo de seis ánodos. Este hecho pone en evidencia que el dispositivo con cuatro ánodos favorece más la transferencia de masa, respecto al de seis ánodos.

En la Figura 3.8 se muestra la correlación de la transferencia de masa en el RCE para los dispositivos de cuatro y seis ánodos.

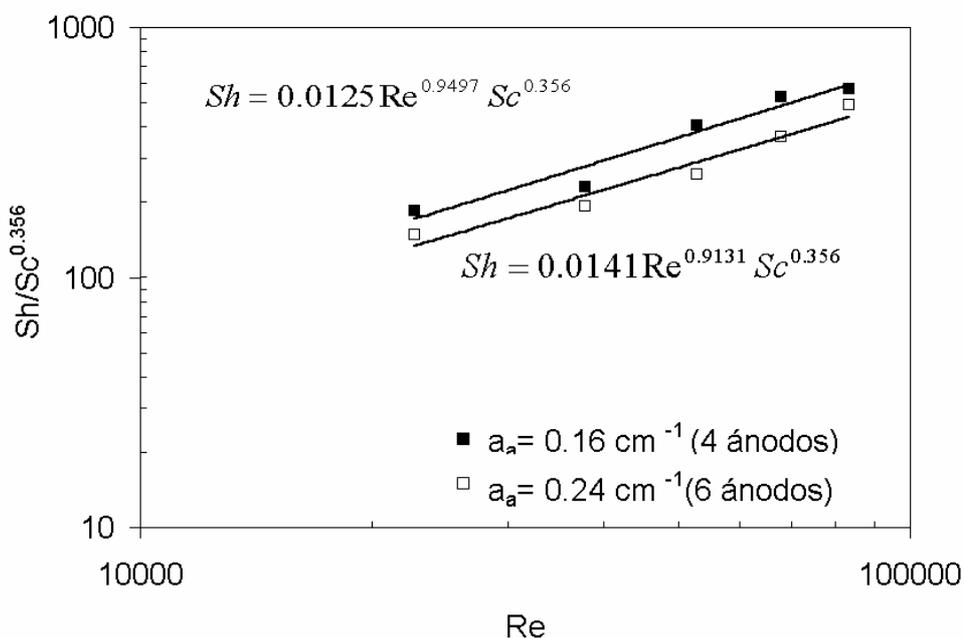


Figura 3.8 Correlación de la transferencia de masa en el RCE para los dispositivos de cuatro y seis ánodos.

Del análisis de la Figura 3.8 se observa que la transferencia de masa se ve favorecida en el dispositivo de cuatro ánodos respecto al de seis. Esto se confirma mediante el valor de las constantes y exponentes obtenidos experimentalmente para ambos casos. En el dispositivo de cuatro ánodos, se obtuvieron valores de $a = 0.0125$ y $b = 0.9497$, mientras que para el de seis ánodos se obtuvieron valores de $a = 0.0141$ y $b = 0.9131$.

Para el caso de la constante a , asociada a la geometría del reactor, el cambio de este valor entre las dos correlaciones es poco apreciable. Comparando ambos valores de a con el reportado en la literatura [González-García, et al, 1998] ($a = 0.079$), obtenido en un RCE con un contraelectrodo concéntrico, se pone en evidencia que el valor de a es función del área anódica.

Para el caso de la constante b asociada al régimen hidrodinámico, la variación que se da entre las dos correlaciones es mínima (0.9497 y 0.9131, para cuatro y seis ánodos, respectivamente). Estos valores son mayores que el reportado en la literatura para cilindros

planos en un régimen turbulento ($b = 0.7$) [González-García, 1998; Gabe, 1974]. Por otro lado, el valor de $a > 0.9$, encontrado en este trabajo, es similar al reportado por Low ($a = 0.92$) [Low, et.al., 2005]. El valor de $a > 0.9$ es característico de depósitos metálicos dendríticos, que generan microturbulencias en la interfase del RCE. La formación de este tipo de depósitos permite rápidas cinéticas de reacción.

Con el propósito de comparar el desempeño de las electrólisis llevadas a cabo en los 2 dispositivos anódicos (4 y 6 electrodos), se llevo a cabo un análisis de la eficiencia de corriente, que es un indicador de la cantidad de corriente consumida por el deposito. En la Figura 3.9 muestra las eficiencias de corriente obtenidas de las electrólisis, para ambos dispositivos. Estas se calcularon con la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{zF\Delta CV_r}{Q_t} \quad (3.2)$$

Donde: z es el número de electrones que se transfieren en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday igual a $96480 \text{ Coulombs mol}^{-1}$, $\Delta C = (C_{t=0} - C_t)$ en mol cm^{-3} , y Q_t es la carga total empleada en la electrólisis.

Las eficiencias de corriente mostradas en la Figura 3.9 se obtuvieron tomando en cuenta una recuperación del 50 % de cobre, con el propósito de evaluar la eficiencia de corriente del proceso, que sirve como indicador de la distribución de corriente y potencial en el RCE, que serán útiles para la discusión de los valores de a obtenidos en las correlaciones mostradas en la Figura 3.8.

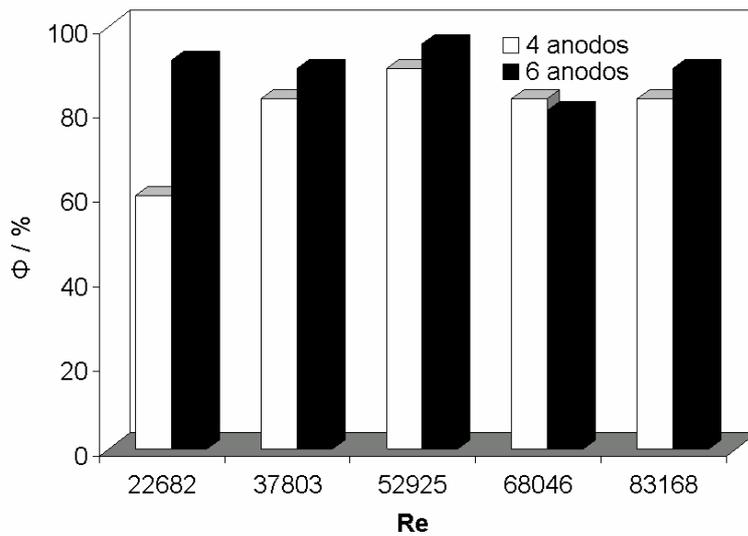


Figura 3.9. Eficiencias de corriente para las electrólisis mostradas en las Figuras 3.2 y 3.6, considerando un 50 % de recuperación de Cu(0).

De la Figura 3.9 se observa que en general las eficiencias de corriente son mayores para el caso del dispositivo con seis ánodos, respecto al de cuatro ánodos. Este hecho indica que la distribución de corriente y potencial se favorece como función del área anódica, lo cual se muestra en los valores de a obtenidos en las correlaciones mostradas en la Figura 3.8, y los cuales están de acuerdo con lo informado en la bibliografía [González García, et al., 1998]

En base a lo antes discutido, el dispositivo de seis ánodos es el que presentó la eficiencia de corriente más satisfactoria, respecto al de cuatro ánodos. De esta manera el RCE con el dispositivo anódico de seis electrodos será aplicado al tratamiento del enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de plásticos, y que se muestra en el siguiente capítulo.

Capítulo 4.

APLICACIÓN DEL RCE AL TRATAMIENTO DE UN ENJUAGUE DE COBRIZADO GENERADO POR UNA INDUSTRIA DE CROMADO DE PLÁSTICOS.

En este capítulo se muestra la aplicación del RCE al tratamiento de un enjuague de cobrizado, generado por una industria de cromado de plásticos, con el propósito de remover el Cu (II) y poner el agua con una calidad para que ésta pueda ser re-usada en éste mismo proceso de enjuague. Los experimentos de electrólisis fueron conducidos en el RCE con un dispositivo de seis ánodos. Estas electrólisis fueron llevadas a cabo a densidad de corriente constante en el RCE. Estas densidades de corriente fueron determinadas a partir de la correlación $Sh = 0.0141 Re^{0.9131} Sc^{0.356}$. Por otro lado, se realizó un análisis de los costos del proceso propuesto en este trabajo y estos se compararon con los costos de la tecnología de precipitación química tradicional empleada por esta industria.

4.1 Determinación de la densidad de corriente para la remoción de cobre contenido en un enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de plásticos.

Para obtener las densidades de corriente límite (J_{lim}) a aplicar en el RCE, se empleó la correlación adimensional:

$$Sh = 0.0141 Re^{0.9131} Sc^{0.356} \quad (4.1)$$

donde:

$$Sh = \frac{K_m d}{D} \quad (4.2)$$

mientras que:

$$K_m = \frac{I_{lim}}{nFAC^\infty} \quad (4.3)$$

Sustituyendo la ecuación 4.3 en la ecuación 4.2, y reorganizando en la ecuación 4.1 se obtiene:

$$J_{\text{lim}} = \frac{zFDC^{\infty}}{d} 0.01405 \text{Re}^{0.9131} \text{Sc}^{0.356} \quad (4.4)$$

Donde $J_{\text{lim}} = I_{\text{lim}}/A$, siendo I_{lim} la corriente límite. Como se puede apreciar en la ecuación (4.4), el valor de la corriente límite es función del Reynolds. Para estos estudios, se decidió trabajar a Reynolds de 22682, 52925 y 83183. La Tabla 4.1 muestra los valores de corriente límite determinadas, para cada Reynolds, que se aplicaron al RCE.

Tabla 4.1. Condiciones de corriente límite, para cada uno de los Reynolds, a emplear en las electrólisis del enjuague de cobrizado.

Re	$J_{\text{lim}} / \text{mA cm}^{-2}$
22682	-7.7
52925	-17
83183	-25

4.2. Remoción de Cu (II) contenido en el enjuague de cobrizado, mediante la aplicación del RCE.

La Figura 4.1, muestra el decaimiento normalizado de la concentración de Cu(II) como función del tiempo de electrólisis a los 3 diferentes Reynolds mostrados dentro de la Figura.

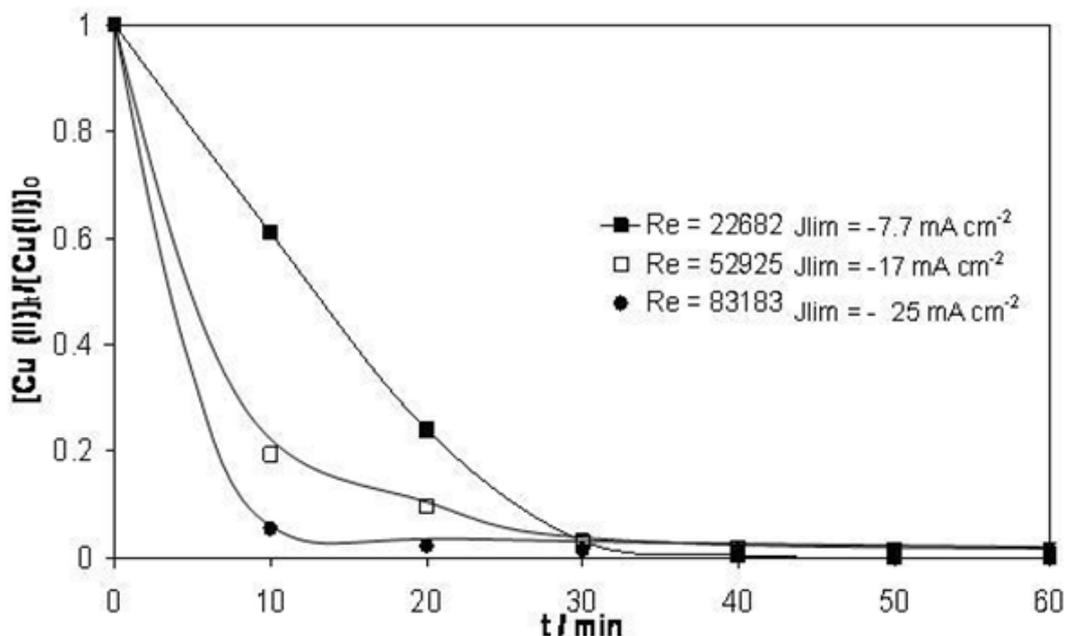


Figura 4.1. Decaimiento de la concentración normalizada de Cu (II) contenido en el enjuague de cobrizado en función del tiempo de electrólisis realizadas a diferentes Re y J_{lim} , mostrados dentro de la figura, para el RCE con seis ánodos. El área efectiva del electrodo cilíndrico fue $A_c = 80 \text{ cm}^2$, con un volumen de solución $V_r = 350 \text{ cm}^3$. El área específica $a_c = 0.23 \text{ cm}^{-1}$.

Del análisis de la Figura 4.1 se observa la dependencia exponencial de la cinética en función del Reynolds, indicando que el proceso se encuentra limitado por la transferencia de masa, como era de esperarse. Es importante mencionar que a Reynolds de 22682 y 52925, en 30 min, se llegó a una concentración de 13 mg L^{-1} , mientras que a $Re = 83183$ se llega a este valor en menos tiempo.

Por otro lado, se llevaron a cabo análisis de absorción atómica para determinar la cinética de los otros metales en la solución, durante las electrólisis mostradas en la Fig. 4.1, y estas permanecieron invariantes. En la Tabla 4.2 se muestran las condiciones iniciales y finales de concentración de Ni(II), Cu(II) y hierro contenidos en el enjuague, después de las electrólisis en el RCE.

Es importante mencionar que durante estas electrólisis, los depósitos se desprenden, lo cual representa una ventaja, ya que al precipitar estos en el fondo del reactor, el proceso puede

operar en forma continua. En la Figura 4.2 se muestran dichos depósitos precipitados en el fondo del RCE.



Figura 4.2. Depósitos desprendidos en el fondo del RCE

Por otro lado, se analizaron estos depósitos dendríticos por SEM-EDX. En la Figura 4.3 (a) se muestra la imagen de SEM del depósito dendrítico de cobre obtenido a un $Re = 52925$, mientras que la Figura 4.3 (b), muestra su respectivo espectro de EDX.

De la Figura 4.3 (a) se puede observar que el depósito obtenido en el RCE, es totalmente dendrítico, debido a la forma irregular que estos depósitos presentan. Por otro lado, a través del análisis de EDX, no se detectaron otros metales en el depósito.

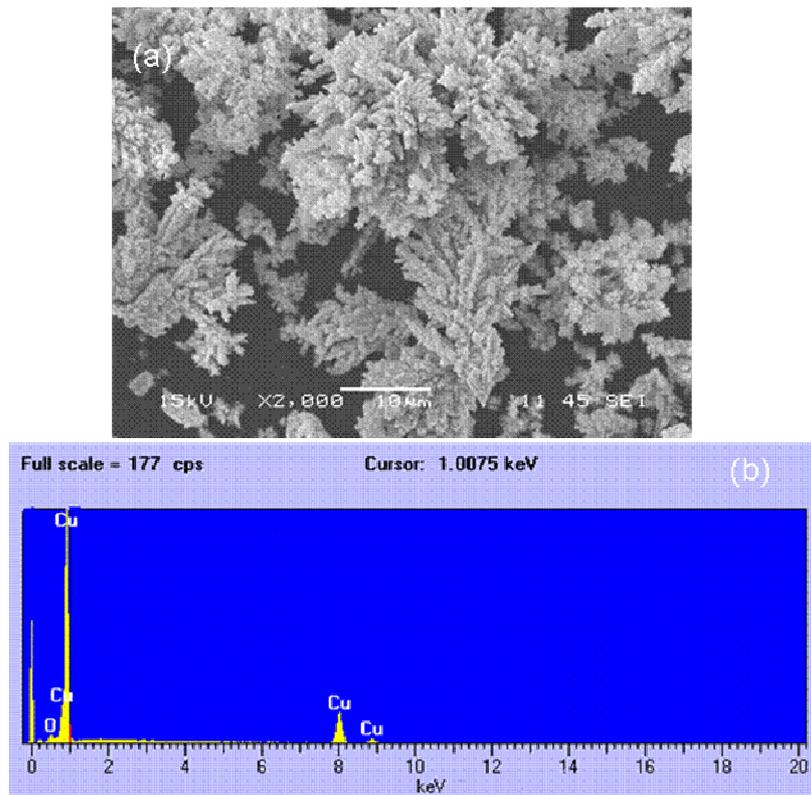


Figura 4.3. Caracterización SEM-EDX al depósito de cobre obtenido en el RCE, para la electrólisis a $Re = 52925$ con $J_{lim} = 17 \text{ mA cm}^{-2}$. (a) imagen de SEM obtenida en el depósito de cobre. (b) EDX de la muestra de la Figura 4.3 (a).

Tabla 4.2. Condiciones iniciales y finales para cada una de las electrólisis mostradas en la Figura 4.1.

Enjuague antes de la electrólisis		*[Cu (II)] / mg L ⁻¹	*[Ni (II)] / mg L ⁻¹	*[Cr] / mg L ⁻¹	*[Fe (III)] / mg L ⁻¹	pH	Cond. mS	
Re	$J_{lim}/\text{mA cm}^{-2}$	866	33	5	1,5	1,86	10,08	
	22682	-7.7	13	33	4	1.5	1.50	14.2
	52925	-17	13	36	7	1.5	1.52	15.4
	83183	-25	12	35	5	2	1.50	16.7

*Cuantificado por Absorción Atómica.

Se puede observar en la Tabla 4.2 que al final de la electrólisis, la concentración de los diferentes metales contenidos en el enjuague permaneció constante, esto pone en evidencia que el proceso es selectivo a cobre, lo cual concuerda con lo observado en el microanálisis realizado por SEM-EDX al depósito. Por otro lado el pH disminuye su valor ligeramente y

la conductividad se incrementa también ligeramente. Esta disminución del pH esta asociada a que durante la electrólisis, se generan protones en la reacción del contraelectrodo (ánodo) y estos a su vez, también incrementan la conductividad.

La remoción de Cu(II), después del tratamiento del enjuague por electrólisis en el RCE, permite el re-uso de esta agua en el mismo proceso de cobrizado, disminuyendo las descargas al drenaje y preservando la conservación de este líquido.

4.3. Análisis del desempeño de las electrólisis.

En la Figura 4.4 se muestran las eficiencias de corriente obtenidas para las tres electrólisis mostradas en la Figura 4.1. Del análisis de la Figura 4.4 se observa una eficiencia de corriente del 90 % para un 80 % de recuperación de cobre. Por otro lado, para una recuperación mayor al 80 % de Cu(II), las eficiencias de corriente disminuyen considerablemente. Este comportamiento esta asociado con la reducción del medio. Cabe señalar que la recuperación del 80 % de Cu(II) permite que esta agua sea reutilizada en el mismo proceso de enjuague. Por otro lado, si se requiere una limpieza mayor es necesario utilizar otro tipo de reactor en serie con electrodo tridimensional. Esto último estuvo fuera de los objetivos de este trabajo de tesis.

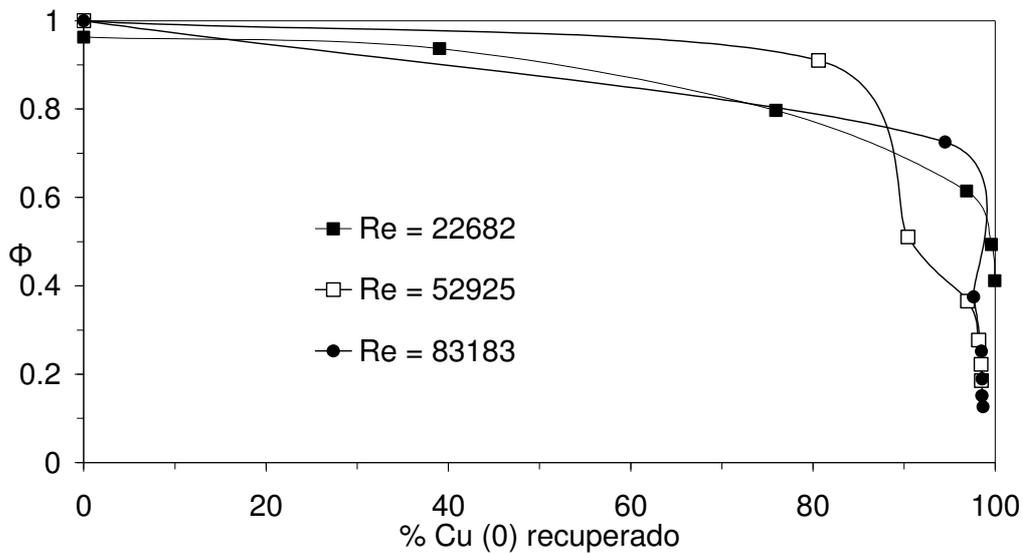


Figura 4.4. Eficiencias de corriente obtenidas de las electrólisis mostradas en la Figura 4.1.

Es importante observar que las eficiencias obtenidas en esta aplicación son superiores a las reportadas en la literatura [Genders, 2003; Gisau and Bisang, 2001], donde se reportan eficiencias inferiores a 0.7.

La Figura 4.5 muestra el consumo de energía de las electrólisis mostradas en la Figura 4.1, como función de la cantidad de cobre recuperado. En esta Figura se observa que hasta un 90 % de recuperación de cobre, el consumo de energía mantiene un valor relativamente bajo, $2 < E_{\text{consumo}} < 5 \text{ kWh m}^{-3}$, sin embargo, a $\% \text{ Cu}_{\text{recuperado}} > 90 \%$ este consumo incrementa su valor de forma abrupta. Este último comportamiento indica que el proceso puede aplicarse a la remoción de cobre hasta un 90% de recuperación. Es importante mencionar que con esta recuperación de cobre, el efluente puede ser reutilizado en el proceso de cobrizado.

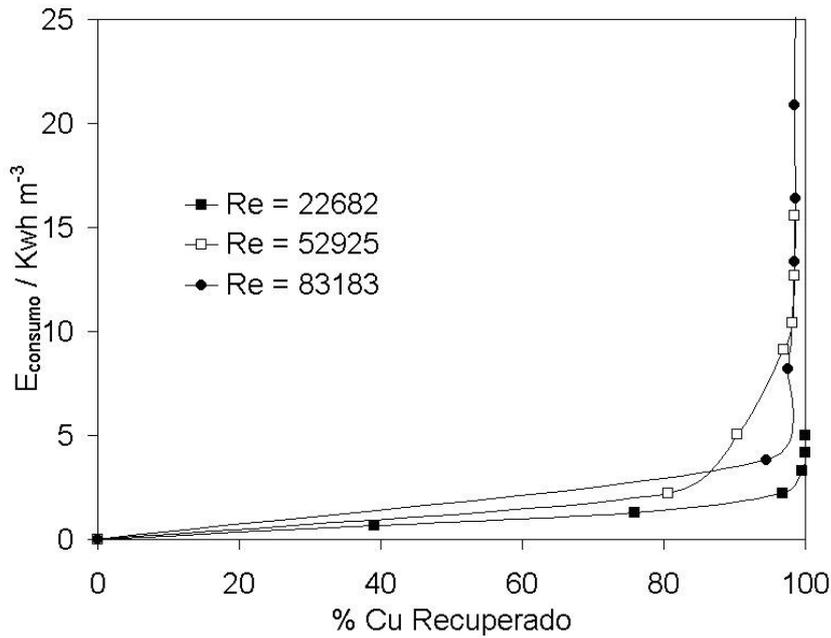


Figura 4.5. Consumo de energía en la electrólisis por metro cúbico de enjuague de cobrizado tratado en el RCE en función de la fracción recuperada de cobre, para los tres diferentes Re mostrados dentro de la Figura. Este análisis corresponde a las electrólisis mostradas en la Figura 4.1.

Los consumos de energía fueron calculados con la siguiente ecuación [Walsh, 1993]:

$$E_{consumo} = \frac{zFE_{cell}\Delta C(1 \times 10^6)}{\phi 3.6 \times 10^6} \quad (4.3)$$

Donde E_{cell} es el potencial de celda en volts, 1×10^6 y 3.6×10^6 son factores de conversión

En la Tabla 4.3 se muestran las eficiencias de corriente, las energías consumidas por electrólisis y los costos de la recuperación de cobre a partir del enjuague de cobrizado.

Tabla 4.3. Desempeño de las electrólisis del enjuague de cobrizado, realizadas en el RCE considerando una recuperación del 90%.

Re	$J_{lim} / \text{mA cm}^{-2}$	Φ (%)	$E_{cons} / \text{kWh m}^{-3}$	$\$ \text{m}^{-3}$
22682	-7.7	80	1.30	2.47
52925	-17	93	2.20	4.18
83168	-25	86	3.80	7.23

Del análisis de la Tabla 4.3 se observa que el consumo de energía por electrólisis se incrementa como función del Reynolds, encontrando que para un Reynolds de 22682, el consumo de energía es menor con respecto a los otros valores de Reynolds. De esta manera, el $Re = 22682$, con un valor de $J_{lim} = -7.7 \text{ mA cm}^{-2}$, resulta ser la condición óptima a aplicar en el RCE para la remoción de cobre contenido en el enjuague de cobrizado.

Como se puede observar en la Tabla 4.3 el costo por tratamiento de remoción de metales, por cada metro cúbico de solución, para un $Re = 22682$, es del orden de $2.47 \text{ \$ m}^{-3}$. En la siguiente sección se muestra un análisis de costos preeliminares, donde se compara el uso del RCE con el proceso de precipitación química tradicional.

4.4.- Análisis de costos preeliminares del tratamiento propuesto mediante la utilización de un RCE, y su comparación con la tecnología de precipitación química tradicional.

Para tener un panorama más amplio del impacto de la tecnología electroquímica propuesta, se realizó un estudio comparativo de costos de ambos procesos: el electroquímico, empleando el RCE, y el tradicional. La base de cálculo fue de $3000 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ de enjuague de cobrizado. Este último dato fue proporcionado por la industria que genera el enjuague de cobrizado. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.

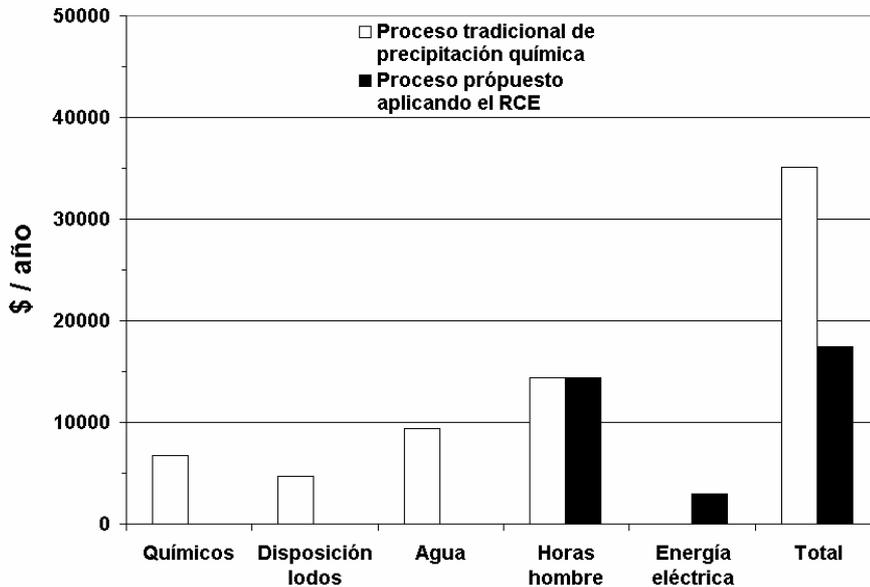


Figura 4.6 Comparativo de costos entre la tecnología propuesta y el proceso utilizado por una industria de cromado de plásticos. Los datos del proceso tradicional fueron proporcionados por la industria que genera el enjuague de cobrizado. La base de cálculo fue $3000 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ de enjuague de cobrizado.

Como se observa en la Figura 4.6, los costos por el uso de químicos y confinamiento de lodos, empleando el RCE, desaparecen debido a que este proceso no consume reactivos ni produce lodos. Por otro lado, se observa que con el uso del RCE, no es necesario el consumo de agua para el proceso, ya que dicho tratamiento electroquímico permite la reutilización de esta agua de enjuague en el proceso de cobrizado. Además, el costo por horas hombre se mantiene sin variación entre las dos tecnologías. En el rubro de consumo de energía eléctrica, los costos derivados de la aplicación del RCE son menores en un 60% en comparación con la adición de químicos, empleados en la tecnología tradicional.

De este análisis, se puede observar que el proceso aplicando el RCE puede ser viable desde el punto de vista económico, ya que con la tecnología electroquímica los costos globales de tratamiento pueden ser disminuidos hasta en un 50 %, con respecto a la tecnología tradicional. Un estudio económico más profundo revelaría que con la reventa de los valores metálicos, el proceso puede pagar la inversión inicial por sí mismo, lo cual es un valor agregado, sin embargo este estudio estuvo fuera de los objetivos de este trabajo, debido a que este análisis es determinado a través de la ingeniería de detalle.

4.5.- Análisis de impacto ambiental.

El proceso electroquímico propuesto en este trabajo, no genera ningún tipo de lodos o desechos sólidos que requieran confinamiento, esto se debe a que dicha tecnología no necesita de la adición de químicos para precipitar los metales en forma de hidróxidos, por el contrario genera la recuperación de cobre metálico (como producto con una calidad del 99%, como se comprobó con los análisis de EDX), haciendo que el cobre tenga un valor agregado de reventa. Por otro lado, con la calidad obtenida en las aguas de enjuague, después de su tratamiento en el RCE, se pueden evitar descargas al drenaje municipal, debido a que el agua tratada puede ser re-usada. Esto último demuestra que la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo, empleando el RCE, es una tecnología limpia, que puede conducir a procesos que no contaminan.

Con el tratamiento llevado a cabo en el enjuague de cobrizado, se encontró que el proceso de tratamiento aplicando el RCE es sustentable debido a que el cobre es recuperado en su forma más valiosa (forma metálica), mientras que el agua tratada puede ser re-usada en el mismo proceso.

CONCLUSIONES GENERALES.

En este trabajo se encontró que el proceso de recuperación de cobre se lleva a cabo de manera eficiente hasta un 90% de recuperación, con un 90 % de eficiencia de corriente en un reactor RCE con un dispositivo de 6 ánodos. Esta aplicación fue exitosa ya que permite la reutilización del agua en el mismo proceso de enjuague, empleando para dicho tratamiento un consumo de energía menor a 1.3 kW h m^{-3} con un costo de $2.45 \$ \text{ m}^{-3}$, que son costos inferiores a los del proceso químico tradicional, representando hasta un 50 % de ahorro total en la operación.

Se encontró la caracterización del transporte de masa en el RCE, empleando un electrolito modelo $[\text{Cu(II)}] = 1200 \text{ mg L}^{-1}$ en H_2SO_4 1 M, donde se encontró que el proceso de tipo catódico Cu(II)/Cu(0) se encuentra limitado por transferencia de masa en un intervalo de potencial $-1.0\text{V} \leq E \leq -0.85\text{V}$, y con esto se encontraron las siguientes correlaciones adimensionales para dispositivos de cuatro y seis ánodos, respectivamente: $Sh = 0.0125 \text{ Re}^{0.9497} \text{ Sc}^{0.356}$ y $Sh = 0.0141 \text{ Re}^{0.9131} \text{ Sc}^{0.356}$. Mediante el análisis de los valores experimentales obtenidos en estas correlaciones, se determinó que el dispositivo de seis ánodos, es el más adecuado para llevar a cabo el tratamiento del enjuague de cobrizado, ya que es el que presenta una mejor una mejor eficiencia de corriente y por lo tanto, una distribución de corriente y potencial más homogéneas con respecto al de cuatro ánodos.

Del RCE con el dispositivo de seis ánodos, se encontró que el valor de densidad de corriente óptima para llevar a cabo el proceso de tratamiento del enjuague de cobrizado es de -7.7 mA cm^{-2} a un Reynolds de 22682.

Los resultados mostrados en este trabajo evidencian que la aplicación del RCE para la remoción de metales pesados contenidos en enjuagues, puede ser técnica y económicamente viable, además de que este proceso preserva el medio ambiente ya que no generan ningún tipo de descarga, lo que hace que esta tecnología sea limpia.

TRABAJO A FUTURO.

Las ventajas que ofrecen las tecnologías electroquímicas para el tratamiento de remoción de metales pesados, ha motivado que se lleven a cabo estudios de aplicación a gran escala de este tipo de tecnologías. Para llevar a cabo la aplicación del RCE a nivel industrial, se requiere de un estudio de la ingeniería de detalle que defina los parámetros de diseño. El desarrollo de la ingeniería de detalle es un trabajo a futuro.

Por otro lado, en los procesos típicos de la industria de cromado de plásticos, se manejan otros metales además del cobre, en particular existen dos metales, el níquel y el paladio, que tienen un valor de reventa mas alto que el del cobre, por lo que otro punto del trabajo a futuro puede ser la aplicación del RCE a la remoción de dichos metales; sobre todo el paladio cuyo costo actual es de 200 000 000 \$ ton⁻¹, lo que en comparación con el costo del cobre (44 000 \$ ton⁻¹) y níquel (128 000 \$ ton⁻¹), es más atractivo.

Por otro lado, para llevar a cabo un tratamiento del cromo y del hierro, cuya toxicidad es alta en los seres humanos (y cuya recuperación catódica es muy compleja), es necesario desarrollar reactores de electrodiálisis, que permitan concentrar el hierro y cromo para su re-uso [Walsh, 2001]. El desarrollo de celdas de electrodiálisis también es un trabajo a futuro.

REFERENCIAS.

B. Bird, W. Stewart y E. Lightfoot, Fenómenos de Transporte, Reverte, México, 1993.

D. R. Gabe and F.C. Walsh. Journal of Applied Electrochemistry, 1983, 13, 3.

D. R. Gabe. Journal of Applied Electrochemistry, 1974, 4, 91.

C. J. Geankopolis 1972, Mass Transport Phenomena, Holt Rinehart and Winston, USA, 1972.

D. Genders and N. Weinberg. Electrochemistry for a Cleaner Environment. Electrosynthesis Company Inc., UK, 2003.

J. González- García, D.R. Gabe, G. Wilcox and F. Walsh. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28, 759.

J. Grau and J. Bisang. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 77, 465.

J. Kuzmik. Electroplating of Plastics. 1984.

C. T. Low, C. Ponce de León and F. C. Walsh. Journal of Australian Chemistry, 2005, 58, 246.

M. Miranda. Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de Electrocrystalización de Plata en Disoluciones Acuosas de Etilamina y Amoníaco. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1999.

A. Nahlé, G Reade and F. Walsh. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25, 450.

J. L. Nava, E. Sosa, C. Ponce de León and M. T. Oropeza. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 2695.

J. L. Nava. *Construcción y Caracterización de un Reactor Electroquímico con Electrodo de Cilindro Rotatorio para la Remoción de Metales*. Tesis de Licenciatura, Tecnológico de Ecatepec, 1997.

J. L. Nava, E. Sosa, G. Carreño, C. Ponce de León and M.T. Oropeza. *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 4210.

J. S. Newman. *Electrochemical Systems*. Prentice Hall. USA, 1973.

D. Pletcher and F. Walsh. *Industrial Electrochemistry*. 2nd Edition, Blackie Academia and Professional, UK, 1995.

M. Rodríguez. *Modelación, Simulación y Validación Experimental del proceso Electroquímico de Remoción de Cromo Hexavalente de Aguas Residuales, en un Sistema de Electroodos Rotatorios*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, 2003.

K. Scott. *Electrochemical Process Engineering*, 1995.

J. Stojak and J. Talbot. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31, 559.

F. C. Walsh. *Pure Applied Chemistry*, 2001, 73, 1819.

F. C. Walsh *A First Course in Electrochemical Engineering*. The Electrochemical Consultancy, UK, 1993.