



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CONDICIONES DE
OPERACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE CILINDRO
ROTATORIO (RCE) PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL DE
LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A N:

ALONSO BRAVO SAMUEL

TESILLO PERALES MARTIN

ASESOR: Dr. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ



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 Doctor Eligio Pastor Rivero Martínez, profesor del Departamento de Ingeniería y Tecnología en las instalaciones del Laboratorio Experimental Multidisciplinario (LEM) Nave 1000 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta investigación fue realizada en las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Bajo la dirección del Dr. Ignacio González Martínez y el M. en C. Fernando Felipe Rivera Iturbe.



Esta investigación fue financiada por: Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal



DEDICATORIA

La ilustración es la liberación del hombre de su culpable incapacidad. La incapacidad significa la imposibilidad de servirse de su inteligencia sin la guía de otro. Y es culpable porque esta incapacidad no reside en la falta de inteligencia sino de decisión y valor para servirse por sí mismo de ella.

Emmanuel Kant.

A mis padres Gonzalo y Guadalupe por estar siempre apoyándome incondicionalmente y sin pedir nada a cambio, más que solo ser feliz.

A mis hermanos y a mis sobrinitos, los que están cerca y a quienes están lejos pero cerca de mi corazón, que en su momento me apoyaron con ánimos para poder finalizar esta etapa.

A mis amigos Jorge, Julio y Martín quienes estuvieron cerca de mí dándome aliento y confianza.

Y en especial a una persona que siempre llevare en mi corazón, en mis recuerdos y en mi alma, a Erika que siempre me soportó en momentos de gran estrés cuando no salían las cosas bien, pero que siempre supo brindarme una sonrisa que calmaba mi ser.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al doctor Ignacio González Martínez, por haber creído en este proyecto y haber depositado su confianza en mí y permitirme ser parte de su equipo. También por sus atenciones y sus conocimientos y generar la oportunidad de conocer a gente interesante.

También agradezco al doctor Eligio Pastor Rivero Martínez por su paciencia y que siempre estuvo dispuesto a compartir sus conocimientos.

Por el apoyo ofrecido de nuevos amigos de la UAM Iztapalapa, FF, Huizache, el amigo, Paco Peluche y Oscar Olvera.

Agradezco también al ICyT DF por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

DEDICATORIAS

Una mentalidad ganadora es la que hace triunfar ante cualquier adversidad y la que permite sobresalir para poder ayudar a los demás.

Martín T.P.

Esta tesis está dedicada a las personas que han confiado en mí y me han apoyado incondicionalmente durante esta etapa de mi vida, que han estado a mi lado en mis momentos de tristeza y soledad, así como en los momentos de felicidad, en todos mis éxitos y mis pocos fracasos, porque ustedes han sido el motor que me impulsa a seguir siempre adelante, cuando me falta la energía para continuar, me han dado ese combustible que se llama amor y amistad el cual ha funcionado para darme más fortaleza y hacerme crecer como persona.

¡Por Ustedes Hablará el Espíritu!

Agradecimiento:

A mi madre:

La señora que siempre procuró que estuviera bien en todos los sentidos y que hasta la fecha sigue haciendo eso, por aguantar todos mis desvelos y mis corajes, mis risas y mis histerias, por enseñarme a que primero se camina y luego se corre. Gracias por todo Madre mía.

A mi padre:

Ese hombre que en los momentos que estuvo conmigo siempre me dio palabras de aliento y me apoyó a seguir adelante en todos los sentidos, y me enseñó a no hacer cosas fuera de las normas. Gracias Papá.

A mis Hermanos Yoreni y Javier:

Ustedes han sido mi inspiración siempre, me cuidan y me apoyan en todos mis proyectos y me han enseñado arriesgarlo todo con tal de ser el mejor, han sido una parte fundamental durante lo largo de mi vida. Los amos mis queridos hermanos.

A mi estimadín Samuel:

Gracias por compartir este trabajo conmigo, es una grata experiencia estar contigo, por que aprendimos a trabajar en equipo y que formamos un equipo genial en conjunto con los conocidos del Dream Team aunque yo digo que era el Drink Team.

A Nara:

Mi entrenadora de atletismo, quien ha sido parte fundamental de hacer crecer mi entusiasmo y fortaleza ganadora. Gracias Nara por los logros!!!

A mis amigos:

Gracias por a todos por su amista y apoyo: Jesús León mi amigo de la secundaria, Salvador de la prepa, a los de la Universidad: Iván, Elsa, Angélica, Carlos, Salvador, Monserrat, Nayeli, Quetzal, Alejandro(niño), David (amarillo), Gris; gracias a todos!!!

Al Doctor Pastor

Usted me enseñó que todo se puede resolverse sin mayor problema, más que echándole ganas al trabajo, gracias Doc.

Al Doctor Ignacio González

Por compartir sus conocimientos de Electroquímica conmigo y además de enseñarme a no escribir pedorradas. Gracias Nacho.

A Fernando Felipe

Porque fuiste un gran apoyo en esta tesis, al compartir tus conocimientos y tus experiencias. Gracias FF.

A todos los compañeros de la UAM-I

Por compartir todos sus experiencias: Huizache, Juan Carlos (amigo), Oscar Olvera, Martín (TESE), Paty, Francisco, Margarita. Gracias por todo.

Al ICyT DF

Por la beca otorgada para la realización de esta tesis

ÍNDICE

Resumen	IX
Introducción.	1
Justificación.	3
Objetivos General.	3
Objetivos particulares.	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 Generalidades y problemática de la industria de cromado de plásticos.	5
1.2. Tecnologías actuales para la remoción de níquel en aguas residuales de la industria de la galvanoplastia.	9
1.2.1. Tratamiento Físicoquímico.	10
1.2.2. Evaporación.	10
1.2.3. Ósmosis inversa.	12
1.2.4. Intercambio iónico.	12
1.2.5 Adsorción	13
1.3. Remoción electrolítica de metales pesados mediante el uso de un reactor electroquímico..	14
1.4. Reactor RCE.	16
1.4.1. Mecanismo general de depósito de metales	16
1.4.2. Transporte de masa.	18
1.4.3. Transferencia de Cantidad de Movimiento en el RCE.	19
1.4.4. Estudios previos de recuperación de metales.	20
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22



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.

2.1 Caracterización fisicoquímica de una solución de un enjuague industrial.	23
2.1.1 Determinación de pH y conductividad	23
2.1.2 Determinación de cationes metálicos	24
2.1.3. Disoluciones.	24
2.1.4 Determinación de Sulfatos	24
2.1.5 Determinación de Cloruros	24
2.1.6 Determinación de Ácido Bórico	25
2.2 Estudios de microelectrólisis de una solución modelo de Ni(II)	25
2.2.1 Potencial de circuito abierto	26
2.2.2 Voltamperometría cíclica	27
2.2.3 Cronoamperometría en estado estacionario.	28
2.3 Estudios de macroelectrólisis de una solución modelo de níquel.	29
2.3.1 Caracterización de la cinética en el RCE	32
2.3.2 Caracterización de solución modelo y enjuague industrial mediante UV-Visible.	33
2.3.3 Electrólisis aplicada a un enjuague de niquelado.	33
2.3.4 Caracterización del depósito de Níquel en el RCE.	33
CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DEL RCE EMPLEANDO UNA SOLUCION MODELO DE Ni(II).	34
3.1 Caracterización Fisicoquímica	34
3.2 Caracterización Termodinámica	34
3.3 Pruebas de microelectrólisis	36
3.3.1 Potencial de Circuito Abierto	36

3.3.2 Voltamperometría Cíclica (VC)	37
3.3.3 Cronoamperometría en régimen de difusión estacionario.	38
3.3.4 Curvas de corriente muestreada contra potencial.	39
3.3.4.1 Estudio Ilcovic-Levik.	40
3.4 Pruebas de macroelectrólisis	43
3.4.1 Estudio de la electrodeposición del sistema Ni (II)/Ni(0) en RCE	43
3.4.2 Estudios de macroelectrólisis con control de pH.	46
3.4.2.1 Desempeño de las electrólisis	47
CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DEL RCE AL TRATAMIENTO DE UN ENJUAGUE DE NIQUELADO PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA DE LA GALVANOPLASTIA	50
4.1 Caracterización Físicoquímica de los Enjuagues de niquelado.	51
4.2 Estudio voltamperométrico y de espectroscopia UV-Visible para los enjuagues industriales.	51
4.2.1 Estudio voltamperométrico para los enjuagues industriales.	51
4.2.2 Estudio de la presencia de Ni(II) por medio de espectroscopia UV-Visible en los enjuagues de niquelado.	53
4.3 Remoción de Ni (II) contenido en un enjuague de niquelado mediante un reactor RCE	54
4.4 Análisis del desempeño de la electrólisis	57
4.5 Análisis del costo para el proceso electroquímico y de precipitación química en el tratamiento de efluentes de niquelado	59
4.6 Análisis de Impacto Ambiental	62

Conclusiones Generales	64
Bibliografía	66
Anexos	68

Resumen.

La industria de recubrimientos metálicos y de plásticos, involucra en su proceso productivo grandes volúmenes de agua, los cuales contienen metales pesados como Ni, Cu y Cr. Estos metales deben de ser removidos para minimizar el impacto ambiental negativo que ocasionan; para tal propósito existen diversas tecnologías.

En México, la industria de la Galvanoplastia ha utilizado tradicionalmente los métodos físico-químicos como, precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción: siendo el de precipitación el más empleado. Estos aunque efectivos presentan varias desventajas cuando se aplican a efluentes industriales, entre las cuales se pueden mencionar los costos importantes en términos energéticos y/o de consumo de productos químicos también, los efluentes “limpios” no cumplen con las normas de calidad requerida. Además, la precipitación química crea un nuevo problema ambiental: el de los lodos que después tendrán que ser almacenados y/o tratados.

En esta tesis se presenta una propuesta tecnológica centrada en la utilización de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE por sus siglas en inglés) para la remoción del níquel contenido en los efluentes generados por una industria de cromado de plásticos. La propuesta está basada en la investigación experimental llevada a cabo; ésta comprende dos aspectos principales: la caracterización fisicoquímica del efluente industrial y la determinación de las condiciones óptimas de potencial e hidrodinámicas para que la recuperación de níquel se lleve a cabo de manera eficiente.

La investigación se desarrolló en cuatro etapas experimentales. En la primer etapa se caracterizó el agua industrial problema. Las propiedades fisicoquímicas determinadas fueron pH y conductividad (pH = 6.85 y conductividad 13.86 mS). Se determinaron las concentraciones de hierro (1.28 mg L^{-1}), cobre (5.8 mg L^{-1}), níquel (1135 mg L^{-1}), sulfatos (1086 mg L^{-1}), cloruros (385 mg L^{-1}) y ácido bórico (2816 mg L^{-1}). Los resultados obtenidos en esta etapa se utilizaron para formular una disolución modelo. Además, se construyó un diagrama de zonas de predominio en química de soluciones acuosas para la comprensión de la termodinámica del sistema, estableciéndose las condiciones óptimas de pH para estudiar la reducción del Ni (II). En la segunda etapa se llevó a cabo el estudio de microelectrólisis en una disolución modelo utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE) con la finalidad de determinar el intervalo de



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

potencial donde el proceso de reducción del Ni (II) a Ni (0) se lleva a cabo a una velocidad limitada por transporte de masa, donde se encontró que la mayor cantidad recuperación de níquel, está dada en velocidades bajas (300 rpm), y a que a velocidades mayores la recuperación de metal es baja, lo cual puede atribuirse a los protones generados, los cuales compiten difusionalmente con los iones de níquel.

La tercera y cuarta etapas consisten en estudios de macroelectrólisis utilizando el RCE de laboratorio sobre la solución modelo y el efluente industrial, respectivamente, aplicando un potencial determinado, controlando el pH y la velocidad de rotación del electrodo, determinados en etapas anteriores. Los resultados experimentales obtenidos en la tercera etapa (solución modelo) muestran que a control potencioestático de -0.76 V vs SHE, pH de 3.9 a 4.1 y una velocidad de rotación del RCE de 300 rpm, se alcanza una eficiencia de reducción de Ni (II) del 94.5%.

Sin embargo en la etapa cuatro es necesario aplicar un potencial de -0.96 V vs SHE para que se lleve a cabo la reducción de Ni (II), este incremento de potencial se debe a la influencia de los aditivos agregados al efluente industrial. De esta manera bajo condiciones controladas (E, pH, rpm, J_L) se logra una recuperación de Ni (II) del 92.96 %, con el beneficio de que el agua tratada podría ser reutilizada en el mismo proceso de enjuague.

En conclusión, en este trabajo se logra establecer las condiciones de trabajo de un reactor RCE escala laboratorio para la recuperación eficiente de níquel de los efluentes de la industria de la galvanoplastia, con la información obtenido, se establece la viabilidad técnica para el uso de esta tecnología electroquímica a nivel industrial, así mismo convirtiéndose en una alternativa sustentable desde el punto de vista ambiental para evitar la descarga de metales.

Introducción.

En años recientes la preocupación pública ha crecido en torno al estado crítico del uso del agua en el planeta, ya que solo el 3% del agua total es dulce y la mitad de ésta es potable, lo que implica requerimientos de calidad y cantidad que deben mantenerse para garantizar su consumo. La contaminación del agua por actividades industriales, constituye un problema importante de abasto del vital líquido. De tal manera que en este trabajo se centra la atención en aguas contaminadas por metales pesados provenientes de actividades de la industria de la galvanoplastia.

La industria del cromado de plásticos, que tiene su principal mercado en la industria automotriz y en la de recipientes para cosméticos [1], y en general la industria de la galvanoplastia involucran un alto consumo de agua, tanto en los baños de proceso como en las etapas de lavado y enjuague. Los grandes volúmenes de efluentes por lo general son vertidos sin tratamiento adecuado al ciclo del agua a través del alcantarillado, constituyendo una de las situaciones más preocupantes.

En la actualidad la mayoría de las industrias que intentan tratar sus efluentes emplean una tecnología fisicoquímica tradicional para eliminar los metales pesados, esta consiste en añadir NaOH al efluente para precipitar a los metales, formando lodos que después tienen que ser confinados. Sin embargo, 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 [2]. Uno de estos metales pesados que es vertidos en cantidades importantes (aprox. 30% de la cantidad total de metales) es el níquel en forma iónica.

La recuperación de metales pesados por vía electroquímica ha llamado la atención debido a que este tipo de tecnologías permite obtener dicho metal en su estado de oxidación más valioso (estado de oxidación cero) sin generar subproductos que tengan que ser confinados [3,4]. Por lo tanto, la recuperación electroquímica ha sido investigada por varios autores. Estos trabajos consisten en llevar a cabo estudios a nivel de laboratorio para la recuperación selectiva de níquel y cobre de disoluciones modelo, reportando recuperaciones de níquel del orden del 99.6%. Sin embargo, como cátodo utilizan una malla de platino rodeada de una espiral del mismo material que funciona como ánodo [5]. Este procedimiento resulta muy costoso para la construcción de cátodos industriales, por la utilización del platino. Por otro lado, I. Giannopoulou y D. Panias [6]



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.

han realizado estudios de microelectrólisis a disoluciones polimetálicas en celdas rectangulares de 300 mL con cátodo de cobre y ánodos de titanio platinizado, en donde han obtenido reducciones de cobre de 93.48%. Sin embargo, no han podido recuperar el níquel por este medio y proponen realizar extracciones con disolventes orgánicos.

En este trabajo se propone una alternativa tecnológica, la cual consistente en el empleo de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) para remover el Ni (II) contenido en los efluentes generados por una industria de cromado de plásticos, que sea adecuada y aplicable a las condiciones de la industria de la galvanoplastia nacional.

Para el empleo de dicho reactor, la propuesta se basó en el estudio de tres aspectos importantes: 1) la comprensión de la termodinámica del sistema, estableciéndose las condiciones óptimas de pH para estudiar la reducción del Ni (II), 2) la determinación del intervalo de potencial en donde se lleva a cabo el proceso de reducción de Ni (II) a Ni (0) limitado por transporte de masa, sin la presencia de reacciones parasitas (reducción de protones) y 3) la caracterización hidrodinámica y de transferencia de masa en el RCE.

Justificación.

Considerando que la industria de cromado de plásticos genera una gran cantidad de efluentes, en sus procesos de enjuague, los cuales contienen metales pesados en disolución, es necesario proponer una alternativa al tratamiento de este tipo de enjuagues. Por esta razón, el presente trabajo muestra la aplicación de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) para remover el níquel contenido en dichos efluentes, cuya finalidad es, disminuir la descarga de este metal al drenaje municipal, la generación de lodos, el consumo de agua potable y los costos del proceso global. La inversión podría ser recuperada mediante el valor de reventa de níquel metálico.

Para la aplicación del RCE al tratamiento de estos efluentes, es necesario obtener la información del efecto combinado entre el potencial aplicado y la hidrodinámica, sobre la densidad de corriente, el tipo de depósito y la velocidad de recuperación de níquel, que son necesarios para la eficiente operación del reactor [7].

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

Objetivo General.

Llevar a cabo un plan experimental que permita determinar las condiciones energéticas e hidrodinámicas de un reactor electroquímico, con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) para la recuperación de níquel de las aguas de enjuague de una industria de cromado de plásticos.

Objetivos particulares.

- Determinar las condiciones de potencial donde se lleve a cabo el proceso de reducción de Ni(II) a Ni(0) sobre una superficie de acero inoxidable, con el propósito de establecer los dominios de potencial donde el proceso catódico se encuentre limitado por transferencia de masa.

- Caracterizar un RCE a escala de laboratorio, mediante la electrólisis de una disolución modelo a diferentes condiciones de operación, así como analizar el efecto de la hidrodinámica en el desempeño del reactor.
- Aplicar los resultados de microelectrólisis y macroelectrólisis a una solución industrial real, para la remoción de níquel en el reactor RCE a escala de laboratorio.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 Generalidades y problemática sobre la industria de cromado de plásticos.

El “tratamiento y acabado de superficies” es el proceso por el cual se alteran las características de la superficie de un metal (galvanostegia) o de un plástico base (galvanoplastia), mediante el depósito electrolítico de un revestimiento metálico con características deseables. Este se realiza con el objetivo de aumentar su capacidad para resistir agentes corrosivos y/o abrasivos, mejorar sus propiedades mecánicas, además de mejorar su aspecto y/o la utilidad del producto metálico. Cabe señalar que la industria de acabado metálico de superficies es una de las actividades económicas más dinámicas para la economía del país, contribuyendo junto con la industria manufacturera con cerca del 19% del Producto Interno Bruto (PIB). De las industrias dedicadas al acabado de metales en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, el 74.73% se ubican en el Distrito Federal y el resto se encuentran distribuidas en los municipios del Estado de México (CANACINTRA, México 1995). A pesar de la importancia económica de esta actividad industrial es importante recalcar que el impacto ambiental del sector en lo concierne a los efluentes líquidos y eventualmente los lodos de tratamiento de dichos efluentes que contienen metales pesados es preocupante. Esto se debe a que la micro y pequeña empresa tienen el mayor porcentaje de unidades económicas dedicadas a esta actividad y, en muchos casos, la infraestructura con que se cuenta, en la mayoría de ellas, para dar manejo adecuado a los residuos generados en las etapas de descontaminación y enjuague de las piezas es insuficiente aún.

La industria de Galvanoplastia lleva involucrado consumo de agua en cada una de sus etapas productivas. Las piezas a tratar deben someterse a un enjuague en el cual se elimina el exceso de metales, ácidos o tensoactivos para evitar la contaminación de los procesos sucesivos como se muestra en la Figura 1.1.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

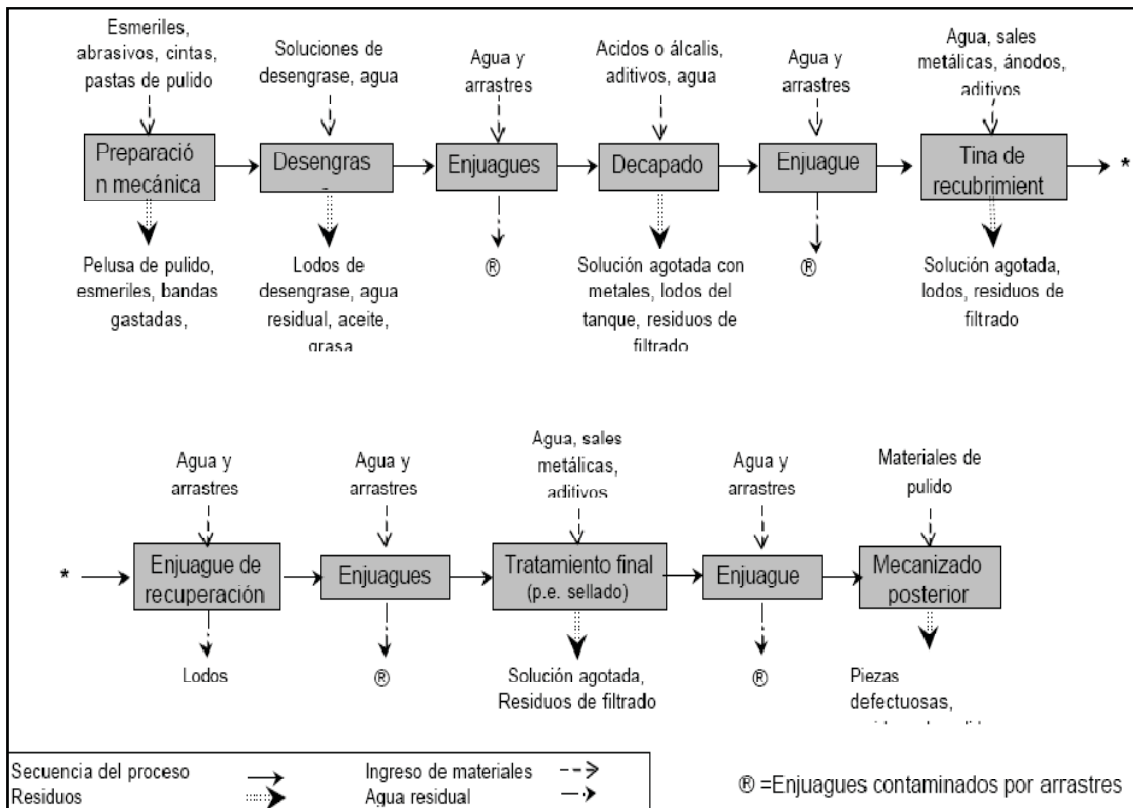


Figura 1.1. Diagrama de flujo general en una industria de la galvanoplastia.

En la Figura 1.2 se muestran los tipos de residuos característicos y volumen generados en galvanoplastia. Los residuos que destacan debido a que requieren una atención particular de manejo son las descargas de aguas residuales de los procesos electrolíticos y áreas de enjuague (28.7%), así como los lodos generados del proceso (29.49%), dadas sus características peligrosas y su gran volumen de obtención.

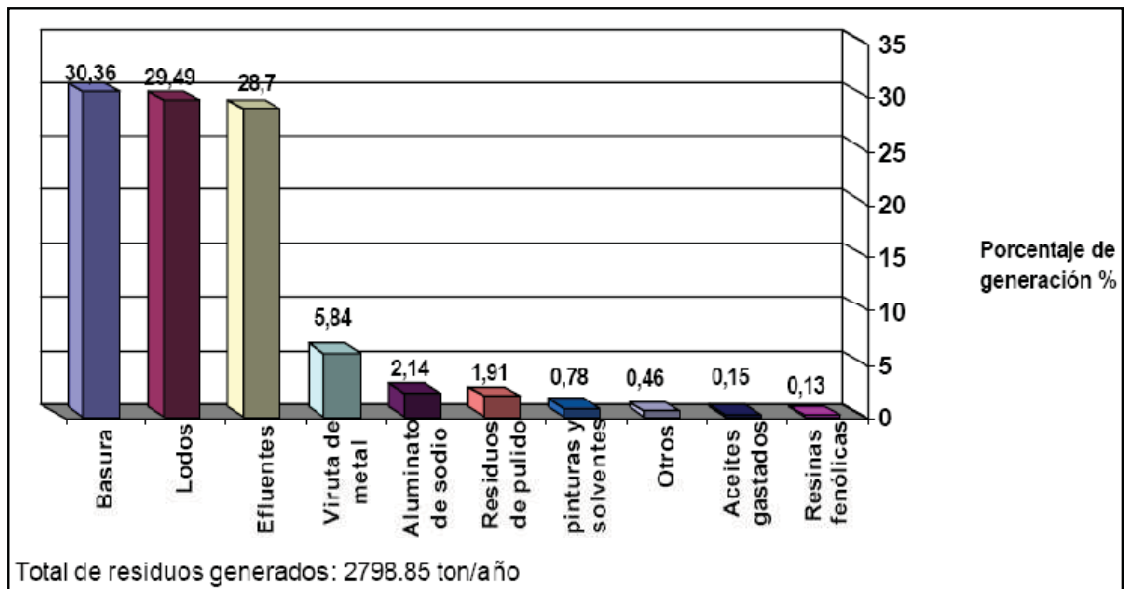


Figura 1.2. Residuos característicos generados por la industria de la galvanoplastia en toneladas por año (información recabada durante las visitas de campo a las industrias, 1997, comisión ambiental metropolitana en colaboración con Sociedad alemana de cooperación técnica).

Estos grandes volúmenes de aguas residuales de los procesos electrolíticos y áreas de enjuague, por lo general son vertidos sin tratamiento adecuado al ciclo del agua a través del alcantarillado, constituyendo una de las situaciones más preocupantes. Dichos efluentes están conformados mayoritariamente por metales pesados tales como zinc, níquel, cromo hexavalente, cobre, cadmio los cuales son considerados como altamente contaminantes. En la Figura 1.3 se muestran los porcentajes de los metales típicamente contenidos en dichos efluentes. Los efectos producidos por estos contaminantes abarcan desde el deterioro de los sistemas de recolección de aguas (deterioro de sistemas de tratamientos microbiológicos, inhibiendo el desarrollo microbiano) hasta el efecto en la salud de los trabajadores expuestos y la población en general [7].

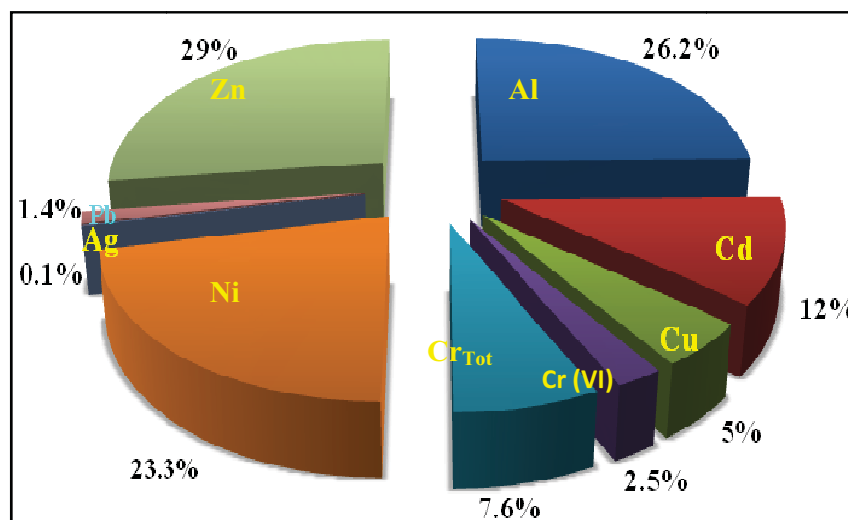


Figura 1.3. Carga contaminante que vierte al agua la industria de la galvanoplastia. (Información recabada durante las visitas de campo a las industrias, 1997, comisión ambiental metropolitana en colaboración con Sociedad alemana de cooperación técnica)

De la Figura 1.3 se observa que el níquel es uno de los contaminantes cuya proporción es importante en los efluentes de descarga contaminados con metales pesados. Esto es debido a que en el proceso de electrodeposito, la etapa de niquelado es una de las que genera mayor cantidad de descargas.

En particular, el niquelado es un procedimiento que se lleva a cabo con fines de protección superficial en las piezas, así como decorativos y de recubrimiento previo antes del cromado, o de otros acabados.

En el electrodeposito con níquel se pueden utilizar baños de sulfamatos o baños Watts con sulfatos de níquel. En un baño Watts de níquel modificado, las sales utilizadas con más frecuencia son el sulfato de níquel ($NiSO_4$), como la principal fuente de iones, el cloruro de níquel por su efecto despasivante de los iones de cloro sobre los ánodos de níquel y el ácido bórico que tiene la función de sustancia buffer y reduce la formación de defectos a altas densidades de corriente, generados por la acidificación de la solución debida al exceso de iones H^+ .

Igual que con otros recubrimientos, pueden agregarse aditivos, como abrillantadores que hacen innecesario el pulido posterior del recubrimiento de níquel y que al mismo tiempo pueden corregir pequeños bordes de la capa base. Los aditivos también se usan para reducir la tensión superficial del baño y para darle una superficie semibrillante o brillante al recubrimiento. Entre estos aditivos, que muchas de las veces son orgánicos, se encuentran sulfonatos bencénicos, sulfonatos de naftalina, sacarina, paratoluenosulfonamida, y como los propios formadores de brillo, formaldehído,

butinediol, cumarina (que en dosis mayores a la concentración necesaria para los baños, es tóxica) y sustancias similares. En la mayoría de los casos se combinan varias de estas sustancias.

Cabe señalar que durante el proceso y enjuague de niquelado de superficies (figura 1.4) se generan cantidades importantes de concentrados líquidos y enjuagues, considerados como tóxicos y corrosivos, que requieren tratamiento antes de poder ser descargados. Por si fuera poco, el agua residual de estos electrolitos se mezcla con aguas residuales formadoras de complejos de otros procesos. Estas mezclas generan complejos de níquel muy estables y en muchas ocasiones difíciles de destruir. Debido a este problema de contaminación por iones Ni(II) es necesario estudiar alternativas viables para remover dichos iones metálicos de manera eficiente.

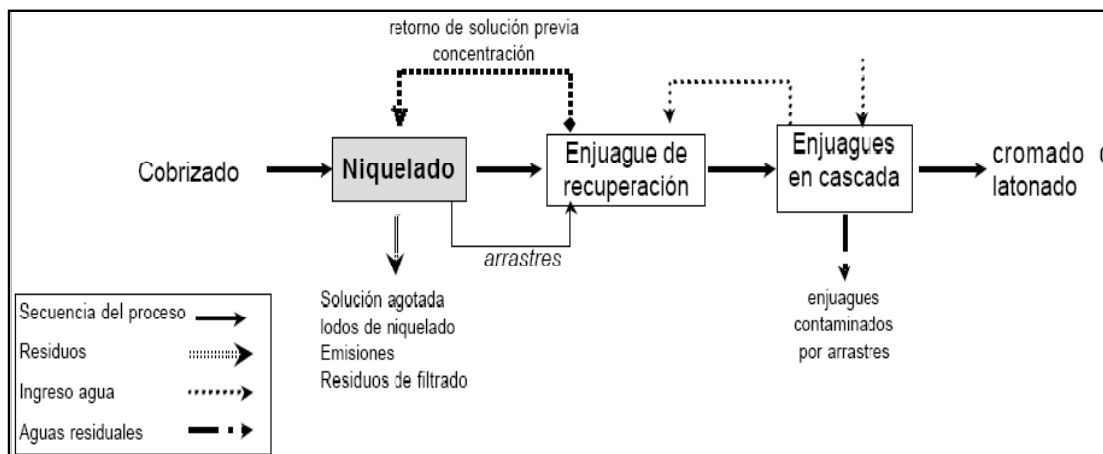


Figura 1.4. Diagrama de flujo general del proceso de Niquelado.

1.2. Tecnologías actuales para la remoción de níquel en aguas residuales de la industria de la galvanoplastia.

Existen varias metodologías para el tratamiento de los residuos generados en las etapas de niquelado de la industria de la galvanoplastia. En la Tabla I se resumen varias de las prácticas actuales de manejo de residuos mostrando sus ventajas y desventajas:

Tabla 1.1. Comparación de tecnologías de remoción de Níquel (Información recabada durante las visitas de campo a las industrias, 1997, comisión ambiental metropolitana en colaboración con Sociedad alemana de cooperación técnica)

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de adsorción. • Alto nivel de eliminación de metales pesados. • Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. • No es selectivo. • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente. • Generación de lodos con alto costo de tratamiento.
Intercambio Iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy baja concentración. • Presentan alta selectividad. • Es posible la recuperación de los metales por electrolisis. 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes. • Las resinas no son muy tolerantes a los cambios de pH. • Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina. • La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción. • Es un proceso fácilmente automatizado. • No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. • La recuperación de metales pesados es posible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH. • Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas. • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento. • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana. • Altos costos por reemplazo de la membrana. • Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectiva a muy bajas concentraciones de metal. • Fácil de operar. • Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. • La recuperación de metales pesados es posible. • El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos. • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

1.2.1. Tratamiento Fisicoquímico.

De acuerdo a la Tabla 1.1, además del confinamiento controlado, la precipitación química es la técnica más usada para la remoción de metales de aguas residuales. Los materiales químicos que más frecuentemente se usan para la precipitación química son cal, sosa y carbonato de sodio. Para el caso del cromo 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.

El problema con este tipo de tratamientos es que se necesita realizar una fuerte inversión de capital en los equipos, se tienen altos consumos de materiales químicos y se producen grandes cantidades de lodos por lo que su disposición es muy costosa; además, la precipitación fisicoquímica, bajo las condiciones mencionadas anteriormente, suele ser poco eficiente por lo que la concentración de metales pesados de las aguas de descarga es más alta de lo establecido por la normas.

1.2.2. Evaporación.

Los evaporadores se utilizan para concentrar y recobrar materiales valiosos. La recuperación se lleva a cabo evaporando suficiente agua de las corrientes de efluentes residuales y después regresando los concentrados a los baños. Algunas de sus aplicaciones son: recuperación de baños de níquel a temperatura ambiente, de baños de cianuro y de baños de cromo caliente, principalmente.

La evaporación no es una técnica reciente y al aplicarse como tratamiento permite obtener un agua de alta calidad. Además, desde el punto de vista de los equipos empleados, los evaporadores se encuentran comercialmente disponibles para casi todos los tipos de procesos involucrados en la Galvanoplastia. Sin embargo, los evaporadores utilizados deben ser contruidos de materiales especiales, con el fin de evitar los efectos corrosivos naturales, de los compuestos químicos utilizados en los procesos de dicha industria. Por otro lado, en la mayoría de micro y pequeñas industrias, la infraestructura para generar la energía requerida por los

evaporadores es insuficiente; por lo que si se destina una caldera o cualquier otro sistema de calentamiento, los costos se elevarían (U.S.EPA, 1979; Wiaux y Nguyen, 1970). Por otro lado, las emisiones de estos evaporadores también tienen un carácter tóxico y conllevan una inversión adicional en equipo que reduzca los contaminantes vertidos a la atmósfera.

1.2.3. Ósmosis inversa.

La difusión de un disolvente a través de una membrana semipermeable, desde una solución de menor concentración a una de mayor concentración, es el principio de operación de esta tecnología. Esta transferencia de líquidos de un lado de la membrana al otro continúa hasta que la presión es bastante grande como para prevenir cualquier nueva transferencia de solvente a la solución más concentrada [9]. Las limitaciones específicas de este tipo de tratamiento son:

- La osmosis inversa sólo logra altas concentraciones cuando la presión utilizada supere la presión osmótica de la solución. De esta manera, el grado de concentración logrado dependerá de la máxima presión de operación. En el caso de baños a temperatura ambiente (como son los baños de niquelado) se requiere un pequeño evaporador de ciclo cerrado.
- La capacidad de separación de la membrana se degrada con el tiempo, por lo que debe ser reemplazada en forma periódica.

Los costos de operación más significativos incluyen labores de operación y mantenimiento, energía, reactivos químicos y reemplazo de la membrana.

1.2.4. Intercambio iónico.

El intercambio iónico es una reacción química en la que un ion de la solución es intercambiado por un ion similarmente cargado unido a una partícula sólida inmóvil.

Existen dos tipos de unidades de intercambio: catiónica y aniónica. La unidad catiónica contiene un tipo específico de resina para remover los iones cargados desde la disolución. Los cationes se reemplazan por iones hidrógeno los cuales son desplazados desde la resina. Luego de un tiempo la capacidad de la resina decrece, debiendo ser regenerada con ácido sulfúrico. La

unidad de intercambio aniónica contiene una resina que remueve los iones cargados negativamente, tales como cromatos y cianuro. Estos se reemplazan con iones hidroxilo (OH^-) que se desplazan desde la resina, debiendo ser regenerada con una base fuerte como el hidróxido de sodio.

La tecnología de intercambio iónico es adecuada para el tratamiento o recuperación de materiales a partir de disoluciones muy diluidas. Esta tecnología se utiliza para purificar las aguas drenadas de los procesos de lavado, pudiendo posteriormente, reciclarse las aguas purificadas. Otras aplicaciones son la concentración de efluentes previo a un tratamiento convencional o bien para remover contaminantes a nivel de trazas después de este tipo de tratamiento.

La ventaja de esta tecnología radica en que ambos procesos, el de recuperación de materiales y agua conducen a la obtención de agua de alta pureza, siempre que se trate de disoluciones diluidas. Desde el punto de vista instrumental, se trata de un equipo compacto y automatizado. El uso de un sistema de intercambio iónico continuo se justifica para grandes volúmenes a tratar.

Sin embargo, esta tecnología también tiene sus desventajas; alto costo asociado a las resinas de intercambio iónico y a los químicos utilizados para el proceso de regeneración así como, los costos de disposición final del efluente obtenido. Por otro lado, es importante mencionar que a pesar de ser completamente automáticos y de fácil operación, los sistemas de múltiples columnas de lecho fijo requieren de una intensa labor y de un alto costo operativo. Cabe señalar que esta técnica no remueve aditivos orgánicos y el efluente a tratarse debe ser filtrada previamente para remover partículas y aceites que pueden dañar la resina.

1.2.5. Adsorción

Es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase que lo soporta se llama "adsorbente".

La adsorción se utiliza para eliminar de forma individual los componentes de una mezcla gaseosa o líquida. El componente a separar se liga de forma física o química a una superficie sólida.

Dado que la adsorción se favorece por temperaturas bajas y presiones altas, para la regeneración, es decir, para la desorción, se emplean temperaturas altas y presiones bajas. De este modo, para la regeneración del adsorbente se puede utilizar, por ejemplo, vapor de agua o un gas inerte caliente.

1.3. Remoción electrolítica de metales pesados mediante el uso de un reactor electroquímico.

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance de la tecnología durante los últimos treinta años. La variedad de aplicaciones ha dado como resultado diversas configuraciones, tamaños y materiales de construcción. Una de las aplicaciones industriales de la tecnología electroquímica es el tratamiento de aguas residuales para eliminar y/o recuperar metales pesados. En las últimas dos décadas, las 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 recuperación de los iones metálicos se lleva a cabo mediante electrodeposición sobre el cátodo, convirtiéndose en la principal ventaja de estas tecnologías pues se recupera al metal en su estado más valioso (estado de oxidación cero). Esta característica, evita que este tipo de tecnologías generen productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados [10].

La selección de un reactor depende principalmente de la concentración de la especie electroactiva a tratar y/o de la tasa de conversión deseada. En la Tabla 1.2 se muestra el tipo de celdas electroquímicas existentes y también su conveniencia de uso en función de la concentración de metales.

Tabla 1.2. Selección del reactor electroquímico en función de la concentración del ión metálico a remover.

Diseño de reactor	Recuperación de metal (mg L ⁻¹)
De placas paralelas	100000 – 100
De cilindro rotatorio	10000 – 10
De lecho empacado (RLE) (electrodos tridimensionales)	100 – 1

Dadas las características de los efluentes generados por la industria de la galvanoplastia nacional, particularmente los generados en la etapa de niquelado, 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 [10-12]. En este sentido, considerando que la industria de cromado de plásticos genera una gran cantidad de enjuagues que contienen metales pesados, particularmente níquel en solución, es necesario proponer una alternativa al tratamiento de dichos enjuagues.

Por lo tanto este trabajo pretende disminuir la emisión de efluentes y lodos, así como el consumo de agua potable, minimizando con esto, los costos del proceso global, aplicando un RCE para remover el níquel contenido en los efluentes generados por este tipo de industria para reutilizar esta agua, evitando así la descarga al drenaje municipal. Se propone también que los costos de inversión podrían ser recuperados mediante el valor de reventa de níquel electroquímicamente recuperado.

Para la aplicación del RCE al tratamiento de estos efluentes es necesario obtener algunos parámetros tales como: las condiciones hidrodinámicas, de potencial y/o densidad de corriente así como también la caracterización de la transferencia de masa, que son necesarios para la aplicación del reactor [8]. Este procedimiento se detalla a continuación.

1.4. Reactor RCE.

Los reactores con electrodos bidimensionales de cilindro rotatorio, generalmente son usados para la remoción de iones metálicos. Este tipo de reactor, trabaja con un electrodo de cilindro interior con flujo turbulento, con velocidades entre 200-1200 r.p.m.

Una de las principales ventajas de este diseño de reactores, es la viabilidad para ajustar la velocidad de rotación del cátodo y para desalojar del electrodo al metal depositado en forma de polvo. Otra ventaja 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 [13].

En la Figura 1.4 se muestra un esquema típico de un reactor RCE.

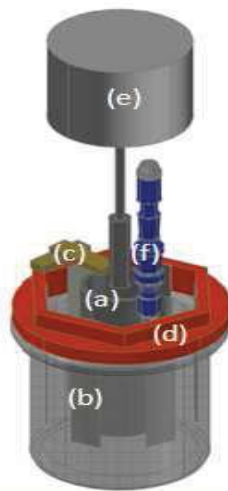


Figura 1.4. Esquema del RCE típico, utilizado en estudios experimentales. (a) RCE, (b) Contraelectrodo, (c) Colector de corriente catódico, (d) Colector de corriente anódico y (e) motor para inducir la rotación del RCE. (f) Electrodo de referencia.

1.4.1. Mecanismo general de depósito de metales.

Las reacciones electroquímicas que involucran un electrodeposito a nivel de la interface 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 en la Figura 1.5, e incluye los siguientes pasos [14]: 1.- Transferencia de masa del ión metálico del seno de la solución hacia la interface 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 (clusters), que inician la formación de los primeros cristales, 5.- Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase.

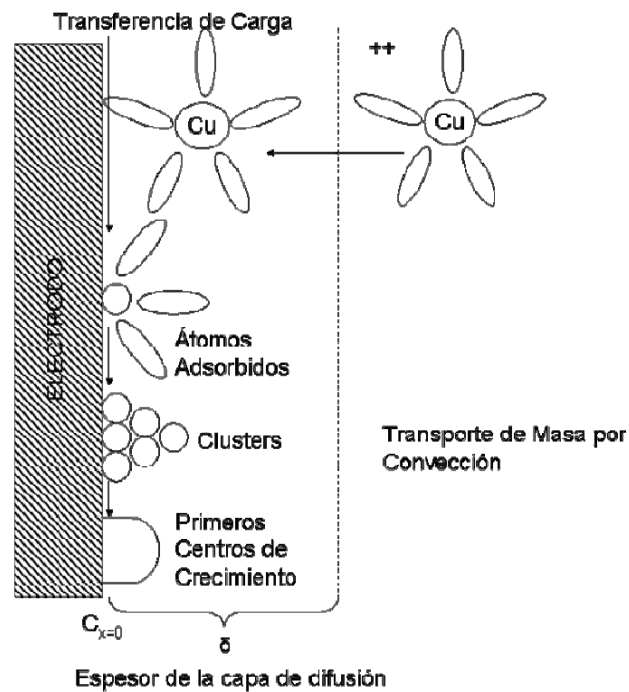


Figura 1.5. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

Como se puede observar en la Figura 1.5, 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. De esta manera, en este tipo de procesos se pueden presentar dos casos generales: 1) donde el proceso global se encuentre limitado por la velocidad de transferencia de carga o 2) de 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 altas velocidades globales del proceso [13], 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.

1.4.2. Transporte de masa.

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:

$$k_m = \frac{N}{C^\infty - C_{x=0}} \quad (1.1)$$

Donde N es el flujo de masa, C^∞ es la concentración del seno de 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 1.6.

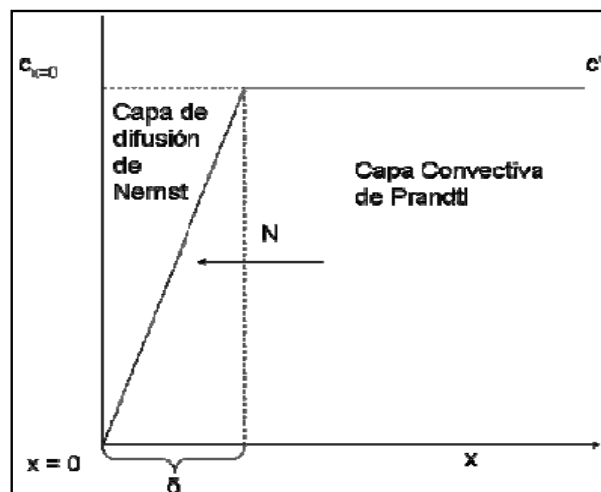


Figura 1.6. Flujo de masa desde el seno de la disolución (Bulto), hasta la superficie del electrodo.

En la Figura 1.6 se observa que para el proceso de difusión-convección existen 2 capas, la capa de difusión de Nernst en donde se presenta un gradiente de concentración, y la capa convectiva

de Prandtl en donde se presenta transporte de masa, básicamente por convección. El Flujo 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:

$$N = -D \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + u_r c \quad (1.2)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, u_r es el perfil de velocidad en el sistema electroquímico y r es la coordenada radial. De la ecuación 1.2 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) [15].

1.4.3. 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 homogénea, además de que favorece el transporte de la especie electroactiva, a la superficie del electrodo [15,13].

En el RCE, se presentan principalmente dos patrones de flujo 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 1.7 b) y que es descrito por la ecuación 1.3 [13].

$$u_r = C \frac{Y^2}{(R_2 - R_1)^2} \quad (1.3)$$

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 1.7a) y C es una constante obtenida de datos experimentales.

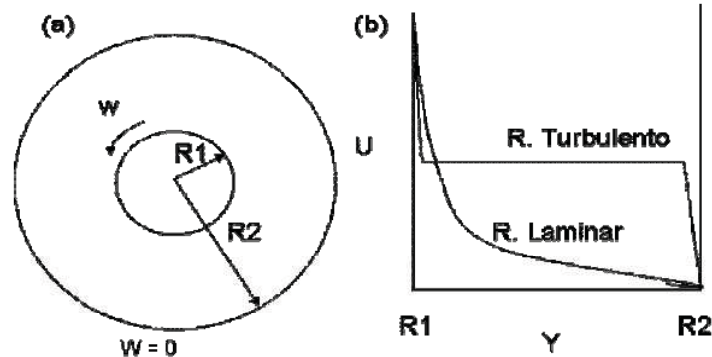


Figura 1.7 Perfiles de velocidad en un cilindro rotatorio. (a) Esquema de un RCE. (b) perfiles típicos de velocidad, en régimen laminar y en régimen turbulento.

Por otro lado, a velocidades angulares mayores el régimen de flujo se hace más inestable, llegando así a ser régimen turbulento (Figura 1.7 b). Aquí los perfiles de velocidad son más complejos, debido a que el flujo tiene fluctuaciones aleatorias de velocidad y presión [15].

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

$$\frac{u_r}{(\tau_0/\rho)} = \zeta \log\left(\frac{Y}{R_2 - R_1}\right) \quad (1.4)$$

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) 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 en el siguiente apartado[16].

1.4.4. Estudios previos de recuperación de metales.

Los estudios del proceso de recuperación de metales mediante el empleo de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio, involucran técnicas electroquímicas que se han enfocado principalmente a las condiciones que permitan la electroseparación y/o electrodeposición

selectiva de algún catión metálico con un mínimo de interferencia de otros iones presentes en la solución de estudio

Rivera, F.F. et al, han realizado la caracterización del transporte de masa en el proceso de electrodeposición de Cu(II) en un reactor RCE a escala de laboratorio [3]. Reportan una correlación $Sh = 0.0141Re^{0.9131} Sc^{0.356}$ para un dispositivo de seis ánodos en una disolución modelo que contenía 1200 mg L^{-1} (1.2 kg/m^{-3}) de Cu(II) en 1 M de H_2SO_4 . 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, determinaron la densidad de corriente óptima para llevar a cabo el tratamiento por electrólisis del enjuague de cobrizado, alcanzando una eficiencia de corriente del 90 % y un consumo de energía de 1.3 kW h m^{-3} con un costo de $\$2.5$ por m^{-3} de efluente tratado.

Por otro lado, Paola G. M. et al. [17] profundiza y complementa dichos estudios, encaminando su trabajo en el análisis por simulación de la distribución de corriente y potencial primarios en un reactor RCE con dos tipos de contra-electrodos. A partir de la configuración de contra-electrodo seleccionada, calcularon los perfiles de velocidad en régimen laminar y turbulento, así como los perfiles de concentración en régimen turbulento para un caso de electrodeposición controlado por transferencia de masa.

Dichos estudios representan un aporte importante y dan pauta para el escalamiento de este tipo de reactores a nivel industrial.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La Figura 2.1 resume la metodología empleada para el desarrollo experimental del proyecto.

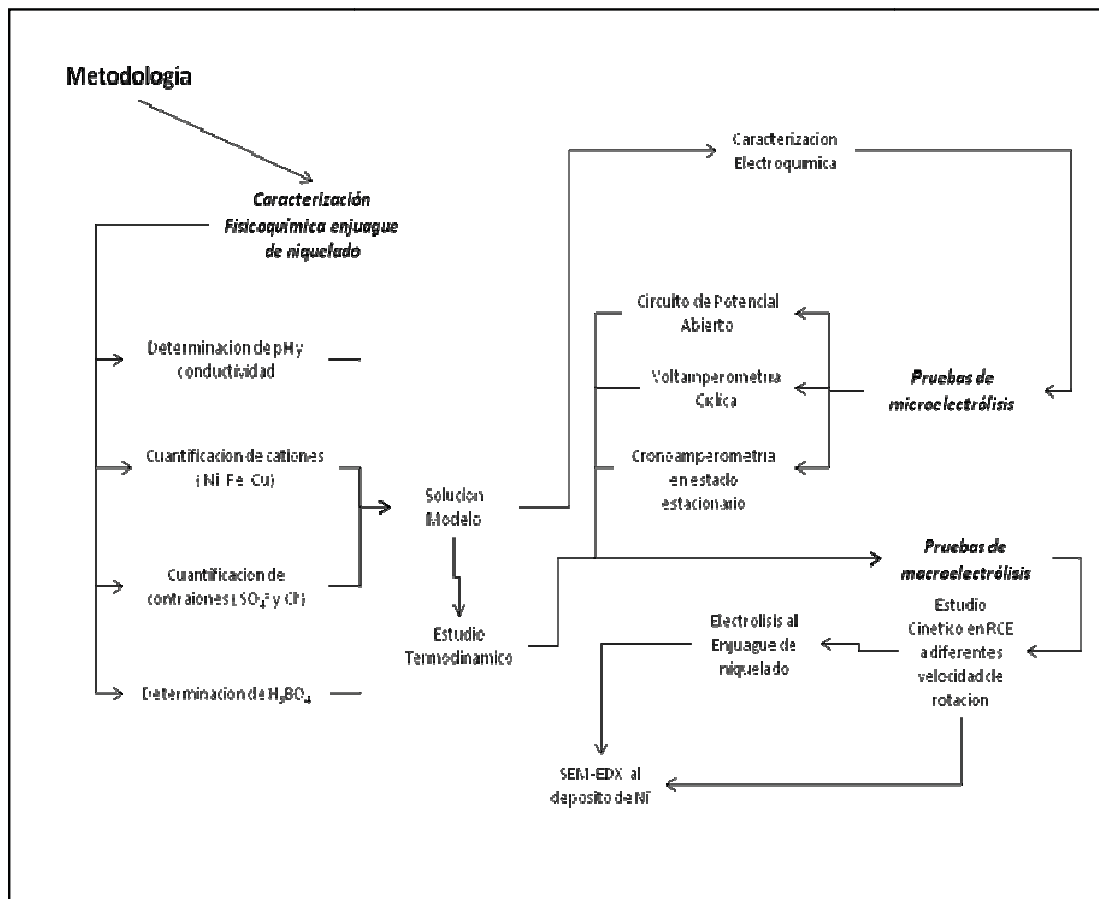


Figura 2.1 Metodología empleada en el estudio experimental para la determinación de las condiciones de operación de un reactor de cilindro rotatorio para la recuperación de níquel de los efluentes de la industria de la galvanoplastia.

La experimentación se realizó en cuatro partes: la primera consistió en la caracterización físicoquímica de un agua industrial de enjuague de níquelado. La caracterización incluye la determinación de pH, conductividad, concentración de iones metálicos existentes, concentración de contraiones, tales como cloruros y sulfatos, además del contenido de ácido bórico.

La segunda parte consistió en el estudio de microelectrólisis en una disolución modelo, la cual se sintetizó a partir de los resultados obtenidos de la caracterización físicoquímica del agua de enjuague de níquelado. Cabe señalar que la disolución modelo se sintetizó con las propiedades y características similares al enjuague; con la diferencia de que solo contiene el catión de interés



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

para esta tesis, Ni(II). Esta etapa tiene la finalidad de determinar el intervalo de potencial donde la reducción de níquel está controlada por la transferencia de masa.

En la tercera parte, se realizaron estudios de macroelectrólisis, igualmente sobre la disolución modelo para determinar la rapidez del proceso de reducción de níquel a diferentes velocidades de rotación del electrodo, analizar las características del depósito y determinar la eficiencia de corriente.

En la cuarta etapa, una vez que se obtuvieron los resultados de velocidad en la disolución modelo, se realizó un tratamiento de remoción de iones metálicos de un enjuague industrial mediante macroelectrólisis con la finalidad de analizar sus características de depósito y la eficiencia de corriente. Cabe señalar que las características de la disolución modelo y de los enjuagues pueden variar, no en la concentración de iones si no que al tratarse de aguas residuales, pueden contener además de los cloruros y sulfatos otras especies que son capaces de afectar al procesos de depósito, como abrillantadores y aditivos los cuales se agregan durante el proceso de recubrimiento de plástico. Por esta razón que en esta cuarta parte se hace una caracterización de UV-visible para poder observar cómo se encuentra el níquel y que tan parecido es su espectro comparando la solución modelo y el enjuague de níquelado.

2.1 Caracterización fisicoquímica de una disolución de un enjuague industrial.

2.1.1 Determinación de pH y conductividad

La determinación de pH y conductividad en la disolución se llevaron a cabo empleando un pHmetro-conductímetro CONDUCTRONIC modelo PC45, calibrando el pH con buffers J.T.BAKER de 7 y 4; el conductímetro se calibró con una solución 0.01 M KCl a 1413 μ S.

2.1.2 Determinación de cationes Metálicos

Se cuantificó la cantidad de Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} existentes en la solución, con un espectrofotómetro de absorción atómica VarianTM Modelo 220 FS.

Previo a la cuantificación de los cationes metálicos se tomó una cantidad del enjuague de níquelado y se filtró para evitar que el equipo se dañara por partículas sólidas. Para determinar la concentración de níquel se tomó una muestra de la disolución filtrada de 0.1 mL y se llevó a dilución hasta 10 mL; con respecto a los otros metales se midió su concentración directamente de la solución tratada.

2.1.3. Disoluciones.

Los reactivos que se utilizaron para la preparación de todas las soluciones en las técnicas analíticas empleadas durante la caracterización fisicoquímica; así como en la formulación de la solución modelo fue grado reactivo analítico de la marca JT BakerTM. Estas soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada grado Millipore.

2.1.4 Determinación de Sulfatos

La determinación de sulfatos se realizó de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-047-1981(anexo 1) [18] por método gravimétrico. Aquí los iones sulfatos son precipitados con la adición de cloruro de bario, en un medio ácido con pH entre 4.5 y 5. Una vez precipitado el sulfato de bario, que tiene la característica física de ser un sólido blanco, se puso en digestión durante cuatro horas y posterior a esto, fue filtrado y lavado (el papel filtro empleado es de la marca whatman del No.40 sin cenizas), una vez que se lavó por completo, se calcinó durante una hora a 800° C, después de este tiempo se dejó enfriar y se pesó el sulfato de bario en una balanza analítica OHAUSTM.

2.1.5 Determinación de Cloruros

La cantidad de cloruros se determinó de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-SCFI-2001(anexo 2) [19]. El método empleado fue una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. El propósito de esta valoración es hacer que la plata reaccione con los iones cloruro, formando un precipitado, que es el cloruro de plata con coloración blanca;

cuando se agota el cloruro, comienza la precipitación de cromato de plata, el cual puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo. Cuando esto sucedió se consideró finalizada la valoración y se determinó la concentración de cloruros mediante cálculos reportados en la norma.

2.1.6 Determinación de Ácido Bórico

Se empleó una valoración ácido-base con hidróxido de sodio, utilizando un agente complejante (citrato de sodio), para evitar que se precipite el Níquel en forma de hidróxido, además, para facilitar la determinación del ácido bórico, se agrega manitol a la solución. Este compuesto le proporciona características de ácido fuerte al Ácido Bórico; una vez realizada la valoración, se determina la cantidad de ácido mediante ecuaciones reportadas en la literatura [20].

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica es posible sintetizar una disolución modelo que se empleará en los estudios subsecuentes.

2.2 Estudios de microelectrólisis de una solución modelo de Ni (II).

En los estudios de microelectrólisis se desarrollaron diferentes técnicas electroquímicas, tales como el potencial de circuito abierto, voltamperometría cíclica y cronoamperometría en estado estacionario. Los experimentos se realizaron en una celda típica de tres electrodos, con un contra electrodo de grafito, y un electrodo saturado de sulfatos como referencia ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat), SSE); todos los valores de potencial fueron referidos a este electrodo. El electrodo de trabajo fue un disco rotatorio (RDE) de acero inoxidable 316L (figura 2.2). La superficie del electrodo se pulió usando un paño y como abrasivo alúmina Micropolish de tamaño 0.05 micrones.

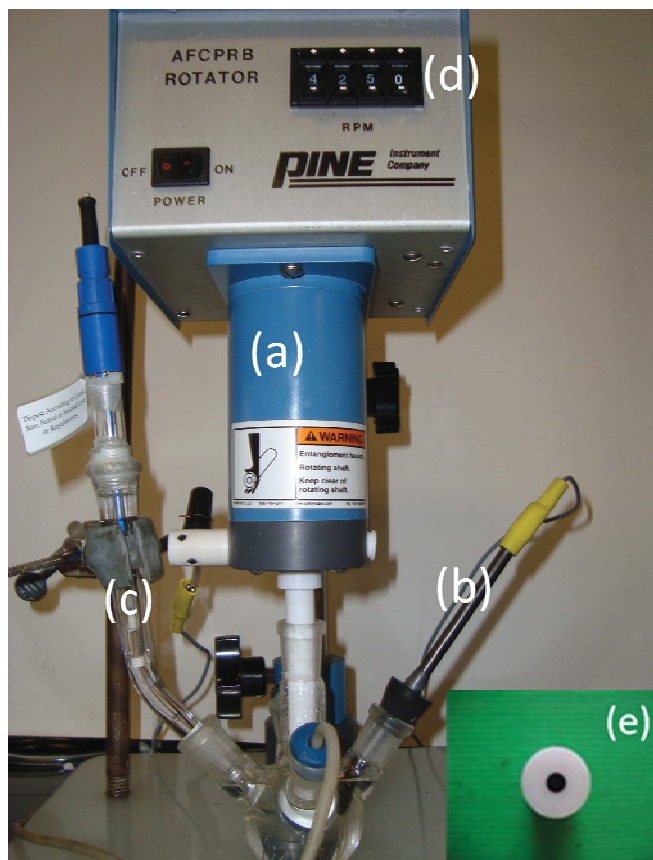


Figura 2.2: Celda típica de 3 Electroodos. (a) electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 316e, (b) contra electrodo de grafito (c) electrodo de referencia ($Hg/HgSO_4/K_2SO_4(sat)$) (d) controlador de velocidad y (e) recuadro que muestra una vista transversal del RDE de acero inoxidable 316L. [2.]

Para la microelectrólisis se empleó un Potenciostato-Galvanostato PARSTAT® 2273 con capacidad de 2 A, acoplado al software de adquisición de datos PowerSUITE® Electrochemistry. En los experimentos con agitación controlada se empleó un sistema de disco rotatorio PINE™ modelo AFCPRB ROTATOR (Figura 2.2).

2.2.1 Potencial de circuito abierto

La prueba de potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) consiste en registrar el potencial que se genera en la interfase electrodo-solución a corriente cero. Es decir, no existe una perturbación del sistema con un cambio de potencial eléctrico, generado por una fuente externa. Este estudio se realiza con el fin de determinar el tiempo de inmersión adecuado en el que el sistema alcanza un estado estacionario, es decir, el tiempo en el que no existen reacciones

químicas involucradas en la interfase metal-solución. Esta determinación permite obtener superficies reproducibles en los estudios electroquímicos subsecuentes [7].

El periodo de tiempo en el que se midió el OCP, para el electrodo de disco rotatorio, fue de una hora con treinta minutos.

2.2.2 Voltamperometría cíclica

Con el propósito de observar el comportamiento electroquímico del sistema Ni(II)/Ni(0) se realiza un estudio de Voltamperometría Cíclica (VC). La VC es una técnica de escaneo reversible por medio de una onda triangular simétrica y da como resultado una gráfica de corriente contra potencial en donde es posible observar el intervalo de potenciales donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas del sistema Ni(II)/Ni(0). Es decir, de manera análoga, se obtiene un “espectro” del comportamiento del sistema en un intervalo de potenciales donde se puedan identificar las reacciones más importantes en el proceso de reducción de los iones Ni(II).

En la figura 2.3 se muestra la señal de una onda triangular simétrica (a) empleada para la voltamperometría cíclica y su resultado característico (b).

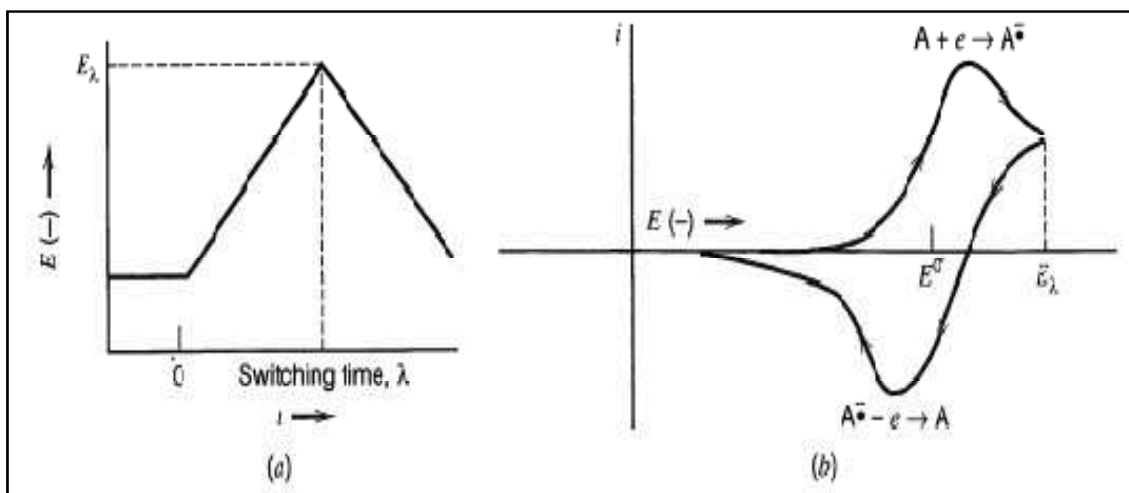


Figura 2.3 Perturbación y respuesta obtenida en un experimento de voltamperometría cíclica. (a) Barrido de potencial cíclico (onda triangular). (b) Respuesta: corriente contra potencial (voltamperograma cíclico [21])

La VC se llevó a cabo iniciando el barrido hacia potenciales negativos. El barrido inicia desde el potencial de circuito abierto (OCP) hacia un potencial de -1.5 vs. SSE, regresando hacia un potencial de 0 V vs. SSE a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

2.2.3 Cronoamperometría en estado estacionario.

La cronoamperometría es una técnica, que a diferencia de la voltamperometría cíclica, no se aplica la onda triangular sino que se impone un solo pulso de potencial que se mantiene constante durante un periodo de tiempo que dura el experimento. Posterior a éste se da otro potencial inverso el doble de periodo de tiempo que el primero, lo que da como resultado una curva de corriente contra tiempo. Cabe señalar que la técnica se encuentra en un régimen de difusión en estado estacionario (en VC el régimen de difusión es no estacionario).

El cambio de potencial del electrodo a un potencial anódico para el caso de electrodeposición de níquel, permite limpiar la superficie del electrodo, debido a la reacción de oxidación del níquel metálico y su consecuente redisolución.

En la figura 2.4 se muestra la señal característica de la cronoamperometría y su resultado gráfico.

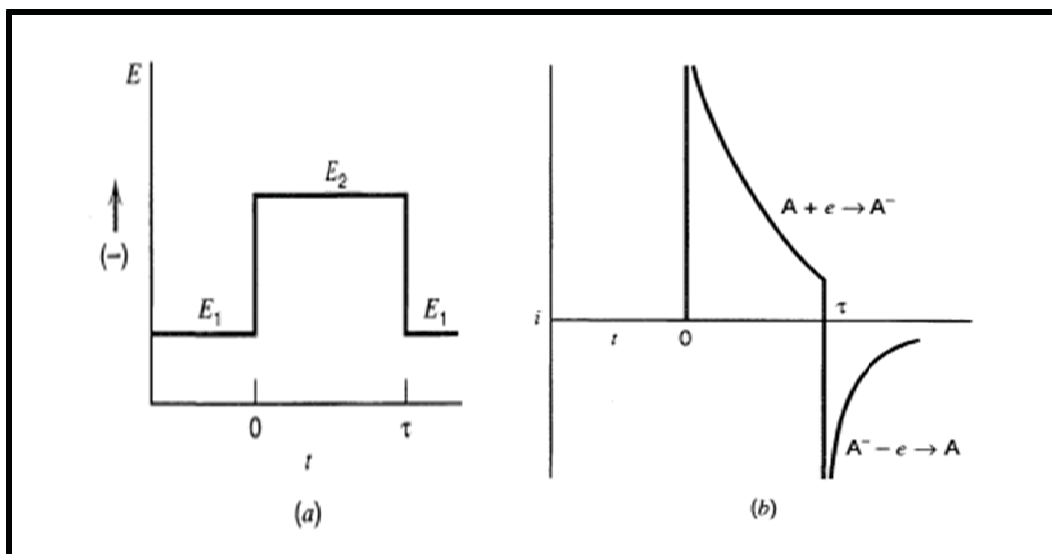


Figura 2.4 (a) señal característica de la cronoamperometría. (b) Resultado gráfico de corriente contra tiempo [21]

Para fine de este experimento se aplicaron una serie de pulsos de potencial al RDE, comenzando del potencial de circuito abierto ($\sim 0.55 \text{ V vs. SSE}$), en un intervalo de potencial de $-1.4 \text{ V} < E < -$

0.8 V vs. SSE durante diez segundos con incrementos de 50 mV a diferentes velocidad de rotación del electrodo (100, 300, 500,700 y 900 rpm).

Después de cada prueba de microelectrólisis, el RDE fue pulido a espejo con alúmina de 0.05 micrón. El electrodo se enjuaga con abundante agua desionizada y después llevado al ultrasonido con la finalidad de eliminar los residuos de alúmina.

2.3 Estudios de macroelectrólisis de una solución modelo de níquel.

Para el desarrollo de la macroelectrólisis, se empleó un reactor RCE, que se muestra en la figura 2.5 y 2.6, consiste en un reactor cuyo cuerpo es de vidrio Pyrex de 600 mL con baño de temperatura acoplado(Figura 2.5 No. 1). En la Tabla 1 se muestran los parámetros del RCE utilizado en este trabajo. Los ánodos son seis placas de DSA (ánodos dimensionalmente estables de RuO₂/TiO₂, Figura 2.7), se encuentran sujetas a las paredes del recipiente del reactor (Figura 2.5 No. 2). El alimentador de corriente del electrodo cilíndrico, fue una pastilla de cobre puro (Figura 2.5 No. 3), la cual se le adapta un resorte, garantizando siempre el contacto entre el colector de corriente y el RCE. Para hacer rotar al cilindro, se adaptó a un motor de revolución variable CaframoTM (Figura 2.5 No. 4). La alimentación de los ánodos se llevó a cabo por medio de un tornillo con tuerca en cada caso. El electrodo de referencia es un SSE, (Figura 2.5 No. 5).

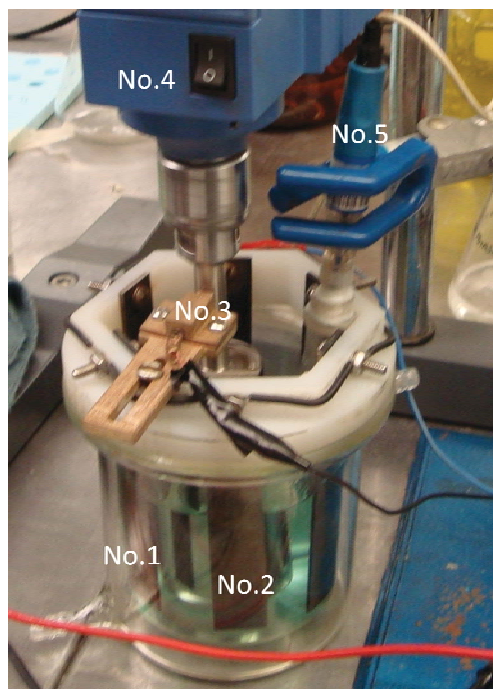


Figura 2.5. Reactor electroquímico utilizado para la recuperación del níquel contenido en la solución modelo de enjuague; No.1 Cuerpo del reactor, No.2 ánodos DSA (ánodos dimensionalmente estables por sus siglas en inglés), No.3 conector de pastilla de cobre, No.4 Motor de revolución variable Caframo, No.5 electrodo de referencia SSE ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$)

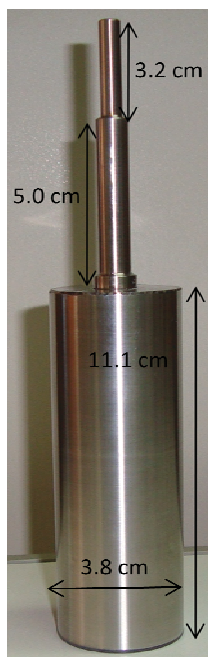


Figura 2.6 Electrodo de cilindro rotatorio RCE

Tabla 2.1. Parámetros del RCE. [3]

Volumen de reacción (V_R)	350 cm ³
Diámetro (d) y longitud (L) del RCE respectivamente.	3.8 cm y 11 cm.
Área del RCE (A_{RCE}) en contacto con la solución.	80 cm ²
Longitud y ancho de los contraelectrodos.	13 x 2 cm
Espacio inter-electrónico.	1.75 cm
Área del contraelectrodo (A_{CE}) (seis placas)	84 cm ²
Coefficiente de Difusión (D)	$1.298 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Viscosidad cinemática (μ)	$0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Los ánodos son dimensionalmente estables de dióxido de rutenio soportados sobre titanio, es importante mencionar que estos ánodos tiene un área real mucho mayor al área geométrica debido a la rugosidad del electrodo y a la dispersión del catalizador RuO₂, por otro lado estos ánodos tienen la función de placas deflectoras, que favorecen la turbulencia en el RCE [3].

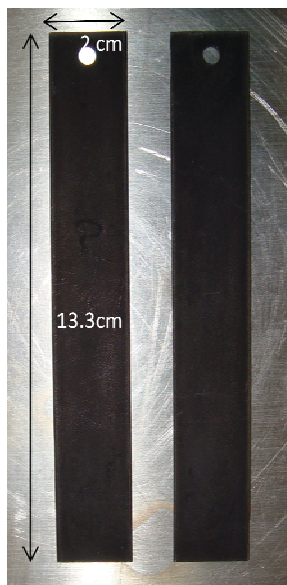


Figura 2.7 Anodos DSA con sus dimensiones

Para realizar las electrólisis se utilizó un potencióstato-galvanostato Princeton Applied Research™ modelo VMP3 conectado mediante una interface a una computadora empleando el software EC-Lab. A este potencióstato se acopló una fuente de poder Princeton Applied Research™ de 20 A y 20 V de capacidad.

Todos los estudios de macroelectrólisis se realizaron con la solución modelo bajo condiciones de control de pH y sin control de pH, para poder obtener la mejor velocidad de rotación del electrodo y así llevar a cabo la experimentación en un enjuague industrial real.

2.3.1 Caracterización de la cinética en el RCE

El estudio cinético en el RCE consiste en seguir la velocidad de deposición de níquel en el electrodo de cilindro rotatorio a través de los cambios de concentración en la solución con respecto al tiempo.

El cambio de concentración en la disolución, fue evaluó tomando una muestra de la solución que se encuentra en el RCE a determinados tiempos de electrólisis, las muestras obtenidas se analizan por absorción atómica con el mismo equipo descrito en la sección 2.1.2 para determinar la concentración de níquel y así construir las curvas de grado de conversión contra tiempo.

Todas las electrólisis se llevaron a cabo bajo potencial constante (seleccionado de los estudios de microelectrólisis mencionados en la sección 2.2). Para las pruebas sin control de pH el tiempo de electrolisis fue de 90 minutos y de 120 minutos para las pruebas con control de pH.

El control de pH se realizó adicionando de manera controlada, NaOH, 1M con el fin de mantener el pH de la solución en un intervalo de $3.9 \geq \text{pH} \geq 4.1$ debido a que este es el intervalo de pH óptimo para realizar la electrodeposición de níquel [22]

Las electrólisis se hicieron a diferentes velocidades de rotación del electrodo (200, 300, 500, 700 y 900 rpm). Con el fin de estudiar la influencia de la velocidad de rotación en la recuperación de Níquel.

2.3.2 Caracterización de solución modelo y enjuague industrial mediante UV-Visible.

Se realizaron estudios de UV-visible a la disolución modelo y al enjuague de niquelado empleando un espectrofotómetro de la marca Diode Array Spectrophotometer HP modelo 8452A.

2.3.3 Electrólisis aplicada a un enjuague de niquelado.

Se realizan estudios de voltamperometría cíclica para los enjugues de niquelado con la finalidad de observar si hay algún desplazamiento en el intervalo de potencial de la reducción de níquel; la electrólisis en el RCE se efectúa sobre el efluente de niquelado con el objetivo de remover la mayor cantidad de níquel de dicha disolución, las condiciones de velocidad de rotación, control de pH y densidad de corriente fueron seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos de la sección 2.3.1.

2.3.4 Caracterización del depósito de Níquel en el RCE.

El níquel depositado en la superficie del electrodo, tanto en las pruebas con la disolución modelo y el efluente real, se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX por sus siglas en Inglés), empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL™, mod. JSM-5900LV acoplado a espectrómetro de energía dispersa (EDS) OXFORD™, mod. 7274 [23], con la finalidad de observar la composición del depósito así como su morfología.

Además las películas de níquel fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (XRD). Los patrones de difracción de rayos x fueron obtenidos con un difractómetro Siemens D500 (Radición CuKalfa), en el intervalo angular de 4 a 70° en 2 θ .

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACION DEL RCE EMPLEANDO UNA SOLUCION MODELO DE Ni(II)

3.1 Caracterización Físicoquímica

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica del RCE, que incluyen los estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis utilizando una solución modelo sintetizada a partir de los resultados de la caracterización físicoquímica. Los resultados de dicha caracterización se presentan en la tabla 3.1 donde se hace una comparación entre las características de la solución del efluente de níquelado y la solución modelo.

Tabla 3.1: Resultados de las características físicoquímicas del agua de enjuague de Níquel de una industria de cromado de plástico y su comparativo con la solución modelo [24]

Efluente.	pH	Conductividad (mS)	Ni (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Sulfatos (ppm)	Cloruros (ppm)	H ₃ BO ₃ (ppm)
Industrial	6.85	13.86	1468	1.03	5.0	1096	425	2832
Modelo	4.53	2.1	1200	0	0	1200	350	2800

La concentración de níquel es más alta en comparación con los demás metales presentes, debido a que se analiza un enjuague proveniente de una etapa de níquelado. Por otro lado, las concentraciones de los contraiones son altas; y la relación que guarda el sulfato, el cloruro y el ácido bórico, con respecto al níquel, es similar a la de un baño Watts, mientras que el pH y la conductividad son favorables para la recuperación de níquel del medio electrolítico. A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.1 se preparó una solución modelo.

3.2 Caracterización Termodinámica

La Figura 3.1 muestra un diagrama de zonas de predominio para el sistema Ni (II)/Ni(0), a $[Ni(II)]_{tot}=0.02$ M, $[SO_4^{2-}]_{tot}=0.02$ M, $[Cl^-]_{tot}=0.0096$ M y $[H_3BO_3] = 0.01$ M (condiciones



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.

experimentales de solución), esto con el propósito de determinar los intervalos de pH adecuados para llevar a cabo la recuperación de níquel.

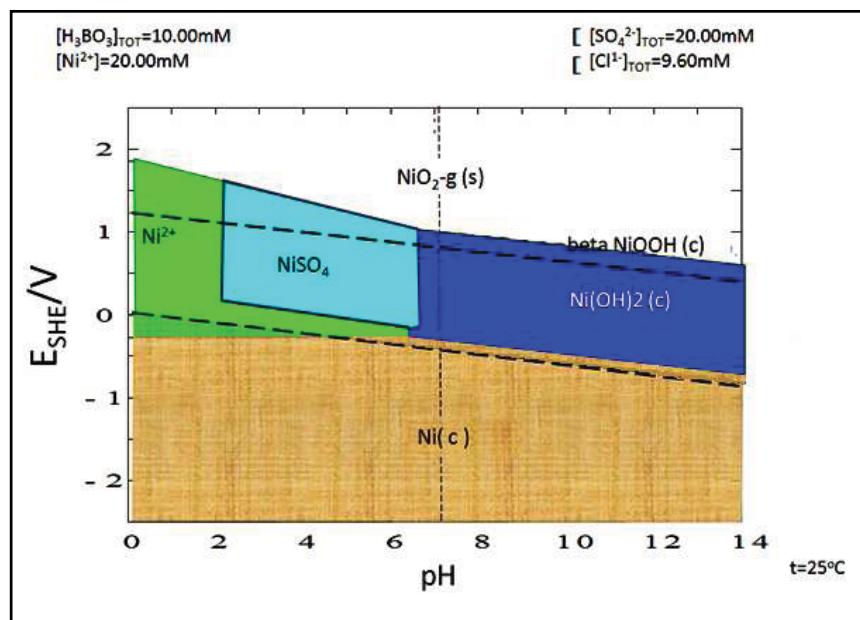


Figura 3.1. Diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix, para el sistema Ni (II) / Ni, en un medio de 0.02 M [SO₄²⁻] y una concentración de 0.02 M Ni (II) a 25°C.

El diagrama TPDZ (tipo Pourbaix, Figura 3.1) del sistema Ni (II)/Ni muestra que las especies solubles predominantes de Ni (II) existen en el intervalo de $0 < \text{pH} < 6$, a partir de $\text{pH} > 6$, aparece una especie sólida Ni (OH)₂. Este tipo de especies sólidas precipitan en los efluentes contaminados, por lo que es necesario evitar su formación en la recuperación de níquel metálico. Por otro lado, la línea punteada inferior representa el equilibrio redox entre las especies H⁺ y H₂, observándose que la reducción de los protones, se inicia a potenciales menores a 0 V vs. el electrodo normal de hidrogeno (SHE por sus siglas en Ingles, la conversión para SSE a SHE es sumar 0.64 V al valor del SSE); mientras que la reducción de níquel, a pH ácido, se lleva a cabo a potenciales más negativos. Este hecho implica que las reacciones de electrodeposición de níquel y de reducción de protones se llevan a cabo de manera simultánea, en medios ácidos (pH < 2). La formación de especies de hidróxidos de níquel y la competencia de las reacciones simultáneas de reducción de níquel y protones, disminuye el intervalo de pH, en el cual la recuperación de níquel debe de ser realizada, dicho intervalo se propone que sea entre $4 < \text{pH} < 5$. Por otro lado, a potenciales más positivos se observa la formación de especies de óxidos de níquel de mayor número de oxidación; el estudio de estas especies queda fuera de los objetivos de este trabajo.

3.3 Pruebas de microelectrólisis

Para estos experimentos se realizaron diferentes técnicas electroquímicas como son: determinación de potencial de circuito abierto (OCP), voltamperometría cíclica y cronoamperometría en estado estacionario, con la finalidad de poder obtener el intervalo de potencial donde el proceso de Ni(II)/Ni(0) está limitado por transporte de masa.

3.3.1 Potencial de Circuito Abierto

La Figura 3.2 muestra el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) obtenido en la solución modelo sobre un electrodo de acero inoxidable 316 durante 5400 segundos.

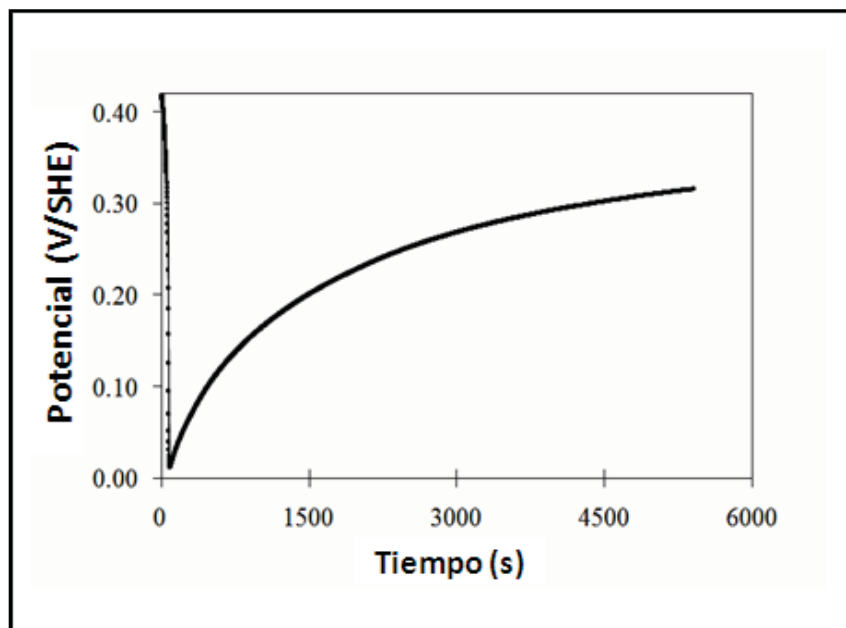


Figura 3.2. Variación del potencial de circuito abierto (OCP), de un electrodo de acero inoxidable 316, con el tiempo de inmersión en la solución modelo de un enjuague de níquel.

La Figura 3.2 muestra una modificación importante del potencial con el tiempo de inmersión. El cambio del potencial con respecto al tiempo indica la existencia de alguna reacción química entre el electrodo y la solución. En los primeros segundos, se observa una caída brusca de potencial en la dirección negativa, para después variar a potenciales menos negativos. Este comportamiento es típico en el acero inoxidable, debido a la formación de la capa protectora característica de dicho material. Con el propósito de obtener superficies reproducibles en los

experimentos de voltamperometría y cronoamperometría, se determinó que el tiempo de inmersión del electrodo en la solución debe ser de 1200 s, antes de cada experimento.

3.3.2 Voltamperometría Cíclica (VC)

En la Figura 3.3 se muestra la voltamperometría cíclica realizada en la solución modelo sobre un electrodo de acero inoxidable a 50 mV s^{-1} desde el OCP hasta un potencial $E = -0.86 \text{ V}$ vs. SHE en la dirección negativa, y regresando a $E = 0.64 \text{ V}$ vs. SHE en barrido de potencial inverso.

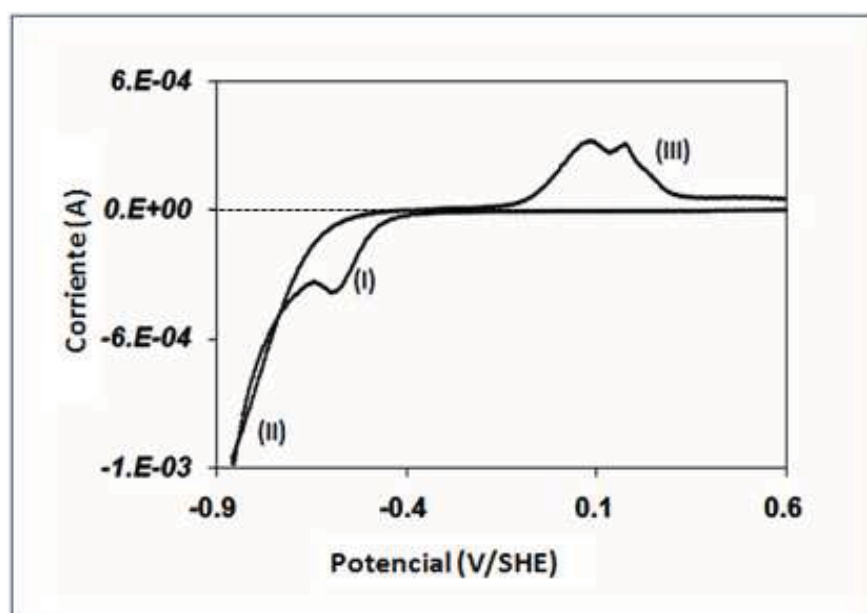


Figura 3.3 Voltamperometría cíclica característica sobre electrodo de acero inoxidable 316 (0.312 cm^2 , $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$) en una solución modelo de un enjuague de níquel. El barrido de potencial se inicia en dirección negativa a partir del OCP (0.19 V vs SHE). La línea punteada marca la zona de corriente cero.

En la Figura 3.3 se observa en el barrido directo de reducción un pico, a un potencial en -0.71 V vs. SHE y en el barrido inverso, se observan dos picos, a potenciales de 0.09 V y 0.195 V vs. SHE. El pico de reducción está asociado al proceso de electrodeposición del Ni(II), por otro lado la corriente observada a un potencial de -0.86 V vs. SSE está asociada con la reducción de iones H^+ en solución, que es favorecida por el depósito de níquel recién depositado. Los picos observados en la dirección positiva están asociados al mecanismo de oxidación de níquel depositado en el electrodo. Este mecanismo es complejo, y no es de interés en este trabajo.

Cabe mencionar que, aunque la técnica de voltamperometría cíclica describe de manera cualitativa los procesos involucrados en la reducción de níquel, es necesario el uso de algunas otras técnicas electroquímicas, con el propósito de caracterizar de manera precisa los fenómenos asociados a dicho proceso de reducción. Una de estas técnicas es la construcción de las curvas de $I_{\text{muestreada}}$ vs E /SHE a partir de la obtención de curvas con pulso de potencial. El uso de esta técnica es preferible sobre la voltamperometría cíclica, debido que esta última involucra solamente la competencia entre la formación de los depósitos en la interface y la polarización del electrolito, lo que se puede evitar con la técnica pulso de potencial. Por otro lado con el uso de esta técnica, al contrario de las técnicas de barrido, permite trabajar en un potencial determinado, sobre superficies nuevas, por lo que es posible controlar fácilmente los efectos del cambio de área del electrodo debido al depósito metálico. Además la construcción de curvas $I_{\text{muestreada}}$ vs E /SHE, se puede determinar el intervalo de potencial donde la reducción de Níquel está limitado por difusión.

3.3.3 Cronoamperometría en régimen de difusión estacionario

Del estudio voltamperométrico anterior, en régimen de difusión no estacionario, se selecciona el intervalo de potencial en que se lleva a cabo el estudio cronoamperométrico en régimen de difusión estacionario del depósito de níquel. Este estudio consiste en aplicar una serie de pulsos de potencial al electrodo de disco de acero inoxidable, empezando del potencial de circuito abierto (~ 0.14 V vs. SHE) hasta un potencial comprendido en el intervalo -0.76 V $< E < -0.16$ V vs. SHE durante 10 segundos con incrementos de 50 mV. En estos casos, el electrodo es rotado a diferentes velocidades. A partir de los cronoamperogramas obtenidos, se construyeron las curvas $I_{\text{muestreada}}$ (a un tiempo de 4 s) contra potencial, a diferentes velocidades de rotación.

3.3.4 Curvas de corriente muestreada contra potencial.

A partir de los cronoamperogramas obtenidos, se construyen las curvas de corriente muestreada (4s) vs. Potencial impuesto (I-E). En dichas curvas se puede determinar el potencial donde el proceso de reducción Níquel está limitado por transferencia de masa.

En la figura 3.4 se muestra el procedimiento que se lleva a cabo para la construcción de la curva de corriente muestreada contra el potencial impuesto a un tiempo determinado. Utilizando la

técnica de cronoamperometría en estado estacionario, el inciso (a) muestra las perturbaciones que se le imponen al electrodo durante la cronoamperometría, el inciso (b) muestra la respuesta cronoamperométrica y el inciso (c) señala la curva I-E de corriente muestreada obtenida.

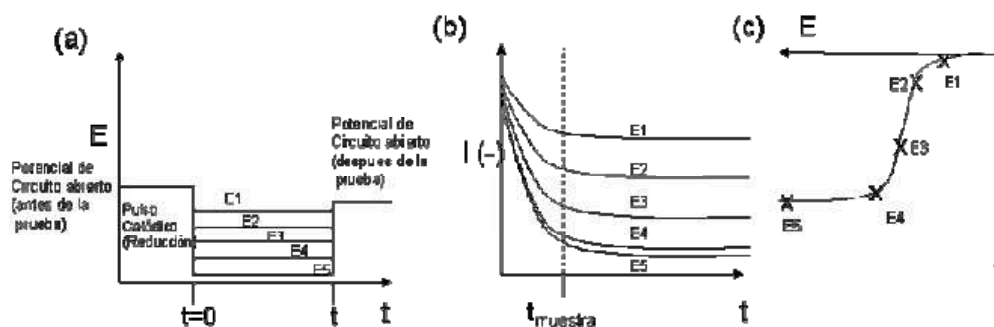


Figura 3.4. Esquematización de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada. a) Perturbación de potencial en el electrodo, b) Respuesta cronoamperométrica y c) Curva I-E[21]

En la figura 3.5 se muestra las curvas de corriente muestreada contra o potencial a diferentes velocidades de rotación del RDE construida empleando la metodología antes descrita.

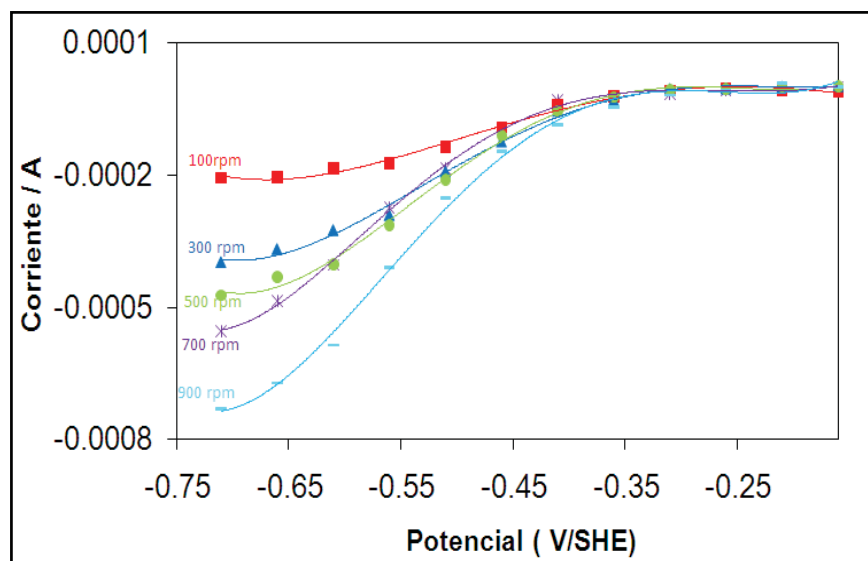


Figura 3.5 Curvas de corriente muestreada cada cuatro segundos, construidas a partir de los cronoamperogramas correspondientes, obtenidos en la solución modelo de un enjuague de níquel, sobre RDE de acero inoxidable 316 (0.312 cm^2), en intervalos de potencial desde -0.76 V a -0.16 V vs SHE, a diferentes velocidades de rotación indicados en la figura.

En el intervalo de potencial $-0.36 \text{ V} \leq E \leq -0.16 \text{ V}$ vs SHE, la corriente faradaica es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω (Figura 3.5); este comportamiento es característico de un proceso controlado por transferencia de carga. Por otro lado, en el intervalo de $-0.46 \text{ V} \leq E \leq -0.36 \text{ V}$ vs SHE, la corriente comienza a ser dependiente de la ω lo que es característico de un proceso controlado por difusión. Finalmente, en el intervalo $-0.76 \text{ V} \leq E \leq -0.46 \text{ V}$ vs SHE, se observa a $\omega \leq 500 \text{ rpm}$, la corriente es independiente del potencial, característico de un proceso limitado por difusión; a $\omega > 500 \text{ rpm}$, parece existir otro proceso acoplado, asociado a la variación de la corriente con el potencial. En el proceso de depositación de níquel no se aprecia una meseta, debido principalmente a dos factores: el níquel metálico favorece la reducción del medio y el cambio de área en el electrodo de disco rotatorio.

3.3.4.1 Estudio Ilcovic-Levik.

Con el fin de establecer de manera general, el mecanismo de reducción del Ni(II) en la solución modelo, se evalúa la relación funcional de las curvas $I_{\text{muestreada}} - E$, para $\omega \leq 500 \text{ rpm}$, utilizando el modelo de Ilkovick, para régimen de difusión estacionario [21,25]; descrito por las ecuaciones 3.1 y 3.2 (Figura 3.6). Este modelo considera que las concentraciones interfaciales siguen al ley de Nernst y que la capa de difusión es constante [21,25]. La ecuación 3.1 corresponde a la reducción de una especie soluble presente en el electrolito que se reduce y forma, en la interfase, una especie cuya actividad es diferente a uno (especie soluble o adsorbida); mientras que, en el caso en donde la especie que se forma en la interfase tiene actividad uno (formación de una fase pura), la relación I-E está descrita por la ecuación 3.2.

$$E = A + \frac{2.3RT}{zF} \text{Log} \left(\frac{I_D - I}{I} \right) \quad (3.1)$$

$$E = A + \frac{2.3RT}{zF} \text{Log}(I_D - I) \quad (3.2)$$

Donde:

E= Es el potencial aplicado durante el proceso de reducción.

A= Es una constante dependiente del potencial estándar del par redox.

T= Temperatura del sistema

R= Constante universal de los gases

Z=Número de electrones intercambiados

F= Número de Faraday

I_D = Corriente límite

I= Corriente obtenida al potencia aplicado E.

La figura 3.6 muestra el análisis, utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2, de la curva $I_{muestreada}-E$, obtenida de los cronoamperogramas correspondientes, a una velocidad (ω) de 500 rpm.

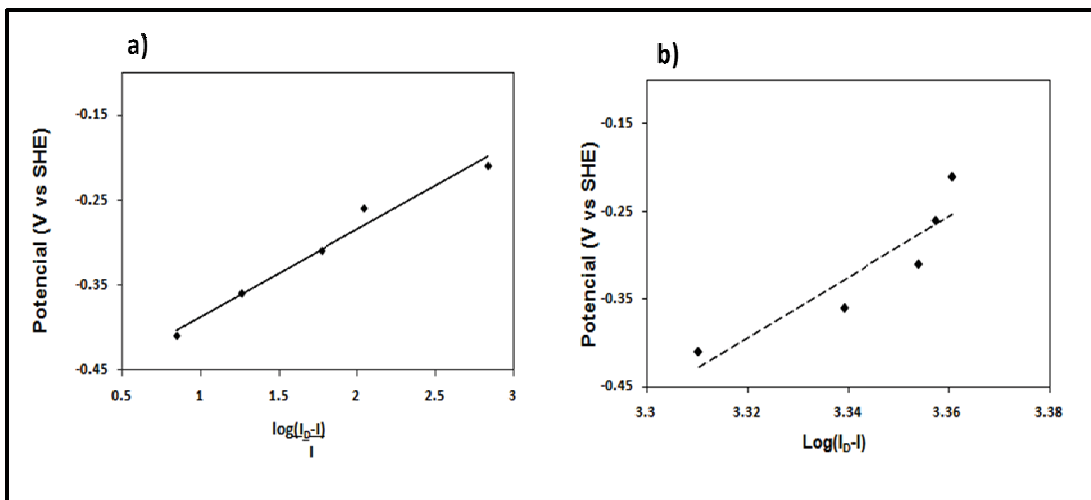


Figura 3.6 Análisis tipo Ilkovic (ecuaciones 1 y 2) de la curva $I_{muestreada}-E$, construida a partir de los cronoamperogramas correspondientes, que fueron obtenidos en la solución modelo de un enjuague de níquel, sobre un RDE acero inoxidable 316 (0.312 cm^2 , $\omega=500 \text{ rpm}$)

En el caso de que la reducción del Ni(II) se llevara a cabo, en una sola etapa para formar el níquel metálico, la ecuación 3.2 debería describir el comportamiento de la curvas $I_{muestreada}-E$; sin embargo, esto no ocurre, ya que los datos experimentales no se ajustan a esta ecuación (Figura 3.6b). Por otra lado, los datos experimentales de la reducción del Ni(II) sobre acero inoxidable, obtenidos en la solución modelo de un enjuague de níquel se ajustan a la ecuación 3.1 (Figura 3.6a), indicando que la reducción inicial del Ni(II) forma una especie cuya actividad es diferente de uno. Esto concuerda con lo informado en la literatura, en donde se propone la formación de

$Ni(I)_{ads}$, como intermediario en la formación de electrodepósitos de níquel [20]. La línea recta de figura 3.6a tiene una pendiente de 108 mV década, indicando que la etapa limitante de la reducción de Ni(II) es un proceso de transferencia de carga lento; ya que Bard [19] propone que para un sistema de transferencia de carga rápido, la pendiente de la relación de Ilkovic es de 59.1 mV década⁻¹. Estos resultados indican que el depósito de níquel se lleva a cabo a través de al menos, dos etapas: Ni(II)/Ni(I)_{ads} y Ni(I)_{ads}/Ni(0); así como que el paso determinante Ni(II)/Ni(I)_{ads} es lento.

Estas dos etapas pueden ser explicadas si se toma en cuenta el diagrama TPDZ de la sección 3.2 y los mecanismos de electrodeposición propuestos en la literatura [18, 20, 24] Uno de estos mecanismos se basa en que la reducción del catión de Ni (II) se lleva a cabo, mediante dos pasos monoelectrónicos, siguiéndole la reducción de los protones presentes en la solución. Estas reacciones proceden según una ruta, que implica una especie intermediaria que comienza la transferencia de la carga. Varios autores [22,26] asumen que la reducción del níquel en un electrólito de sulfatos ocurre muy probablemente a través de los iones hidroxilo de níquel (Ni(OH)⁺) en donde este ion es el portador probable de la carga.

Un probable mecanismo propuesto es el siguiente:



Y la subsecuente reducción de los protones favorecida por el depósito de níquel. Este hecho es debido a que las superficies de níquel facilitan la adsorción y recombinación de los protones presentes en solución. El esquema general es:



Se ha considerado que el paso monoelectrónico descrito por la reacción 3.5 es la reacción determinante del proceso de electrodeposito de níquel. [7.].

Finalmente, del análisis de la Figura 3.5, se seleccionó un intervalo de potencial entre $-0.76V < E < -0.46 V$ vs. SHE donde el proceso Ni(II)/Ni se encuentra limitado por el transporte de masa,

para llevar a cabo los estudios de electrólisis en un reactor de cilindro rotatorio, RCE. Esto es debido a que los reactores operados en condiciones de límite por transporte de masa, presentan un mejor rendimiento.

3.4 Pruebas de macroelectrólisis

3.4.1 Estudio de la electrodeposición del sistema Ni (II)/Ni(0) en RCE

La figura 3.7 muestra el decaimiento de la concentración normalizada de Ni (II) como función del tiempo de electrólisis a diferentes velocidades de rotación del cilindro rotatorio.

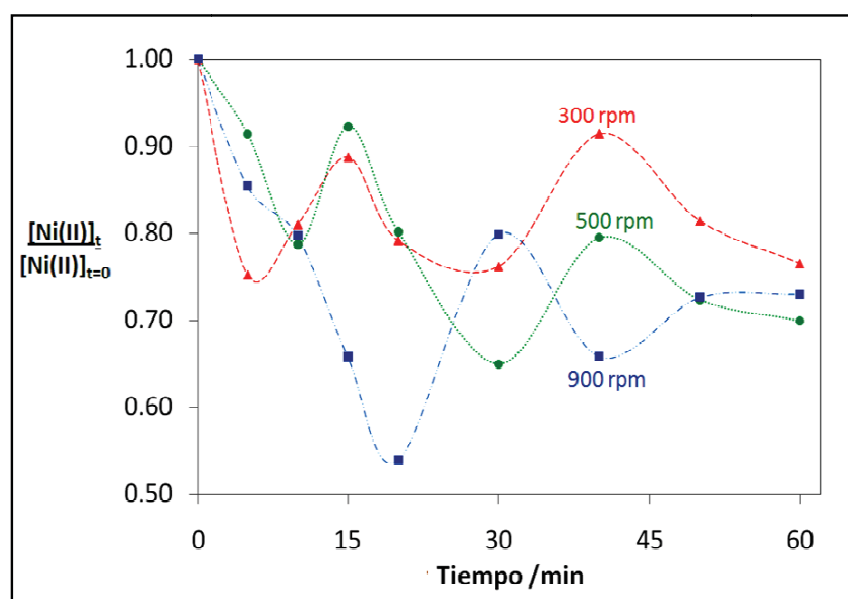


Figura 3.7 Decaimiento de la concentración de níquel en función del tiempo de electrólisis en el RCE de acero inoxidable, en la solución modelo de enjuague sin control de pH. El potencial aplicado fue de $-0.76 V$ vs. SHE para las velocidades de rotación mostradas en la Figura.

En las curvas de decaimiento de la concentración de níquel, de la figura 3.7, se observan tres diferentes zonas de comportamiento, para todas las velocidades de rotación.

En la primera zona, se observa un decaimiento de la concentración de Ni (II), casi exponencial para las tres velocidades y que depende de la velocidad de rotación: conforme la velocidad de

rotación aumenta, la tasa de recuperación de Ni (II) también aumenta. Posteriormente, se presentan oscilaciones, es decir, un periodo de decaimiento y otro de aumento en la concentración de Ni (II); este comportamiento está asociado a una redisolución del Ni depositado. Por último, se llega a un periodo en donde los cambios de concentración alcanzan un valor que permanece casi constante, por el resto de la electrólisis, asociado probablemente a una pasivación del electrodo. En todos los casos la recuperación fue inferior al 30%.

Con respecto a la zona 1, en donde se observa el decaimiento de la concentración de Ni (II), el proceso está limitado por transporte de masa de los iones Ni (II) en solución, (según la ec. 3.3 del mecanismo propuesto anteriormente) hacia la superficie del electrodo, formándose la especie electroactiva $NiOH^+$ de tal manera que la concentración de partículas electroactivas en la superficie del electrodo juega un papel determinante, pues esta especie adsorbida resulta ser un excelente catalizador para la evolución del hidrógeno molecular[22]. De tal manera que el índice de la adsorción de esta sustancia electroactiva se limita así por difusión cerca de la superficie del electrodo según la siguiente reacción:



La segunda zona de la curva, como se mencionó anteriormente, corresponde a la redisolución del níquel. Este fenómeno es debido a que la concentración de protones aumenta con el tiempo debido a la reacción de oxidación del agua en el ánodo:



De acuerdo a los diagramas TPDZ, se observa que conforme la concentración de estos protones aumenta, la separación de los potenciales estándar de los sistemas Ni (II)/Ni y H^+/H_2 aumenta, por lo que el níquel depositado es redisuelto químicamente por la reducción de los protones de acuerdo a:



Cabe señalar que para que la redisolución del depósito de níquel se lleve a cabo, los protones generados anódicamente deben de ser transportados a una gran velocidad hacia el cátodo. Entonces, entre más grande sea la velocidad de rotación del electrodo rotatorio, los protones se transportaran más rápidamente, disminuyendo el rendimiento del RCE en la recuperación de Níquel. Un indicador de este hecho son las eficiencias de corriente, presentados más adelante.

Por último la tercera zona, donde ya no se observan cambios en la concentración de Ni (II), existe un fenómeno de pasivación debido a la probable formación de hidróxido de níquel en la superficie del electrodo. Este hecho es debido a que conforme el níquel reacciona con los protones que vienen de la solución a la interface, la concentración de estos disminuye por lo que el pH interfacial se incrementa, dando lugar, a la formación de Ni (OH)₂ pasivo.

Todos los fenómenos que se presentan en la electrorecuperación de níquel, descritos anteriormente, pueden ser evitados, si se logra amortiguar la concentración de protones formados en el ánodo, mediante la adición de una base inorgánica durante la electrólisis del níquel, *p.ej.* NaOH. Esta base debe de ser añadida de tal forma que el pH sea controlado en el intervalo propuesto a partir de los diagramas TPDZ. ($4 < \text{pH} < 5$).

3.4.2 Estudios de macroelectrólisis con control de pH.

La figura 3.8 muestra el decaimiento de la concentración de Níquel (II) como función del tiempo de electrólisis a diferentes velocidades de rotación del cilindro rotatorio con control de pH.

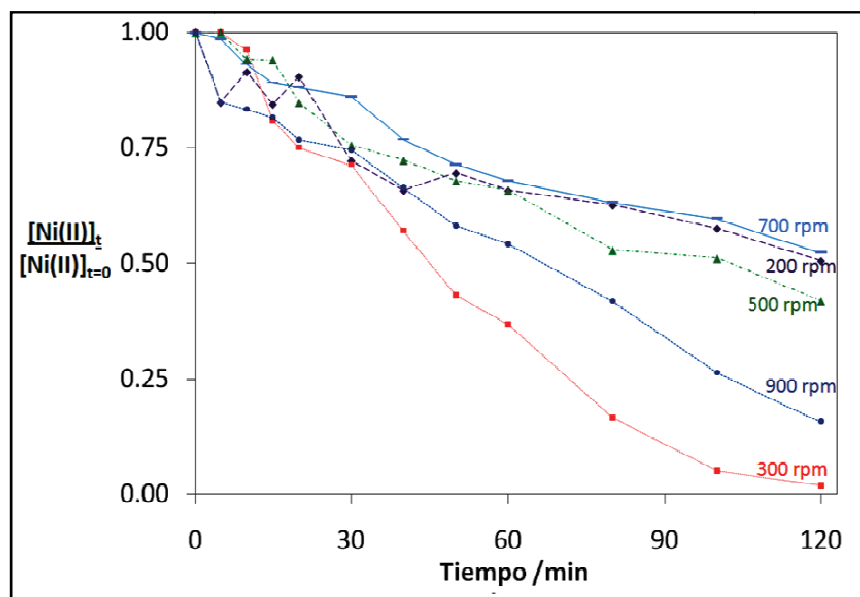


Figura 3.8 Decaimiento de la concentración de níquel en función del tiempo de electrólisis en el RCE de acero inoxidable, en la solución modelo de enjuague con control de pH. El potencial aplicado fue de $-0.76 V$ vs. SHE para las velocidades de rotación mostradas en la Figura.

Del análisis de la Figura 3.8, se observa un decaimiento de la concentración de níquel apreciable como función del tiempo de electrólisis. Sin embargo, dicho decaimiento no se ve favorecido por la velocidad de rotación del RCE, por el contrario, de acuerdo a las tendencias de deposición de la figura 3.8, a mayor velocidad de rotación, la deposición de níquel disminuye considerablemente. Este efecto indica que, cuando se lleva a cabo el control de pH, el depósito de níquel a velocidades de rotación menores de 300 rpm, el proceso está limitado por transferencia de masa, aunque hay generación de protones que son iones más pequeños y con mayor facilidad de difundirse en la solución, estos se pueden neutralizar evitando que se adsorban sobre el cátodo, además que la velocidad no favorece que estos lleguen rápidamente a las superficie, contrario a lo que sucede a velocidades mayores, el proceso igualmente se encuentra controlado por transferencia de masa, pero la diferencia es que a estas velocidades hay una mayor producción de protones, los que al generarse en mayor concentración, solo una cantidad se puede neutralizar, además que la velocidad alta facilita la difusión a través de la solución llegando más rápidamente al cátodo, estos se adsorben sobre la superficie, provocando que existan menores áreas activas y así disminuir la posibilidad de que el níquel se pueda depositar. Además como se mostró en la sección 3.2, la etapa determinante es la reducción de Ni (II), a un intermediario de Ni (I) y cuya transferencia de carga es lenta.

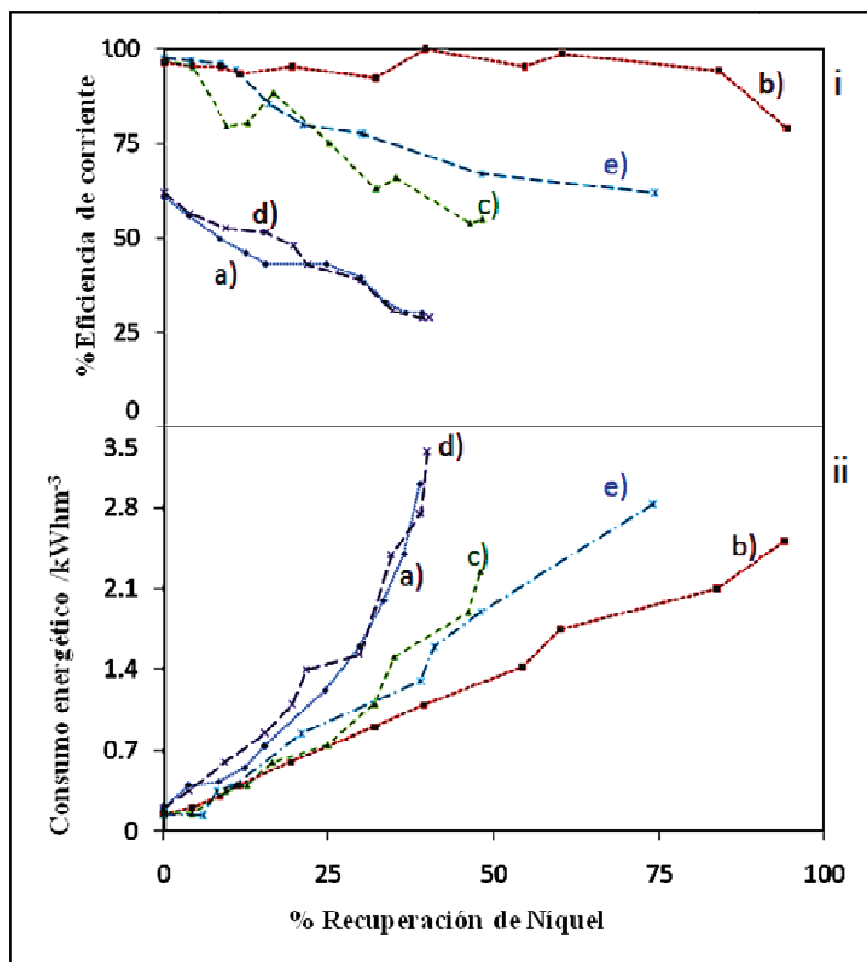
Por otro lado, el decaimiento en la concentración de níquel aumenta sensiblemente con el control de pH, hasta valores de recuperación mayores al 90 %. Esto debido a que el aumento de la concentración de protones, (ec. 3.9) promotores a su vez de la redisolución del ion hidroxido de níquel, está controlado por la adición del hidróxido de sodio.

3.4.2.1 Desempeño de las electrólisis

La Figura 3.9i muestra las eficiencias de corriente obtenidas para las 5 electrólisis mostradas en la Figura 3.8. Estas fueron obtenidas mediante la siguiente ecuación [26]:

$$\varphi = \frac{zF\Delta C V_r}{Q_t} \quad (3.11)$$

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} , V_r , el volumen de la solución en cm^3 , y Q_t es la carga total empleada en la electrólisis.



Figuras 3.9.: **i)** Eficiencias de corriente en función del porcentaje de níquel recuperado durante las electrólisis mostradas en la Figura 3.9; **ii)** Consumo energético obtenidos de los experimentos mostrados en la Figura 3.8; Las velocidades de rotación fueron de a)200, b)300, c)500, d)700 y e)900 rpm.

Del análisis de la Figura 3.9*i*, se observa una eficiencia de corriente del 93 % para un 94.5 % de recuperación de níquel, cuando la velocidad angular del RCE es 300 rpm(*b*); mientras que para una velocidad de 900 rpm(*e*), la eficiencia es de 66 % para un 72.1% de níquel recuperado. Por otro lado, para una recuperación mayor al 93 % de níquel, la eficiencia de corriente disminuye considerablemente, para el caso de 300 rpm(*b*). Esta disminución abrupta de la eficiencia después del 94.5 % de recuperación, está asociada con la reducción simultánea del medio. Cabe señalar que aunque las electrólisis se llevan a cabo de manera potencioestática, el hecho de que las eficiencias de corriente disminuyan conforme la velocidad de rotación aumenta, puede ser debido a que los protones generados anódicamente son transportados más rápido a la superficie del electrodo; a pesar del control de pH, estos protones favorecen entonces la redisolución en la superficie del electrodo, haciendo que las eficiencias de corriente disminuyan.

La Figura 3.9ii muestra el consumo de energía de las electrólisis realizadas como función de la cantidad de níquel recuperado. El consumo de energía se evalúa utilizando la ecuación [27]:

$$E_{\text{cons}} = \frac{zFE_{\text{cell}}\Delta C(1 \times 10^6)}{\phi 3.6 \times 10^6} \quad (3.12)$$

Donde E_{cons} es la energía de consumo en kWh m⁻³ de efluente, E_{cell} es el potencial de celda en V.

El consumo energético, en las cinco electrólisis aquí consideradas, conserva una tendencia lineal (Figura 3.9ii). Además, para un 94.5 % de recuperación de níquel, el consumo de energía es de 2.11 kW h/m³ a 300 rpm(b); mientras que para 900 rpm(e) se obtuvo un consumo de 2.78 kW h/m³ con una recuperación del 83.4 %. El consumo de energía obtenido por este tipo de tecnología es dos órdenes de magnitud menor que el de otras tecnologías, haciendo al reactor RCE una alternativa competitiva [23]. Este consumo energético competitivo está relacionado con el control de la eficiencia de corriente y a la utilización de ánodos DSA, que catalizan la evolución de oxígeno disminuyendo el potencial de celda.

Capítulo 4. Aplicación del RCE al tratamiento de un enjuague de níquelado proveniente de la industria de la Galvanoplastia.

En el presente capítulo se muestra la caracterización fisicoquímica, electroquímica y la aplicación del RCE (como se describió en el capítulo 2), sobre dos enjuagues de níquelado que provienen de diferentes industrias (enjuague a y b). Cabe mencionar que la primera caracterización se hizo a un enjuague típico de níquelado que viene de un proceso común de galvanoplastia [24]. Esta caracterización fisicoquímica y electroquímica se realizó con el propósito, de llevar a cabo la aplicación del RCE en la remoción de Ni(II), de los dos enjuagues de níquelado mencionados anteriormente. De esta manera, se pretende obtener un agua residual con la calidad deseada, ya sea para reutilizarla en el proceso de níquelado o desecharla al drenaje con la calidad que la norma mexicana requiere [29].

El análisis de los estudios de microelectrólisis, se realizaron con el propósito de observar si existía algún desplazamiento de potencial en el proceso de reducción de Ni(II), por la influencia de algún aditivo o abrillantador que pudiese tener del enjuague. En forma paralela del estudio de microelectrólisis; se analizaron ambos enjuagues por una técnica de espectroscopia UV-Visible, con la finalidad de observar los espectros de absorción de las soluciones industriales y compararlos con los obtenidos en la solución modelo.

Una vez que se completaron los estudios de caracterización en los enjuagues reales, se realizaron electrólisis en el RCE sobre dichos enjuagues. Las pruebas se realizaron a potencial constante (obtenido del estudio de caracterización descrito en el párrafo anterior), controlando el pH y a una sola velocidad de rotación del cilindro (300 rpm). Esta velocidad de rotación, se eligió con base a lo mostrado en el capítulo tres sección 3.3.2, donde se obtuvo la mayor recuperación de níquel y las mejores eficiencias con el menor consumo energético en una solución modelo sintetizada en base a un enjuague típico de níquelado.

También se muestran los resultados de grado de conversión, eficiencia y consumo energético así como el análisis de las características del depósito por medio de un estudio de XRD (Análisis de rayos X de electrones retrodispersos).



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

4.1 Caracterización Fisicoquímica de los Enjuagues de niquelado.

La Tabla 4.1 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica de los dos efluentes de niquelado industriales.

Tabla 4.1: Resultados de las características fisicoquímicas los enjuagues de niquelado provenientes de dos empresas del giro de la galvanoplastia

Efluente Industrial	pH	Conductividad (mS)	Ni (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Sulfatos (ppm)	Cloruros (ppm)	H ₃ BO ₃ (ppm)
(a)	6.85	13.86	1135	1.28	5.8	1086	385	2816
(b)	6.43	18.04	1781	0.5	0.04	534	853.5	7117

La concentración de níquel en ambos enjuagues es más alta en comparación con los demás metales presentes. Por otro lado, las concentraciones de los contraiones son altas; y la relación que guarda el sulfato, el cloruro y el ácido bórico, con respecto al níquel, el pH y la conductividad son favorables para la recuperación de níquel del medio electrolítico.

4.2 Estudio voltamperométrico y de espectroscopia UV-Visible para los enjuagues industriales.

4.2.1 Estudio voltamperométrico para los enjuagues industriales.

En la Figura 4.1, se muestran los voltamperogramas obtenidos de los enjuagues de niquelado a y b. Estos voltamperogramas se comparan con el que se obtuvo en la solución modelo (capítulo 3). Se observa que para las soluciones industriales, el potencial de reducción del sistema Ni(II)/Ni se desplaza hacia valores más negativos, en comparación con el potencial obtenido en la solución modelo.

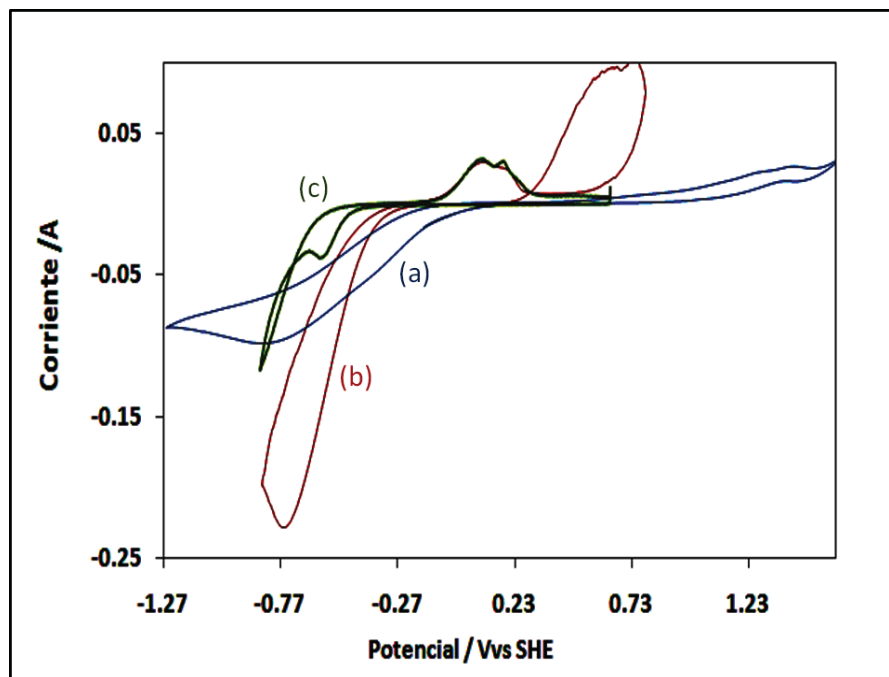


Figura 4.1 Voltamperometría cíclica de enjuagues de níquelado provenientes de dos empresas diferentes. (a) y (b) Estas son comparadas con el voltamperograma de la solución modelo (c), los tres voltamperogramas se realizaron sobre un electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 316, el barrido se hace en dirección catódica iniciando del potencial de circuito abierto a una velocidad 50mV/s.

Para el enjuague (a), la reducción de níquel comienza en 0.24 mV vs SHE (en la solución modelo comienza en $E = -0.4$ mV vs SHE) y el máximo del pico de reducción está en -0.78 mV vs SHE; mientras que en la solución modelo está en -0.71 mV vs SHE. Con respecto al enjuague de la empresa (b), el potencial de reducción (-0.26 mV vs SHE) comienza en valores más negativos que el de la empresa (a), pero menos negativos que del la solución modelo; el pico de reducción se encuentra en -0.77 mV vs SHE. Este hecho indica que el valor de pH (tabla 4.1) o los aditivos agregados durante el proceso de níquelado, afectan al potencial de reducción de Ni(II) debido a la especiación de los complejos de níquel en solución. [26]. Los resultados anteriores sugieren que en la solución modelo (figura 4.1(c)) la electrodeposición se lleva a cabo principalmente a partir de la especie $\text{Ni}(\text{OH})^+$, mientras que en la enjuague (a) se realiza de manera importante a partir de la especie NiSO_4 .

(El diagrama de pourbaix de la figura 3.1 muestra que la especie predominante a pH cercanos a 6 es NiSO_4). Por otro lado en el enjuague b), la corriente obtenida en el voltamperograma es mayor que en los otros enjuagues analizados (enjuague a y solución modelo), indicando que la recuperación de níquel en dicho enjuague, se lleva a cabo a mayor velocidad. De acuerdo a los

resultados obtenidos, el proceso de reducción de níquel es fuertemente influenciado por la composición de los enjuagues.

Para efectos de reproducibilidad de los voltamperogramas de los enjuagues de níquelado, al igual que para la solución modelo se realizaron pruebas de OCP, de los cuales los resultados solo muestran para la solución modelo en el capítulo tres.

4.2.2 Estudio de la presencia de Ni(II) por medio de espectroscopia UV-Visible en los enjuagues de níquelado.

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos (cloruro, amoníaco, entre otros). El efecto de dichos aniones sobre los metales de transición puede ser caracterizado mediante la obtención de espectros de absorción por medio de la técnica UV-visible.

En la figura 4.2 a, se muestra los espectros de absorción obtenidos para la solución modelo y los enjuagues de níquelado.

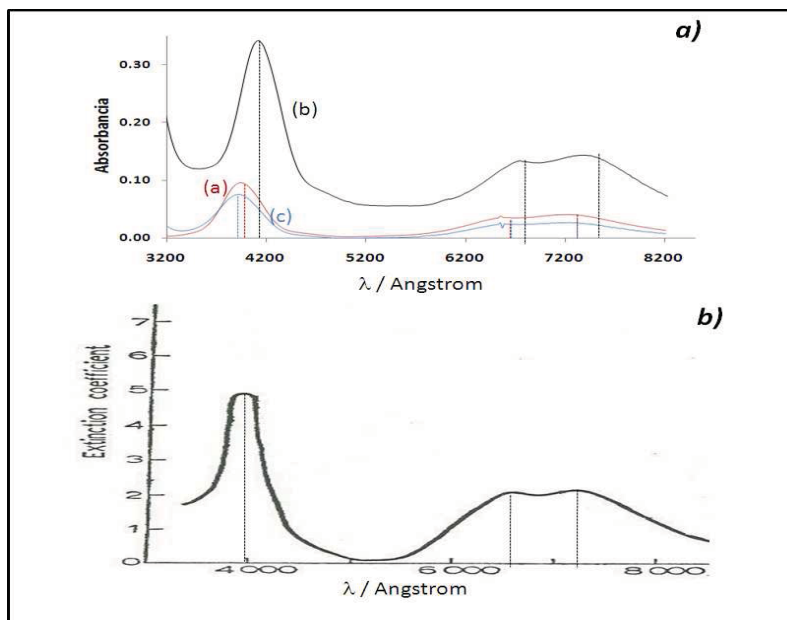


Figura 4.2: a) Espectros comparativos de una solución modelo y enjuagues de níquelado y b) espectro característico de la absorción $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. [30]

En ambos espectros se pueden observar principalmente tres picos, cuyos máximos se encuentran aproximadamente a las mismas longitudes de onda. De acuerdo al diagrama de Pourbaix de la solución modelo (descrito en el capítulo tres sección 3.2), las especies en los enjuagues de niquelado son: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y NiSO_4 . De acuerdo a los datos de la literatura [28], en la figura 4.2b se muestra el espectro característico de la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Comparando la figura 4.2a y 4.2b se observa que los máximos de los tres espectros coinciden, mostrando que en los tres enjuagues, la especie que se observa espectroscópicamente en la solución es $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a pesar del diferente pH de las soluciones. De acuerdo al diagrama de Pourbaix (figura 3.1) la especie NiSO_4 , es termodinámicamente estable en la solución, pero debido a su naturaleza, posiblemente no absorba en la región UV-Visible.

4.3 Remoción de Ni (II) contenido en un enjuague de niquelado mediante un reactor RCE

En la figura 4.3 se muestra la variación de la concentración normalizada de la reducción de Ni(II) en el RCE con respecto al tiempo de electrolisis.

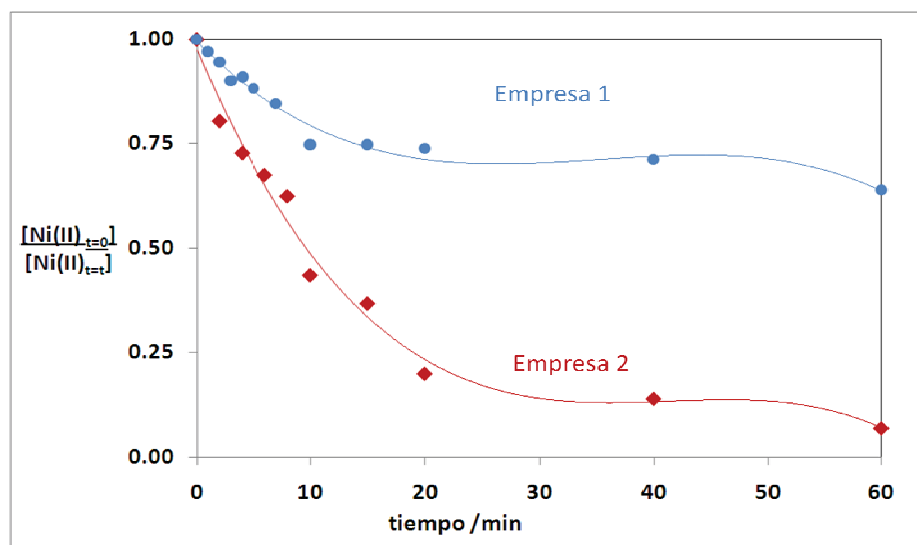


Figura 4.3 Variación de la concentración normalizada durante una hora de electrolisis en un reactor electroquímico de cilindro rotatorio de acero inoxidable 316, con una velocidad de rotación del electrodo de 300rpm, bajo control de pH en $3.9 < \text{pH} < 4.1$ e imponiendo un potencial de -0.96 mV vs SHE .

En la figura 4.3 se observa un cambio de concentración apreciable con respecto al tiempo de electrólisis, en los primeros diez minutos se muestra una disminución de concentración importante, cuando se rebasa este tiempo se comienza a mantener constante la tendencia de recuperación, es decir ya no varía tan rápido como en los primeros minutos.

La recuperación total del níquel para la empresa uno solo se obtuvo hasta un 52% del contenido de níquel, mientras que para el enjuague la empresa 2 se removió hasta en un 93% del contenido de níquel. Esto puede deberse a la concentración que tenía cada uno de los enjuagues antes de iniciar la electrólisis y a la cantidad de aditivos y abrillantadores que contenían los enjuagues.

La velocidad de rotación del electrodo, como se mencionó anteriormente, se seleccionó a 300 rpm debido a que fue la que demostró una mayor eficiencia de recuperación con la solución modelo (capítulo 3). El potencial impuesto para la electrólisis, se eligió de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 4.2.1, además el control de pH se llevó a cabo adicionando hidróxido de sodio.

Durante la electrólisis se obtuvieron depósitos de características particulares muy diferentes a las de la solución modelo, dichos depósitos se obtuvieron en forma de polvo de coloración oscura y muy fina (Figura 4.4). Esto es una ventaja para el proceso porque facilita la remoción del níquel sobre la superficie, además, durante la operación del reactor los depósitos se desprenden de la superficie del electrodo, beneficiando así al proceso, ya que al despegarse los depósitos, el reactor se puede operar en continuo. Cabe mencionar que debido a la naturaleza del electrodepósito de níquel, se pueden formar otras especies sólidas (e.g. Ni(OH)_2). Es por ello, que dichos depósitos fueron analizados por XRD, con la finalidad de verificar que el depósito que se obtiene es níquel metálico.

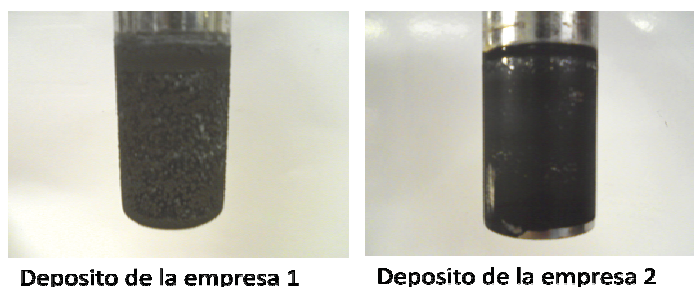


Figura 4.4 Depósitos de los enjuagues de níquelado.

La figura 4.5 muestra los difractogramas de las muestras de Ni obtenidas en electrolisis de baños de niquelado de dos diferentes industrias. De acuerdo a la base de datos [31] los picos que se registran en los tres difractogramas corresponden a los planos (111) y (200), de una fase cristalina de níquel metálico; así mismo la relación en la altura de los picos es semejante en cada una de las muestras metálicas caracterizadas.

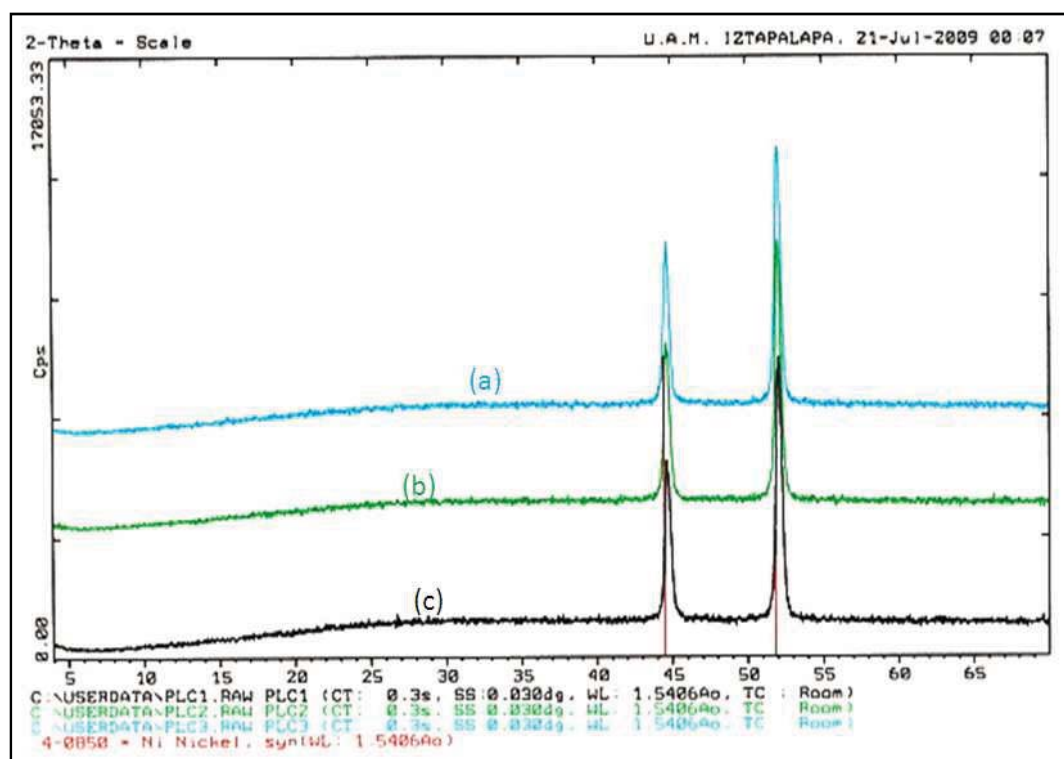


Figura 4.5 Dispersión de rayos X, para los depósitos obtenidos de la solución modelo(C) y los enjuagues de niquelado (a y b), donde la especie encontrada en el análisis es solamente Níquel.

De acuerdo a la figura 4.5, aunque la composición química de los dos enjuagues de niquelado y la solución modelo estudiados son diferentes, las condiciones establecidas en el reactor (hidrodinámicas, potencial) y el control de pH en la solución, son determinantes en el tipo de electrocristalización que se lleva a cabo sobre el electrodo de cilindro rotatorio.

Además, es importante señalar que en los tres baños electrolíticos solo se depositó níquel metálico, al menos hasta donde los rayos X pueden detectar.

4.4 Análisis del desempeño de la electrólisis

La eficiencia de la electrólisis para los enjuagues industriales se muestra en la figura 4.6, del análisis de dicha figura se encuentra que para la el enjuague de la empresa (a) la eficiencia de corriente aumenta hasta un 93% conforme aumenta el porcentaje de níquel recuperado, por el contrario la eficiencia correspondiente al enjuague de la empresa (b), hasta el momento donde se lleva el 20% de la recuperación la eficiencia es de 89%, después de este punto la eficiencia disminuye notablemente cuando aumenta la recuperación de Níquel, hasta el punto donde la eficiencia es del 15% con una recuperación del 93%.

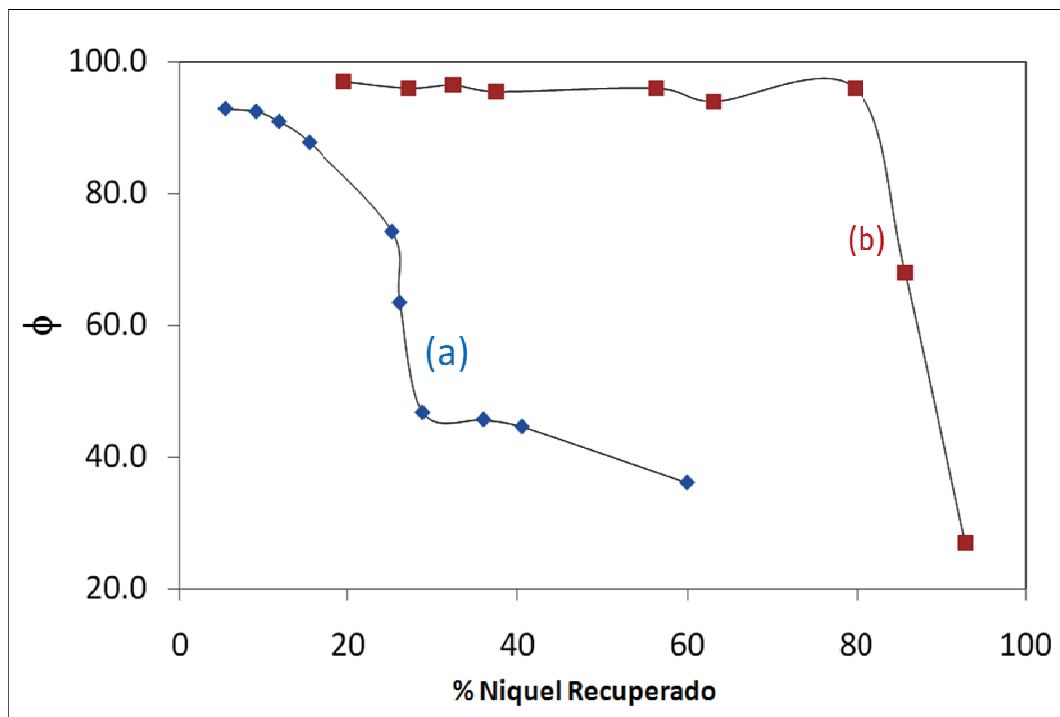


Figura 4.6 Eficiencia de corriente para la electrólisis de enjuagues de níquelado provenientes de dos industrias diferentes dedicadas al cromado de plástico.

Cabe señalar que la recuperación de Níquel (II) permite que esta agua pueda ser reutilizada en el mismo proceso de enjuague. Por otro lado si se requiere que la limpieza del agua sea mayor, entonces, se requiere utilizar otro tipo de reactor en serie con electro tridimensional (este último no está contemplado para la tesis).

En la figura 4.7 se muestra el consumo energético en función del porcentaje de recuperación de Ni(II). El consumo energético correspondiente a la electrólisis del enjuague (a), cuando la

recuperación es hasta el es de 30% el consumo energético se mantiene oscilando entre 1.2 y 2 kWh/m³, después de este punto aumenta abruptamente, para el enjuague (b) sucede algo parecido, en el se puede apreciar que el consumo energético hasta una recuperación del 80% se mantiene entre 1 y 4 kWh/m³ posterior a este punto el consumo se incrementa demasiado.

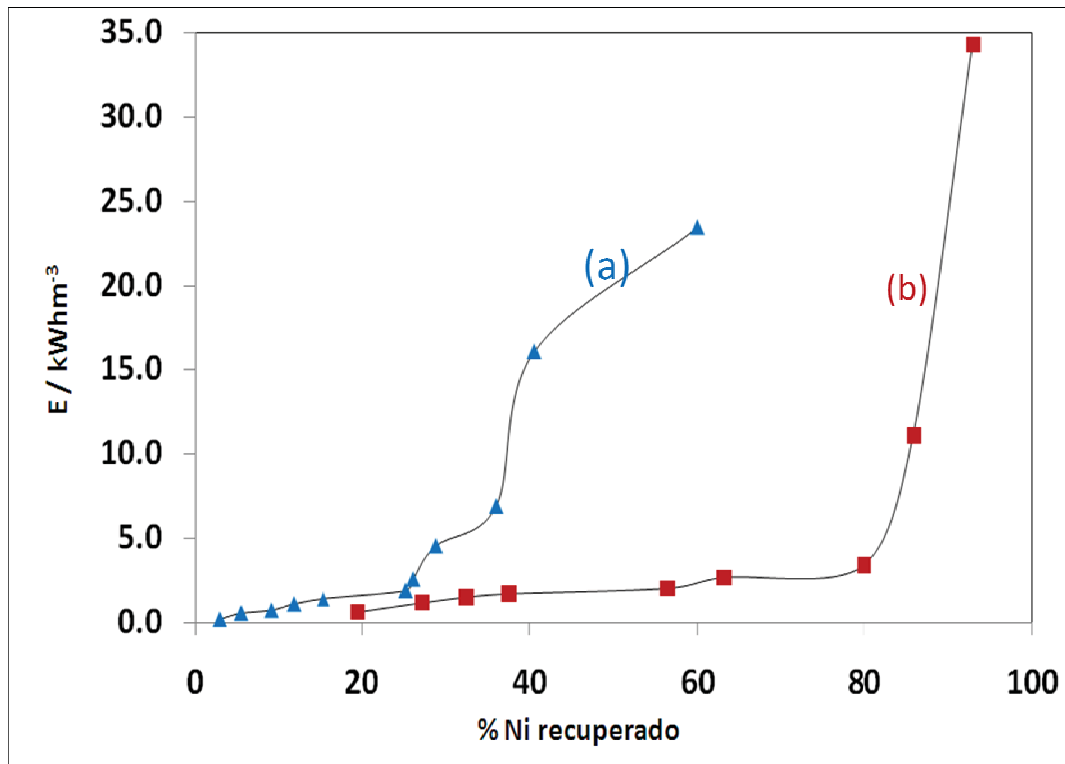


Figura 4.7 Consumo de energía empleado por metro cubico de enjuague de níquelado tratado con el RCE en función de la fracción recuperada de níquel, para los dos enjuagues industriales que se muestran en la grafica.

El consumo energético se calculó con la ecuación 3.12 denotada en el capítulo 3:

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

1X10⁶ y 3.6X10⁶ son factores de conversión de unidades.

4.5 Análisis de costos para el proceso electroquímico y de precipitación química en el tratamiento de efluentes de Niquelado

Con la finalidad de visualizar un panorama más amplio sobre el impacto económico que representa la tecnología electroquímica con respecto a la precipitación química, se ha realizado un estudio económico sobre ambos procesos. En la figura 4.8 se muestra una comparación de costos entre la tecnología electroquímica y la precipitación química tomando como base de cálculo una producción de $1.4 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ de enjuague de niquelado y asumiendo un costo de tratamientos con el método de precipitación de \$682.3 pesos por el volumen antes mencionado y un gasto de confinamiento por tambo igual a \$1500 pesos.

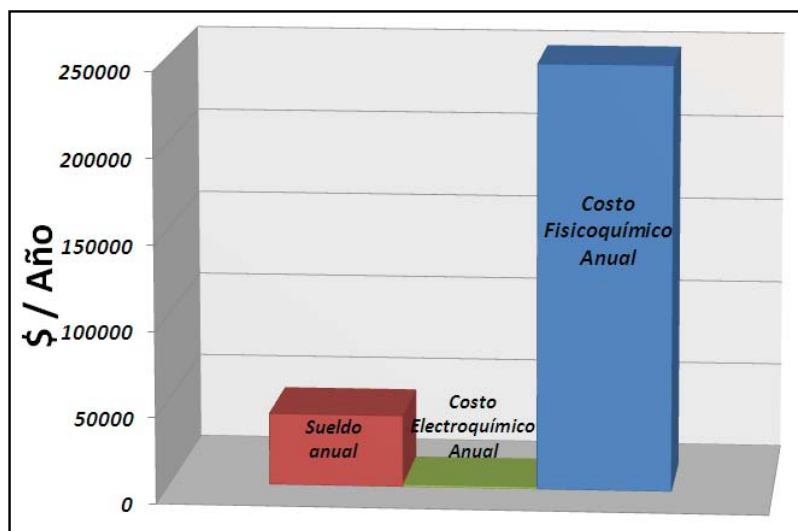


Figura 4.8: Estudio económico comparativo de la tecnología electroquímica con respecto a la precipitación química, teniendo como base de cálculo la producción de $1.4 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ de enjuague de niquelado, y un costo de tratamientos con el método de precipitación de \$682.3 pesos para el mismo volumen y un gasto de confinamiento por tambo igual a 1500 pesos. Se ha colocado el sueldo anual ya que este no varía de forma significativa para ninguno de los dos procesos.

Los costos del tratamiento por precipitación físicoquímica se incrementa debido a que en este proceso se tomas en cuenta los insumos de reactivos, en empleo de agua así como el confinamiento de lodos, esto representa una ventaja para el empleo del RCE, debido a que este reactor emplea únicamente energía eléctrica, y los productos que se obtienen de este proceso se

pueden reutilizar, como es el caso del agua que su calidad es optima para poder recircularse en el proceso de galvanizado o desecharse al drenaje.

De este estudio se muestra que el proceso empleado con el RCE es más económico que el de precipitación tradicional, ahora, se realizar un estudio sobre las ganancia que se tendrían durante los siguientes diez años, al comercializarse los valores metálicos se tiene la ventaja de que el costo de energía eléctrica consumida por el reactor es cubierta por los ingresos, además se tiene una ganancia importante para el dueño, a continuación se presenta dicho estudio proyectando el gasto que se realizaría en los próximos 10 años y las ganancias que se tendrían, auxiliándose de datos brindados por el grupo del banco mundial y sus predicciones para la economía mundial en el rubro de metales y minerales (tabla 4.2)

	2010	2011	2012	2015	2020
I. Metales y minerales (réal)					
1. Aluminio, \$/t	1,657	1,727	1,810	2,026	2,055
2. Cobre, \$/t	5,800	6,169	5,346	4,052	4,031
3. Oro, \$/onza troy	829	802	781	689	711
4. Minerales de hierro, cents/dmtu	99	99	90	65	67
5. Plomo, centavos/kg	186	197	189	146	150
6. Níquel, \$/t	14,499	15,628	14,805	12,155	12,646
7. Plata, cents/once troy	1,284	1,254	1,234	1,094	1,106
8. Estaño, centavos/kg	1,367	1,481	1,398	1,134	1,186
9. Cinc, centavos/kg	186	206	189	138	142

Tabla 4.2: Perspectiva del precio (en dólares) de los metales para la próxima década por parte del grupo del Banco Mundial.[32]Para efectos de cálculos posteriores el tipo de cambio manejado fue de \$13.05 pesos .

La tabla 4.2 muestra los costos que se prevén para los metales durante la década de 2010 a 2020, tomado en cuenta esto y que el costo del kWh en México tendrá incrementos mensuales previstos por la Comisión Federal de Electricidad de 0.3%[33], se realizó el análisis de gastos en consumó energético por año que se muestra en la figura 4.9.

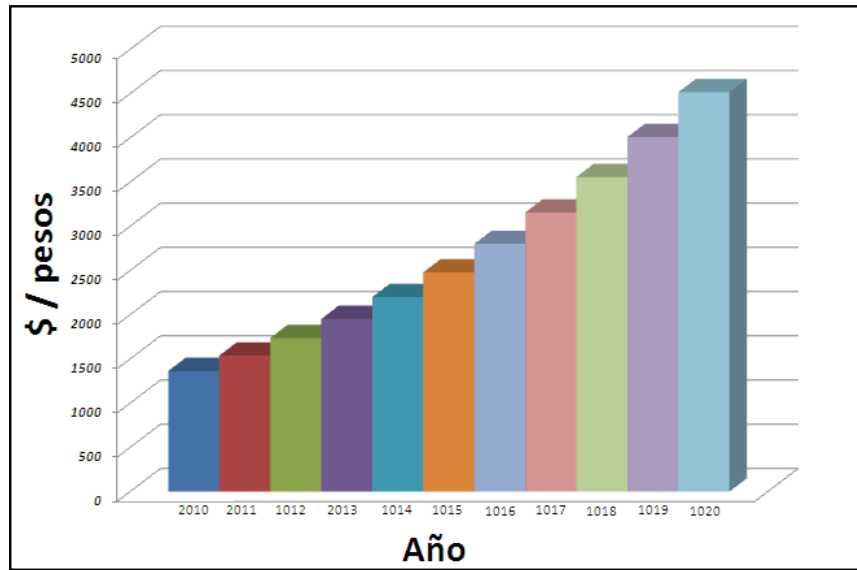


Figura 4.9: Incremento del gasto anual por consumo energético, durante un periodo de 10 años y un incremento porcentual mensual del 0.3% en el precio del kWh

Para fines de cálculo el porcentaje, el incremento mensual se tomo un valor critico del 1%, es decir los valores reportados en la grafica 4.9 están elevados porcentualmente de 0.3 a 1%, previendo alguna crisis o cambios importantes en la economía que eleve los precios de manera drástica, es por tal motivo que el incremento de precios de costo en el consumo de energía va desde 1400 pesos en 2010 hasta 4517 pesos en 2020.

Ahora en estos resultados y los datos proporcionados por el grupo del banco mundial se realizan los cálculos de las ganancias durante la década de 2010 a 2020 dando como resultado los datos reflejados en la figura 4.10.

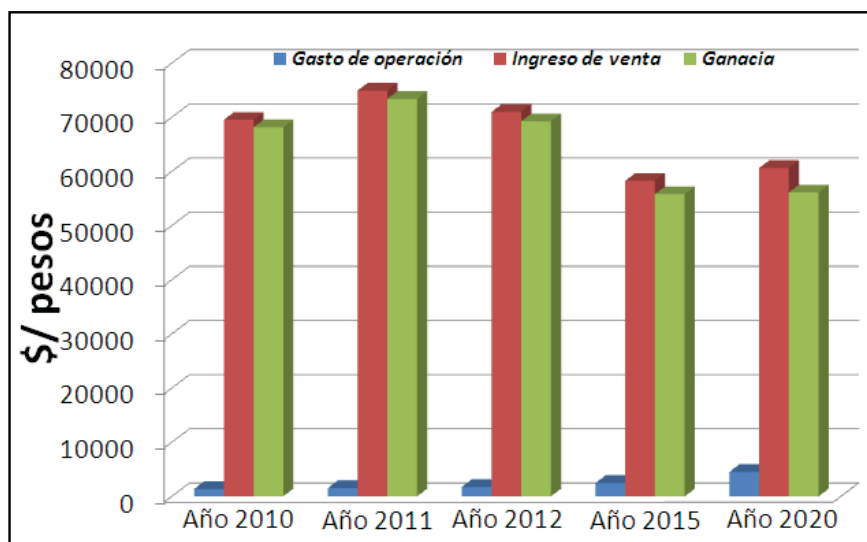


Figura 4.10: Ganancia anual comparada con los ingresos por venta de valores metálicos obtenidos con el RCE y el gasto energético para dicho reactor, previsto para el periodo de tiempo del año 2010 y 2020.

En la Figura anterior se muestran las ganancias obtenidas anualmente por la venta de Níquel metálico para los próximos diez años, dando un promedio anual de \$66876.68 pesos, tomando en cuenta que la inversión inicial para la construcción del reactor es de aproximadamente \$60000 pesos, significa que la inversión se recupera en un año.

4.6 Análisis de Impacto Ambiental

El reactor electroquímico propuesto en este trabajo puede considerarse de bajo impacto ambiental debido a que no genera ningún tipo de lodos que requieran confinamiento, dicha tecnología no necesita de empleos de químicos para precipitar los metales, por el contrario la recuperación del níquel en forma metálica (como producto de una calidad del 99 %, como se probó con los estudios de difracción de rayos X) le confiere al níquel electrorecuperado un valor agregado de reventa. Por otro lado, la calidad obtenida en las aguas de enjuague después de su tratamiento electroquímico en el RCE, pueden ser vertidas al municipal o ser recirculadas en alguna etapa del proceso de galvanizado.

La tecnología electroquímica propuesta en este trabajo, empleando el RCE, es una tecnología sustentable y limpia debido a que el níquel es recuperado en su forma más valiosa (forma

metálica), mientras que el agua tratada puede ser re-usada en el mismo proceso conduciendo a procesos que no contaminan.

CONCLUSIONES

Los efluentes provenientes del enjuague de niquelado, favorecen el depósito de níquel. Dadas sus características fisicoquímicas, se demostró que para una solución modelo, el potencial de reducción de níquel comienza en -0.36 V vs SHE teniéndose un máximo de corriente de reducción en -0.76 V vs SHE; a potenciales más negativos de -0.76 V vs SHE, la reducción del medio toma lugar. De las curvas de corriente muestreada se determinó, por una parte que el depósito de níquel se lleva a cabo a través de al menos dos etapas siendo la formación de NiOH^+ la etapa determinante.

La caracterización del transporte de masa en el RCE, muestra que el proceso de tipo catódico Ni (II)/Ni (0) se encuentra limitado por transferencia de masa, sólo en los primeros minutos de electrólisis ($0 \text{ min} \geq t \geq 20 \text{ min}$), luego de los cuales se presenta un fenómeno de redisolución del níquel; cuando no se controla el pH. Sin embargo, si la electrólisis se lleva a cabo controlando el pH de la solución, en un intervalo de $3.9 \geq \text{pH} \geq 4.1$, se obtiene una recuperación selectiva de níquel del 94.5% con una eficiencia de corriente de 93% y un consumo energético de 2.11 kW h/cm^3 .

Se ha demostrado que la velocidad de rotación del electrodo es un factor importante para la recuperación de níquel y se ha encontrado una velocidad de rotación óptima para la recuperación de níquel, esta velocidad es baja. Debido al efecto de la transferencia de masa en la solución por convección, las altas velocidades aproximan a la superficie en mayor cantidad los protones y en menor cantidad a las especies de Ni(II), lo contrario sucede en velocidades bajas (menos de 300 rpm). Esto se fundamenta también en que las eficiencias de corriente son bajas a velocidades altas, lo cual es debido a que la mayor parte de la corriente se está empleando para la reducción del medio y en velocidades bajas, la corriente se aprovecha en la reducción del níquel.

Se ha demostrado el efecto de la adición de tenso activos ó brillantadores sobre el potencial de reducción de níquel mediante la voltamperometría aplicada a la solución modelo y a dos enjuagues industriales reales, donde se muestra como se desplaza hacia potenciales más negativos, debido a la formación de complejos de níquel.

La recuperación de níquel contenido en enjuagues industriales, se lleva a cabo bajo condiciones controladas de pH y potencial, obteniéndose una disminución de concentración de hasta 94% con una eficiencia de corriente 96% y un consumo energético 3 kWhm^{-3}



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

El análisis de los datos presentados en este trabajo, son el punto de partida para obtener una correlación experimental que permita obtener los valores de corriente adecuados para llevar a cabo la remoción de Níquel mediante un control galvanostático. Cabe señalar que el modo de control galvanostático, es el más práctico para su utilización en la industria.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la utilización de un reactor con RCE es una alternativa técnicamente viable para la remoción de metales pesados contenidos en enjuagues; además de que este proceso preserva el medio ambiente, ya que no genera ningún tipo de descarga, lo que hace que esta tecnología sea limpia.

Los resultados alcanzados en este trabajo, permiten establecer las condiciones (E, I, w, pH) de operación de un reactor RCE a escala de laboratorio para llevar a cabo la recuperación eficiente de níquel de efluentes industriales provenientes de procesos de galvanoplastia.

ANEXOS



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.



SECRETARIA DE COMERCIO

Y

FOMENTO INDUSTRIAL

NORMA MEXICANA

NMX-AA-074-1981

"ANALISIS DE AGUA - DETERMINACION DEL ION SULFATO"

" ANALYSIS OF WATER - DETERMINATION OF SULFATE ION"

DIRECCION GENERAL DE NORMAS

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma Mexicana participaron los siguientes organismos e instituciones:

- SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.-
Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente. Dirección de Saneamiento del Agua.
- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS-
Centro de Investigación y Entrenamiento para Controlar la Calidad del Agua.
- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.-
Laboratorio.
- FERTILIZANTES DE MEXICO, S. A. DE C. V.-
Subgerencia de Investigación.
- CONTROL INDUSTRIAL, S. A.
- INSTITUTO MEXICANO DEL SEGURO SOCIAL.-
Departamento de Norma Técnicas.
- MERCK - MEXICO, S. A.
- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL.

"ANALISIS DE AGUA - DETERMINACION DEL ION SULFATO"

" ANALYSIS OF WATER - DETERMINATION OF SULFATE ION"

1 OBJETIVO

Esta Norma mexicana establece los métodos gravimétrico y turbidimétrico para la determinación del ion sulfato en aguas.

2 CAMPO DE APLICACION

Estos métodos son aplicables para la determinación del ion sulfato en aguas naturales y residuales con un ámbito de aplicación de 10 a 100 mg/L para el método gravimétrico, en este método puede ampliarse el ámbito, ajustando la cantidad de la muestra, y de 10 a 60 mg/L para el método turbidimétrico que se aplica cuando se requiere una determinación rápida de rutina o control de aguas industriales. (Ambos métodos expresados como SO_4^-).

3 REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor siguientes:

NMX-AA-003	“Aguas residuales-Muestreo”.
NMX-AA-014	“Cuerpos receptores-Muestreo”.
NMX-BB-014	“Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en laboratorio”.
NMX-AA-036	“Agua- Determinación de acidez total y alcalinidad total”.
NMX-B-231	“Requisitos de las cribas para clasificación de materiales”
NMX-Z-001	“Sistema general de unidades de medida- Sistema (SI) de unidades”.

4 DEFINICIONES

4.1 Absorción espectral

Es la separación de energía térmica o radiante por cualquier material. Cubre el campo del espectro electromagnético y es la base de los modernos métodos de la Química Analítica. El poder de absorción (absorbencia) de un material, se define como $\log I^0/I$ siendo:

I° la intensidad de la luz incidente e

I la intensidad de la luz emitida y está en función de la naturaleza química del material.

5 METODO GRAVIMETRICO

5.1 Principio o fundamento

El ion sulfato se precipita y se pesa como sulfato de bario después de eliminar la sílice y materia insoluble.

5.2 Interferencias

5.2.1 Errores positivos

Los sulfitos y sulfuros pueden oxidarse a sulfatos y precipitarse, la materia en suspensión, sílice, cloruro de bario, nitratos y agua, frecuentemente quedan ocluidos en el precipitado. Los silicatos solubles pueden insolubilizarse durante el desarrollo del método.

5.2.2 Errores negativos

Los sulfatos ácidos de metales alcalinos pueden no precipitar totalmente como sulfato de bario, debido a que quedan ocluidos en el precipitado como tales, y por lo tanto con un peso molecular menor.

NOTA 1.- El cromo y el hierro interfieren en la completa precipitación, una alta acidez solubiliza al sulfato de bario, en cambio una baja acidez facilita la precipitación de fosfato y carbonato.

5.3 Reactivos y materiales

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico, a menos que se indique lo contrario, cuando se mencione agua debe entenderse agua destilada o desionizada.

5.3.1 Acido fluorhídrico concentrado.

5.3.2 Solución indicadora de rojo de metilo.- Disolver 100 mg de sal sódica de rojo de metilo en agua y diluir a 100 cm³.

5.3.3 Solución de ácido clorhídrico 1:1

5.3.4 Solución de cloruro de bario.- Disolver 100 g de cloruro de bario dihidratado en un litro de agua, filtrar a través de un filtro de membrana o un filtro de papel antes de usar, 1 cm³ de esta solución es capaz de precipitar aproximadamente 40 mg de sulfato.

5.3.5 Reactivo de nitrato de plata - ácido nítrico. Disolver 8.5 g de nitrato de plata y 0.5 cm³ de ácido nítrico concentrado en 500 cm³ de agua.

5.3.6 Papel filtro de poro fino con contenido de cenizas conocido.

5.4 Aparatos

5.4.1 Baño de vapor.

5.4.2 Horno de secado, equipado con control de temperatura.

5.4.3 Mufla con indicador de temperatura.

5.4.4 Desecador.

5.4.5 Balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.

5.4.6 Cápsula de platino.

5.5 Procedimiento

5.5.1 Eliminación de sílice.

5.5.1.1 Si la concentración de sílice excede de 25 mg/L evaporar la muestra a sequedad en una cápsula de platino en un baño de vapor.

5.5.1.2 Agregar 1 cm³ de ácido fluorhídrico concentrado, (ver Nota 1), e inclinar la cápsula y rotar hasta que el ácido esté en contacto con el residuo.

NOTA 1

Esta operación debe efectuarse bajo campana y con el equipo de protección adecuado.

5.5.1.3 Continuar con la evaporación a sequedad, completar el secado en un horno a 453 K (180°C) y si está presente la materia orgánica, carbonizarla a la flama de un mechero.

5.5.1.4 Dejar enfriar y humedecer el residuo con 2 cm³ de agua y 1 cm³ de ácido fluorhídrico, evaporar a sequedad en un baño de vapor.

5.5.1.5 Añadir 2 cm³ de ácido fluorhídrico y llevar el residuo soluble en agua caliente y filtrar.

5.5.1.6 Lavar la sílice insoluble con porciones pequeñas de agua caliente, Continuar los filtrados y lavar.

5.5.2 En caso de que la muestra tuviera una concentración menor de 25 mg/L de sílice, efectuar el procedimiento anterior sin la adición de ácido fluorhídrico. Pasarla directamente de la flama del mechero a una mufla a 1073. k (800°C) durante una hora.

5.5.3 Transferir con pipeta volumétrica a un vaso de precipitados, un volumen de muestra clarificada que contenga no más de 50 mg de ion sulfato y ajustar a un volumen de 250 cm³.

5.5.4 Llevar a un pH de 4.5 - 5.0 con la solución de ácido clorhídrico 1:1, usando un potenciómetro o solución indicadora de rojo de metilo.

5.5.5 Adicionar de 1 a 2 cm³ de la solución de ácido clorhídrico 1:1, calentar la solución a ebullición y agitar lentamente, agregar lentamente solución de cloruro de bario caliente hasta que la precipitación sea completa. Añadir aproximadamente 2 cm³ en exceso de la solución de cloruro de bario. Si la cantidad de precipitado es pequeña, agregar un total de 5 cm³ de solución de cloruro de bario.

5.5.6 Digerir el precipitado a 353 K - 363 K (80°C - 90°C) durante 10 a 12 horas y no menos de 2 horas.

5.5.7 Mezclar una pequeña cantidad de la pulpa del papel filtro de cenizas conocidas con el precipitado de sulfato de bario y filtrar a temperatura ambiente. La filtración de la pulpa facilita y reduce la tendencia del precipitado a separarse.

5.5.8 Lavar el precipitado con porciones pequeñas de agua caliente, para que los lavados estén libres de cloruros y hasta que 10 cm³ de las aguas de lavado no produzcan turbiedad al adicionarles 1 cm³ del reactivo de nitrato de plata ácido nítrico.

5.5.9 Secar el papel filtro y precipitado en estufa, pasar a un mechero evitando que el papel filtro se inflame y posteriormente llevar a una mufla a 1073 K (800°C) durante una hora.

5.5.10 Enfriar en desecador y pesar.

5.6 Cálculos

El contenido del ion sulfato en mg/L se conoce aplicando la fórmula siguiente:

1 mg de BaSO₄ = 0.4115 mg de SO₄⁼

$$\text{mg de SO}_4^{\text{=}}/\text{L} = \frac{\text{A} \times 0.4115 \times 1000}{\text{B}}$$

En donde:

A = Peso del sulfato de bario, en mg

B = Volumen de la muestra original en cm³

5.7 Precisión

El método gravimétrico tiene una precisión del 1 %.

6 METODO TURBIDIMETRICO

6.1 Fundamento

El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión. La concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

6.2 Interferencia

En este método, interfieren la materia en suspensión en grandes cantidades y el color. La materia suspendida puede eliminarse parcialmente por filtración. Si ambos interferentes producen lecturas pequeñas en comparación con la de la concentración del ion sulfato, la interferencia se corrige según el inciso 6.5.4. La sílice en concentración de 500 mg/L y la materia orgánica en concentraciones altas, también interfieren, imposibilitando la precipitación satisfactoria del sulfato de bario.

En aguas normales, no existen otros iones además del sulfato, que formen compuestos insolubles con bario, bajo condiciones fuertemente ácidas. Efectuar las determinaciones a temperatura ambiente, con una variación del orden de \pm diez grados, no causa error apreciable.

6.3 Reactivos

6.3.1 Reactivo acondicionador - Mezclar 50 cm³ de glicerol con una solución que contenga 30 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, 300 cm³ de agua. 100 cm³ de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio.

6.3.2 Cloruro de bario (BaCl₂) en cristales, malla DGN 6.5 M - DGN 10 M (malla US No. 20 - No. 30).

6.3.3 Solución estándar de sulfato - Preparada como se describe en los incisos 6.3.3.1, ó 6.3.3.2. (1.00 cm³ de esta solución = 100 µ g de SO₄).

6.3.3.1 Aforar a 100 cm³ con agua, 10.41 cm³ de solución tituladora estándar de ácido sulfúrico 0.0200 N, especificada en el inciso 8.7 de la Norma mexicana NMX-AA-036 en vigor.

6.3.3.2 Disolver en agua 147.9 mg de sulfato de sodio anhidro y aforar a 1000 cm³.

6.4 Aparatos

6.4.1 Agitador magnético de velocidad de agitación constante, de tal modo que no ocurran salpicaduras y con magnetos de forma y tamaños idénticos.

6.4.2 Fotómetro.- Se necesita alguno de los siguientes de preferencia en el orden anotado:

6.4.2.1 Nefelómetro.

6.4.2.2 Espectrofotómetro, para usarse a 420 nm, y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm.

6.4.2.3 Fotómetro de filtro, equipado con filtro violeta que tenga una transmitancia máxima cercana a 420 nm y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm.

6.4.3 Cronómetro.

6.4.4 Cucharilla medidora, con capacidad de 0.2 cm³ a 0.3 cm³.

6.5 Procedimiento

6.5.1 Preparación de la curva de calibración

6.5.1.1 Estimar la concentración del ion sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbiedad con una curva de calibración preparada con el uso de los patrones de sulfato, durante todo el procedimiento.

6.5.1.2 Espaciar los patrones a incrementos de 5 mg/L en los límites de 0 a 40 mg/L de sulfato. Arriba de 40 mg/L, decrece la exactitud del método y pierden estabilidad las suspensiones de sulfato de bario.

6.5.1.3 Verificar la confiabilidad de la curva de calibración, corriendo un patrón con cada tres o cuatro muestras desconocidas.

6.5.2 Formación de turbiedad de sulfato de bario

6.5.2.1 Transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ una muestra de 100 cm³, o una porción conveniente aforada con agua a 100 cm³. Añadir exactamente 5.00 cm³ del reactivo acondicionador y mezclar en el aparato agitador.

6.5.2.2 Mientras la solución se está agitando, añadir el contenido de una cucharilla llena de cristales de cloruro de bario y empezar a medir el tiempo inmediatamente. Agitar durante un minuto exacto a una velocidad constante.
(Ver Nota 1).

NOTA 1.- La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe ser constante para cada corrida de muestras y de patrones, y debe ajustarse a casi el máximo al cual no ocurran salpicaduras.

6.5.3 Medición de la turbiedad del sulfato de bario

6.5.3.1 Inmediatamente después de terminar el período de agitación, verter algo de la solución a la celda de absorción del fotómetro y medir la turbiedad a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos. Debido a que la turbiedad máxima se presenta generalmente dentro de los 2 minutos y que de ahí en adelante las lecturas permanecen

constantes durante 3 a 10 minutos, se considera que la turbiedad, es la máxima lectura obtenida durante el intervalo de 4 minutos.

6.5.4 Corrección por el color o turbiedad de la muestra

6.5.4.1 Corregir por color y turbiedad presentes en la muestra original, corriendo blancos sin cloruro de bario.

6.6 Cálculos

El contenido del ion sulfato en mg/L, se conoce aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{mg/L SO}_4 = \frac{\text{mg SO}_4 \times 1000}{\text{cm}^3 \text{ de muestra}}$$

6.7 Precisión

La precisión de este método depende de las interferencias presentes y de la habilidad del analista. Cuando no hay interferencias y se efectúa un análisis cuidadoso, puede obtenerse una precisión del 5% de sulfatos ó 2 mg/L.

7 BIBLIOGRAFIA

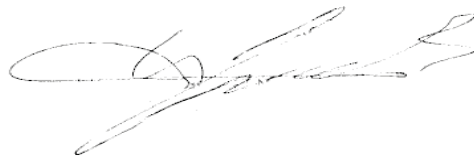
7.1 Standard Methods for the Examination of water and wastewater.- American Health Association.- American Water Works Association.- Water Pollution Control Federation.-14th Edition.

7.2 Diccionario de Química y de Productos Químicos.-Gessner G. Hawley.- Ediciones Omega, S. A. 1975.

8 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

No concuerda con ninguna Norma Internacional.

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS COMERCIALES DE LA
SECRETARÍA DE COMERCIO.



LIC. HECTOR VICENTE BAYARDO MORENO

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'R' followed by a long, sweeping horizontal stroke that curves upwards at the end.

DR. ROMAN SERRA CASTAÑOS.



**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORUROS
TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-073-1981)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL CHLORINE IN
NATURAL WATER, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**

0 INTRODUCCIÓN

El ión cloruro es uno de los iones inorgánicos que se encuentran en mayor cantidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, su presencia es necesaria en aguas potables. En agua potable, el sabor salado producido por la concentración de cloruros es variable. En algunas aguas conteniendo 25 mg Cl⁻/L se puede detectar el sabor salado si el catión es sodio. Por otra parte, éste puede estar ausente en aguas conteniendo hasta 1g Cl⁻/L cuando los cationes que predominan son calcio y magnesio.

Un alto contenido de cloruros puede dañar estructuras metálicas y evitar el crecimiento de plantas. Las altas concentraciones de cloruro en aguas residuales, cuando éstas son utilizadas para el riego en campos agrícolas deteriora, en forma importante la calidad del suelo.

Es entonces importante el poder determinar la concentración de cloruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas en un amplio intervalo de concentraciones.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de análisis para la determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

2 PRINCIPIO DEL MÉTODO

La determinación de cloruros por este método se basa en una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. En las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo así como en la forma del precipitado. En este momento se da por terminada la valoración.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

3.1 Aguas naturales

Agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, de tormenta residual y superficial.

3.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

3.3 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

3.4 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la

presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

3.5 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

3.6 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.7 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

3.8 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

3.9 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

3.10 Material de referencia



Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

3.11 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

3.12 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

3.13 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

3.14 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.15 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

3.16 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

3.17 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

3.18 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

3.19 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

3.20 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

3.21 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

3.22 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

3.23 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

\bar{x} es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;

$t_{\alpha/2}$ es el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %;



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- s es la desviación estándar de la muestra;
n es el número de réplicas, y
x es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

3.24 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

3.25 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

4 EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para este método.

4.1 Equipo

4.1.1 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

4.1.2 Potenciómetro para medición de pH

4.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso debe estar calibrado.

4.2.1 Frascos para muestreo de polietileno, polipropileno o vidrio de boca ancha de 500 mL de capacidad.

4.2.2 Bureta con certificado o en su caso debe estar calibrada

5 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se especifique otra cosa.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a)

Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min; b) Conductividad, $\mu\text{S/cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.

- 5.1 Nitrato de plata (AgNO_3)
- 5.2 Cloruro de sodio (NaCl)
- 5.3 Cromato de potasio (K_2CrO_4)
- 5.4 Hidróxido de sodio (NaOH)
- 5.5 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- 5.6 Sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado [$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]
- 5.7 Amoníaco concentrado (NH_3)
- 5.8 Disolución indicadora de cromato de potasio. Pesar aproximadamente y con precisión 50,0 g de cromato de potasio (ver inciso 5.3) y disolver en 500 mL de agua y añadir disolución patrón de nitrato de plata (ver inciso 5.9) hasta que se produzca un precipitado rojo claro. Proteger la disolución de la luz y dejar estabilizar durante 24 h después de la adición de la disolución de nitrato de plata. Filtrar la disolución para remover el precipitado y aforar a 1 L con agua.
- 5.9 Disolución estándar de nitrato de plata (0,014N). Moler aproximadamente 5,0 g de cristales de nitrato de plata (ver inciso 5.1) y secar a 100°C durante 2 h. Pesar aproximadamente y con precisión 2,4 g de los cristales pulverizados de nitrato de plata (ver inciso 5.1) disolverlos en aproximadamente 1 L. Valorar contra la disolución patrón de cloruro de sodio 0,014N (ver inciso 5.10).
- 5.10 Disolución patrón de cloruro de sodio (0,014N). Secar aproximadamente 3,0 g de cloruro de sodio (ver inciso 5.2) a 140°C. Pesar aproximadamente y con precisión 824,1 mg de la sal seca disolver en agua y aforar a 1 L en un matraz volumétrico. Se acepta el uso de patrón certificado.
- 5.11 Disolución de hidróxido de sodio (0,1N). Pesar aproximadamente y con precisión 4,0 g de hidróxido de sodio (ver inciso 5.4) disolver en 1 L de agua.
- 5.12 Disolución de ácido sulfúrico (0,1N). Tomar cuidadosamente 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (ver inciso 5.5) y llevar a 1 L.
- 5.13 Suspensión de hidróxido de aluminio. Pesar aproximadamente y con precisión 125,0 g de sulfato de aluminio y potasio (ver inciso 5.6) o sulfato de aluminio y amonio, y llevar a 1 L con agua. Calentar a 60°C y añadir 55



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

mL de amoníaco (ver inciso 5.7) lentamente y agitando. Permitir reposar la disolución durante unas horas, decantar el agua sobrenadante y lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua, mezclando bien y decantando. Repetir el procedimiento anterior hasta eliminar el olor a amoníaco. Cuando está recién preparada, la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1 L.

6 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 6.1 Se deben tomar las muestras en envases limpios de polietileno o de vidrio. Pueden utilizarse muestras compuestas o simples. Tomar un volumen de 500 mL
- 6.2 Se debe preservar la muestra a 4°C hasta su análisis.
- 6.3 El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de una semana.

7 CONTROL DE CALIDAD

- 7.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 7.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:
 - Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
 - Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
 - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
 - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
 - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 7.3 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

del lote adquirido.

8 CALIBRACIÓN

Se debe contar con la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- 8.1 Material volumétrico.
- 8.2 Balanza analítica.
- 8.3 Potenciómetro
- 8.4 Bureta

9 PROCEDIMIENTO

- 9.1 Acondicionamiento de la muestra
 - 9.1.1 Utilizar un volumen de muestra de 100 mL. Ajustar el pH entre 7 y 10 utilizando las disoluciones de hidróxido de sodio (0,1N) (ver inciso 5.11) y/o ácido sulfúrico (0,1N) (ver inciso 5.12).
 - 9.1.2 Si la muestra tiene mucho color, añadir de 3 mL a 5 mL de la suspensión de hidróxido de aluminio (ver inciso 5.13) antes de acondicionar. Mezclar, dejar sedimentar y filtrar con papel filtro cualitativo.
- 9.2 Valoración
 - 9.2.1 A 100 mL de muestra acondicionada, adicionar 1 mL de disolución indicadora de cromato de potasio (ver inciso 5.8). Valorar con la disolución patrón de nitrato de plata (ver inciso 5.9) hasta el vire de amarillo a naranja rojizo, manteniendo un criterio constante en el punto final.
 - 9.2.2 Titular un blanco con las muestras.

10 CÁLCULOS

- 10.1 Calcular la concentración de iones Cloruro en la muestra original, en mg/L como sigue:

$$\text{Cl- mg /L} = [(A - B) \times N \times 35,450] / \text{mL de muestra}$$

donde:

- A son los mL de disolución de nitrato de plata gastados en la valoración de la muestra;
- B son los mL de disolución de nitrato de plata gastados en la valoración del blanco, y
- N es la normalidad del nitrato de plata.
- 10.2 Todos los valores obtenidos de control de calidad deben ser reportados junto con los resultados del análisis.
- 10.3 Reportar los resultados en Cl mg/L, con la precisión correspondiente.

11 INTERFERENCIAS

- 11.1 Los iones bromuro, yoduro y cianuro se registran como concentraciones equivalentes de cloruro.
- 11.2 Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren.
- 11.3 El ortofosfato en concentraciones mayores de 25 mg/L interfiere ya que precipita como fosfato de plata.
- 11.4 El hierro con concentraciones arriba de 10 mg/L interfiere porque enmascara el punto final de la valoración.

12 SEGURIDAD

- 12.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión. Por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible. Se sugiere que el laboratorio realice monitoreos de higiene ocupacional de cada reactivo a los que pueda estar expuesto el analista y que dichos resultados se encuentren a su disposición.
- 12.2 Este método puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

- 12.3 Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este método, debe usar todo el tiempo equipo de seguridad, tal como: batas, guantes de látex y lentes de seguridad.
- 12.4 La preparación de todos los reactivos usados en este método debe efectuarse bajo una campana de extracción. Consulte las hojas de seguridad sobre manipulación y disposición de estos.

13 MANEJO DE RESIDUOS

Desecho de residuos: Una vez concluida la determinación de los residuos generados deben neutralizarse antes de su disposición final.

- 13.1 Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.
- 13.2 Los residuos de las titulaciones deben de almacenarse adecuadamente y ser dispuestos conforme lo señala la reglamentación aplicable para residuos peligrosos.

14 BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|-------------------|--|
| NOM-001-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. |
| NOM-008-SCFI-1993 | Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993. |
| NMX-AA-003-1980 | Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la |



Federación el 25 de marzo de 1980.

NMX-AA-008-SCFI-2000 Análisis de agua – Determinación del pH – Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de diciembre de 2000.

NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.

NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.

NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

ASTM - D 512-89 “Standard Test Methods for Chloride Ion in Water”, American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, Diciembre 1989, pp. 481-484.

Método 9253 “Chloride (Titrimetric, Silver Nitrate)”, Environmental Protection Agency, “Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes”, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1994, pp. 1- 6.

Método 4500 Cl- B “Argentometric Method”, American Public Health Association, “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, pp. 4-48, 4-50.

15 **CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.



**SECRETARÍA DE
ECONOMÍA**

**NMX-AA-073-SCFI-2001
13/13**

**MÉXICO D.F., A
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

MIGUEL AGUILAR ROMO

JADS/AFO/DLR/MRG

NMX-AA-073-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORUROS
TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y
RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A
LA NMX-AA-073-1981)**

**WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF TOTAL CHLORINE IN
NATURAL WATER, WASTEWATERS AND WASTEWATERS
TREATED - TEST METHOD**



P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA



- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES
Campus Monterrey.
- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE
POZOS
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE
C.V.
- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.
- NOVAMANN, S.A. DE C.V.
Laboratorio Control Químico.
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.



- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química;
Instituto de Geofísica;
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo	Página
0 Introducción	1



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-073-SCFI-2001

1	Objetivo y campo de aplicación	2
2	Principio del método	2
3	Definiciones	2
4	Equipo y materiales	6
5	Reactivos y patrones	7
6	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	8
7	Control de calidad	8
8	Calibración	9
9	Procedimiento	9
10	Cálculos	10
11	Interferencias	10
12	Seguridad	11
13	Manejo de residuos	11
14	Bibliografía	12
15	Concordancia con normas internacionales	13

Referencias

- [1] J. Kuzmik. Electroplating of Plastics. 1984.
- [3] F. F. Rivera, I. González, J. L. Nava. Environmental Technology. 29 817. (2008)
- [4] F. C. Walsh. Pure Applied Chemistry. 73, 1819, (2001).
- [5] P. Fornari, C. Abbruzzese. Hydrometallurgy. 52, 209, (1999).
- [6] I. Giannopoulou, D. Panias. Minerals Engineering. 20,753–760. (2007)
- [7] M. Tesillo, S. Alonso, F.F. Rivera, E.P. Rivero, I. González. Proceedings of the XXIV congress of SMEQ, Puerto Vallarta Jalisco. México. (2009).
- [8] K. Scott. Electrochemical Process Engineering. 1995
- [9] S.B. Cramptom. Physical Review.,25,7, 4383-4395 (1982)
- [10] F. C. Walsh. Pure Applied Chemistry. 2001, 73, (1819).
- [11] D. Pletcher and F. Walsh. Industrial Electrochemistry. 2nd Edition. Blackie Academia and Professional.
- [12] J. L. Nava, E. Sosa, G. Carreño, C. Ponce de León and M.T. Oropeza. Electrochimica Acta, 51, 4210. (2006)
- [13] C. T. Low, C. Ponce de León and F. C. Walsh. Journal of Australian Chemistry. 58, 246. (2005)
- [14] M. Miranda. Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de Electrocrystalización de Plata en Disoluciones Acuósas de Etilamina y Amoniaco. Tesis de Doctorado. UAM Iztapalapa, (1999).
- [15] J. S. Newman. Electrochemical Systems. Prentice Hall. USA, (1973).
- [16] D. R. Gabe. Journal of Applied Electrochemistry. 4, 91, (1974)



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

- [17] G.M. Paola. Modelado Matemático y simulación de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio para la recuperación de metales de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia. Tesis de licenciatura. UNAM. FES-Cuautitlán, (2009).
- [18] Norma Oficial Mexicana NMX-AA-047-1981
- [19] Norma Oficial Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001.
- [20] Terrence H. Irvine. The chemical analysis of electroplating solutions. p.43 Chemical Publishing CO. INC. New York (1970).
- [21] A. J. Bard. Electrochemical Methods. Ed. John Wiley& Sons, Inc. New York 1996.
- [22] R. Orinaková, M. Strecková, R. Rozik, L. Gálová. J. Electroanal. Chem. 594, 152 (2006).
- [23] S. Alonso, M. Tesillo, F.F. Rivera, E. P. Rivero, I. González. Proceedings of the XXIV congress of SMEQ, Puerto Vallarta Jalisco, Méx. (2009).],
- [24] F.F. Rivera. 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. Tesis de licenciatura. UNAM. FES Zaragoza (2006)
- [25] Fleischman, K. J. Rajogopalan et al, HR thirk. Trans, Faraday Soc. 59,741(1973)
- [26] M. Supicová, R. Rozik, L. Gálová. J. Solid State Electrochem. 10, 61 (2006).
- [27] M.E. Henry Bergmann, T. Iourtchouk. Electrochim. Acta 54, 2417 (2009).
- [28] D. Grujicic and B. Pesic, Electrochim. Acta. 51, 2678 (2005).
- [29] Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996.
- [30] Lever, Alfred Beverly Philip. Inorganic electronic spectroscopy. 2^{da} Edición.
- [31] Fengxi Chen, Ziyi Zhong, a Xiao-Jun Xu, b and Yuxiang Chen. Journal of Solid State Chemistry, 177 4368–4371 (2004)
- [32] <http://web.worldbank.org>
- [33] <http://www.elportaldelanoticia.com>