



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores-Zaragoza

**“Aplicación de un Reactor con Electrodo de Cilindro
Rotatorio (RCE) para la Remoción de Zinc contenido en un
Enjuague de Galvanizado Generado por una Industria de
Galvanoplastia”**

T E S I S

Que para Obtener el Título de

Ingeniero Químico

Presenta:

Sairi Matlalcuatzi León

Asesor: Dr. José Luis Nava Montes de Oca



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. José Luís Nava Montes de Oca (catedrático del Departamento de Ingeniería Geomática e Hidráulica de la Universidad de Guanajuato), en las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa.

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado bajo la supervisión del Dr. José Luis Nava, del cual estoy muy agradecida por su apoyo, amistad, sus comentarios, correcciones y sobre todo por su paciencia para llegar a la meta, y que gracias a esto me dio carácter en mi profesión.

Agradezco enormemente a Dios por ponerme en el camino correcto, por guiarme, por ponerme tropiezos, tristezas, alegrías que me han fortalecido. Por poner en mi vida a todas esas personas que han influido en mi vida y que me han hecho crecer como persona.

Gracias a mi madre por brindarme su apoyo incondicional, tanto emocional como económico, por sus desvelos y sus buenos deseos, por enseñarme a no claudicar y siempre ambicionar más. A mi hermana, Jari, que siempre me apoyó y ha sido un motor en mi existencia. A mi papá por su amistad y guía en mi camino. También agradezco a Fermín por su amistad y apoyo en la realización de esta meta. Además a mis hermosos perritos Koby y Zeuz que me han dado muchas alegrías.

Gracias a Jorge por su amor y apoyo durante este camino, por esos buenos momentos que hemos compartido y me han brindado felicidad.

A esos amigos que me brindaron su amistad durante la carrera y con los cuales tengo muy buenos recuerdos: Ara, Miguel, Omar, Jasso, Yaz, José Luis, Modelo y Tere, que hasta la fecha frecuento y estimo.

A los cuates que encontré en la UAM-I: Fer, Liz, Richard, Pop, Edgar, Dorita y Bayardo, que me aconsejaron, criticaron y brindaron su amistad durante el lapso que estuve con ellos.

También agradezco a las personas que no conocí al inicio de este trabajo, pero que me han brindado su amistad y aliento, además de alguna manera han cambiado mi vida: León y Omar V a quienes admiro mucho, Evelyn, Adela, Verónica y Rubí.

Por último, pero no menos importantes agradezco a los profesores del jurado, quienes me brindaron su tiempo para revisar este trabajo y comprensión para que por fin pudiera terminar esta tesis.

ÍNDICE

Lista de Figuras y Tablas	iii
Glosario	v
Resumen	vii
Introducción	1
Justificación	2
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Capítulo 1. Aspectos Generales	4
1.1. Problemática sobre la industria de galvanoplastia en México.	4
1.2. Tecnologías electroquímicas para la remoción de metales provenientes de las industrias de Galvanoplastia.	8
1.3. Reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE)	9
1.3.1. Mecanismo general de depósito de metales.	10
1.3.2. Transferencia de Masa en el Reactor RCE.	13
1.3.3. Caracterización de la transferencia de masa a través de correlaciones adimensionales.	15
1.3.3.1. Obtención de K_m por seguimiento de cinéticas durante una electrolisis en batch.	17
Capitulo 2. Desarrollo Experimental	19
2.1. Soluciones y Reactivos.	20
2.2. Equipo y dispositivos.	20
2.2.1. Equipos y dispositivos de microelectrólisis.	20
2.2.2. Equipos y dispositivos de macroelectrólisis.	21
2.3. Estudio de Microelectrólisis en solución modelo de Zn (II).	25
2.4. Estudio de Macroelectrólisis.	27
2.4.1. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE por electrolisis en una solución modelo de Zn (II) a pH 2.	27

2.4.2. Electrolisis aplicada a un enjuague de galvanizado proveniente de una industria de galvanoplastia.	27
Capítulo 3. Caracterización de la transferencia de masa del RCE empleando una solución modelo de Zn(II) en medio ácido.	29
3.1. Pruebas de microelectrólisis. Obtención de la curva de polarización del proceso Zn (II)/Zn(0) y del coeficiente de Difusión.	29
3.2. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE, para el proceso Zn (II)/Zn(0).	33
3.3. Aplicación del RCE al tratamiento de un efluente de galvanizado proveniente de una industria de Galvanoplastia.	38
3.4. Determinación de la densidad de corriente para la remoción de Zn(II) contenido en un enjuague de galvanizado.	38
3.5. Remoción de Zn(II) contenido en un enjuague de galvanizado mediante la aplicación del RCE.	40
3.6. Análisis del desempeño de la electrólisis.	43
3.7. Análisis de costos preliminares del tratamiento propuesto mediante la utilización de un RCE, y su comparación con el proceso fisicoquímico por precipitación.	46
3.8. Análisis de impacto ambiental.	49
CONCLUSIONES.	50
TRABAJO A FUTURO	51
REFERENCIAS	52

Lista de Figuras y Tablas

	pág.
Figura 1.1. Volumen de agua residual Generado por principales sectores industriales del Distrito Federal.	4
Figura 1.2. Porcentaje de metales pesados contenidos en las descargas de aguas residuales.	5
Figura 1.3. Proceso de Galvanizado.	7
Figura 1.4. Proceso fisicoquímico empleado para la industria de galvanoplastia para tratar las aguas provenientes de los enjugues de los procesos de galvanizado.	8
Tabla 1.1. Intervalos óptimos de recuperación del metal con diferente diseño de celda.	9
Figura 1.5. Esquema de un RCE típico, utilizado en estudios experimentales.	10
Figura 1.6. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.	12
Figura 1.7. Perfil de concentración como función de la distancia en condiciones de estado estacionario.	14
Figura 1.8. Esquema general del modo de operación en batch de un RCE.	17
Tabla 2.1. Comparación de las composiciones en la solución modelo, y del enjuague de galvanizado proveniente de la industria de cromado de plásticos.	19
Figura 2.1. Celda típica de 3 Electrodo.	21
Figura 2.2. Esquema del RCE.	22
Figura 2.3. Electrodo de cilindro rotatorio (RCE)	23
Figura 2.4. Dispositivo de seis ánodos DSA, implementados en el Reactor RCE, y dimensiones de los mismos.	23
Tabla 2.2. Dimensiones del reactor RCE a nivel laboratorio	25
Figura 2.5. Esquematación de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada.	26
Figura 2.6. Precipitación de hidróxidos de Hierro: $\text{Fe(OH)}_3(\text{S})$, pH 4.	28
Figura 3.1. Curvas de polarización para el depósito de iones Zn(II) . $[\text{Zn(II)}]=1300$ ppm a pH 2.	30
Figura 3.2. Intensidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Pendiente para la determinación del coeficiente de Difusión.	32

Figura 3.3. Decaimiento de la concentración normalizada de Zn(II) en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds.	33
Figura 3.4. Decaimiento semi-logarítmico de la concentración normalizada como función del tiempo.	34
Figura 3.5. Coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds.	35
Figura 3.6. Correlación de la transferencia de masa en el RCE.	36
Figura 3.7. Eficiencias de corriente para las electrólisis mostradas en la Figura 3.3 para la recuperación de Zn(0).	37
Tabla 3.1. Condiciones de corriente límite, para cada uno de los Reynolds a emplear en las electrólisis del enjuague de galvanizado.	40
Figura 3.8. Decaimiento de la concentración normalizada de Zn(II) contenido en el enjuague de galvanizado en función del tiempo.	41
Figura 3.9. Caracterización SEM-EDX del enjuague obtenido después de la electrólisis. (A)SEM obtenida del filtrado al final de la electrólisis; (B) EDX de la misma muestra.	42
Tabla 3.2. Condiciones iniciales y finales para cada una de las electrólisis.	43
Figura 3.10. Eficiencias de corriente obtenidas de las electrólisis.	44
Figura 3.11. Consumo de energía en la electrólisis por metro cúbico de enjuague de galvanizado tratado en el RCE en función de la fracción recuperada de cinc, para los tres diferentes Re.	46
Tabla 3.3. Desempeño de las electrólisis del enjuague de galvanizado, realizadas en el RCE, considerando una recuperación del 60%.	47
Figura 3.12. Comparativo de costos del proceso: entre la tecnología propuesta y el proceso utilizado por una industria de galvanoplastia.	48
Tabla 3.4. Dimensiones del reactor de cilindro rotario.	49
Tabla 3.5. Estimación de costos por concepto de construcción y materiales del RCE para $1.2 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ de efluente.	49

GLOSARIO

Adátomo	Adsorción del metal en la superficie del electrodo.
Ánodo	Electrodo donde se llevan a cabo las oxidaciones.
Cátodo	Electrodo donde se llevan a cabo las reducciones.
Clusters	Grupo de átomos depositados en la superficie del electrodo.
Contraelectrodo	(Electrodos auxiliar) Sirven de vehículo para el intercambio de electrones.
Densidad de corriente [A/m ²]	La corriente que pasa a través de un área unitaria perpendicular a la dirección de esta corriente.
Difusión	Gradiente de concentración.
Electrodeposición	Proceso electroquímico en el cual se deposita una capa de metal en la superficie del electrodo.
Electrodo	Conductor electrónico.
Electrodo de referencia	Electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido.
Electrodo de trabajo	Electrodo sensible a la especie electroactiva.
Electrolito soporte	Electrolito inerte que aumenta la conductividad.
Galvanoplastia	Aplicación de una capa metálica sobre un metal o plástico para darle características que esta por sí misma no tiene, para brindarle protección o bien darle un acabado decorativo.
Intensidad de corriente [A]	Cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo, en Amperios
Métodos galvanostáticos	Se controla la intensidad y se mide el potencial en función del tiempo.
Métodos potencioestáticos	Se aplica un potencial y se mide la intensidad en función del tiempo.
Mn ⁺	Ion metálico en disolución.
Oxidación	Pérdida de uno o más electrones.

Reacción electroquímica	Transformación química que sufre una sustancia en la interfase electrodo/disolución al paso de una corriente eléctrica.
Reacción Redox	Transferencia o intercambio de electrones.
Reducción	Ganancia de electrones.

Resumen

El proceso de galvanizado, involucra consumo de agua en los baños y en los enjuagues de su proceso, generando la descarga de efluentes contaminantes al drenaje municipal. Es por eso que en esta tesis se muestra la conveniencia del uso de un electrodo de cilindro rotatorio (RCE, por sus siglas en inglés), para el tratamiento de un enjuague de galvanizado, removiendo por electrólisis el zinc, permitiendo reutilizar el metal y el agua en el mismo proceso evitando así la descarga al drenaje municipal generando un ahorro económico, lo cual no es posible con el proceso fisicoquímico tradicional.

Se llevó a cabo un estudio de microelectrólisis para determinar el intervalo de potencial en el cual la reacción electroquímica se encuentra limitada por transferencia de masa. También se presenta un estudio de macroelectrólisis que permitió caracterizar la transferencia de masa en el RCE con una solución modelo de $Zn(II)=1300ppm$ en medio ácido, obteniendo la siguiente correlación $Sh = 1.4 Re^{0.38} Sc^{0.356}$. A partir de dicha correlación se determinó la densidad de corriente límite óptima para el tratamiento del enjuague de galvanizado, $J_{Lim} = 9.22 \text{ mA cm}^{-2}$ a un Reynolds de 123 680. Para la remoción de $Zn(II)$ se encontró que para recuperar el 60% del metal de la solución real, se tiene una eficiencia del 20%, que sugiere a la presencia de hierro en la solución. Debido a esto se necesita un consumo de energía de 6.3 Kwh m^{-3} con un costo de $\$1.5 \text{ m}^{-3}$, que son costos menores a los del proceso fisicoquímico tradicional, teniendo un ahorro de 58.9%. Estos datos se obtuvieron a partir de una base de cálculo de $438 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$.

El agua tratada tiene la calidad para ser re-usada en el mismo proceso de enjuague.

INTRODUCCIÓN

Actualmente a nivel nacional, la industria consume el 22% de la extracción de agua destinada al consumo humano. Este porcentaje varía de forma sensible según las regiones. Se estima que el volumen de agua anual utilizada para la industria aumentará de los 752 km³ año⁻¹ en 1995 a 1,170 km³ año⁻¹ en 2025 [INEGI, 2008].

En la industria de la galvanoplastia se llevan a cabo diferentes procesos como: el anodizado, cromado, niquelado y galvanizado; por los materiales que emplean en sus procesos están catalogadas como de riesgo ambiental, en donde los efluentes se caracterizan por su alta toxicidad, debido a que contienen diferentes elementos nocivos, entre ellos: cianuros, metales pesados, ácidos, álcalis, entre otros.

La remoción de Zn(II) contenido en los efluentes generados por el proceso de galvanizado, es tradicionalmente llevada a cabo empleando la precipitación química; sin embargo, estos procesos son ineficientes debido a que generan grandes cantidades de subproductos, los cuales tienen que ser llevados a confinamiento; además de que los metales contenidos en dichos efluentes en ocasiones se encuentran por encima de lo permitido por la norma ambiental vigente NOM-002-SEMARNAT-1996 y que generalmente se vierten en el drenaje municipal, lo que se convierte en una fuente peligrosa de contaminación.

Es por esto, que en este trabajo se muestra la conveniencia del uso de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCER, por sus siglas en inglés), para el tratamiento de un enjuague de galvanizado generado por la industria de la galvanoplastia, que permite recuperar zinc en su forma más valiosa (estado de oxidación cero), permitiendo reutilizar el metal y el agua en el mismo proceso. De esta manera se evita la descarga al drenaje municipal del efluente, generando un ahorro económico. Esto último coincide con lo recomendado por la ONU a propósito de la producción más limpia.

JUSTIFICACIÓN

Las descargas de los enjuagues del proceso de galvanizado están compuestas por efluentes que se caracterizan por su alto contenido en metales pesados que en su mayoría son el Fe(III) y el Zn(II).

Debido a que la industria de galvanoplastia ha comenzado a tomar conciencia de los riesgos que generan sus efluentes acuosos y que cada vez son más las empresas interesadas en resolver esta problemática. En esta tesis se propone una alternativa al tratamiento de este tipo de enjuagues aplicando un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE), debido a que los métodos electroquímicos son los únicos capaces de recuperar el metal en su forma más valiosa, estado de oxidación cero [Pletcher, 1996]; además, el agua tratada puede ser reutilizada en el mismo proceso.

OBJETIVO GENERAL

Utilizar un Reactor con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) para la recuperación de Zn(II) contenido en un enjuague de galvanizado generado por una industria de galvanoplastia.

OBJETIVOS PARTICULARES

- § Caracterizar la interfase metal/Zn(II)/medio, para identificar los dominios de potencial, donde el proceso Zn(II)/Zn(0) toma lugar.
- § Caracterizar la transferencia de masa en un reactor RCE, en escala de laboratorio.
- § Desarrollar un modelo teórico-experimental que permita estimar la densidad de corriente al utilizar el RCE para la remoción de Zn(II) contenida en un efluente generado por una industria de galvanoplastia.
- § Analizar el desempeño del proceso de electrólisis.
- § Análisis de viabilidad técnica y económica del tratamiento electroquímico propuesto.

Capítulo 1.

ASPECTOS GENERALES

1.1. Problemática sobre la industria de Galvanoplastia en México.

La industria manufacturera mexicana sigue siendo una de las actividades económicas más dinámicas para la economía del país, contribuyendo con cerca del 35.7% del producto interno bruto (PIB) [INEGI, 2009].

Dentro de este sector, se ubica una actividad de importancia económica y ambiental, la industria de la galvanoplastia. Los bienes producidos en este sector cada vez son más aceptados en el mercado nacional así como también en el extranjero.

En la siguiente figura se muestra el volumen de agua residual generado por este sector industrial, hay que tener en cuenta que sólo es en el Distrito Federal.

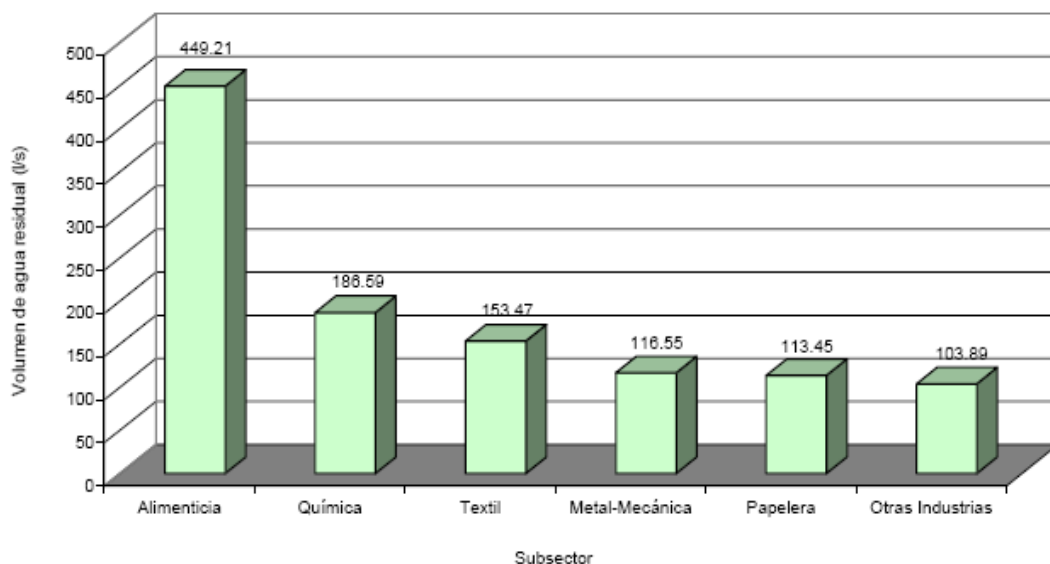


Figura 1.1. Volumen de agua residual Generado por principales sectores industriales del Distrito Federal. Fuente: GDF. Dirección General de Regulación y Gestión Ambiental del Agua, Suelo y Residuos, 2002.

Aunque el galvanizado se utiliza extensivamente en la fabricación de una gran variedad de productos que requieren protección contra la corrosión, sus usos principales están en el acero estructural utilizado en obras públicas y viales, torres de transmisión y comunicaciones y estructuras en áreas: químicas, construcción, tratamiento de aguas, transporte, recreación, marina, agrícola, minera, decoración, entre otros.

En México hay alrededor de 600 empresas dedicadas a la galvanoplastia, de mediana y pequeña industria. Por los materiales que emplean en sus procesos están catalogadas como de riesgo ambiental, pues desechan sus enjuagues con diferentes elementos nocivos, entre ellos zinc, cianuro, cromo y otros metales pesados en forma sólida o líquida. Este tipo de enjuagues son usualmente desechados hacia el sistema de drenaje municipal y debido a esto es más difícil tratarla.

La figura 1.2 muestra el mayor porcentaje de metales pesados que se encuentran en los efluentes generados por la industria de la galvanoplastia.

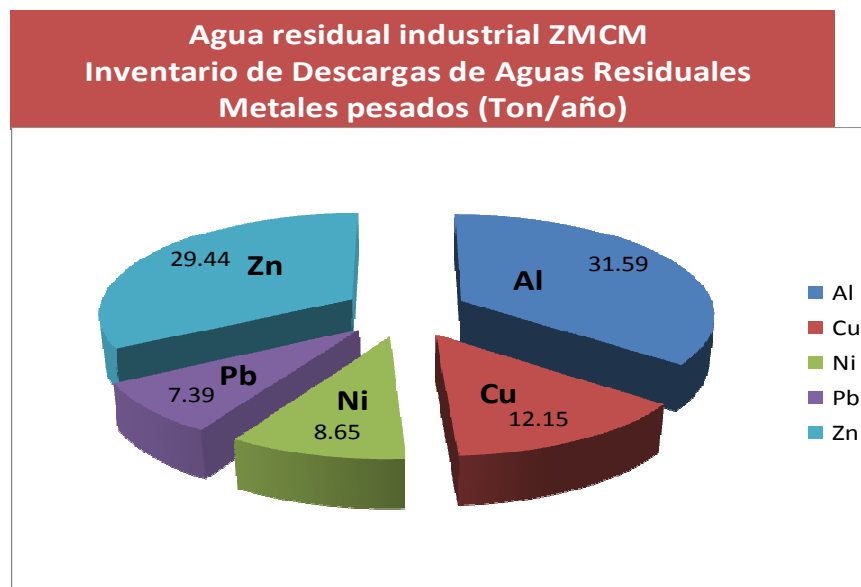


Figura 1.2. Porcentaje de metales pesados contenidos en las descargas de aguas residuales. Fuente: Estadísticas del medio Ambiente del D.F. y zona metropolitana.

Estos iones metálicos presentes en los efluentes de desecho, provienen de los enjuague de las piezas metálicas, que hay entre las diferentes etapas que existen en el proceso de galvanizado, Figura 1.3, como son:

- 1) **Tratamiento mecánico:** incluyen principalmente el esmerilado y pulido, para eliminar asperezas o deformaciones superficiales y ensuciamientos gruesos.

- 2) **Desengrase:** puede efectuarse básicamente de dos formas: con solventes orgánicos y con soluciones acuosas alcalinas o ácidas con poder emulsificador, con el objeto de desplazar la grasa.

Los residuos generados a partir del desengrase son partículas en suspensión y aceites emulsionados (a).

- 3) **Decapado:** el decapado con ácido se utiliza para eliminar impurezas y óxidos a través de un ataque químico. Para el proceso de galvanizado se utiliza ácido clorhídrico HCl a temperaturas entre 20 y 80 °C, dependiendo del grado de limpieza requerida.

Después del decapado se lava con agua generando lodos de cloruro de hierro y aguas ácidas (b)

- 4) **Galvanizado (zinc):** En el cual la pieza se introduce en un baño electrolítico que contiene iones de zinc, el proceso se realiza a una temperatura entre 55 y 75 °C.

Después de este proceso, las piezas se lavan con agua generando lodos y soluciones alcalinas debido a la adición de sosa y cianuro de sodio (c).

5) Sello (tropicalizado y pasivado): Generalmente a fin de proveer una capa extra de protección, y “sellar” la superficie del zincado o simplemente dar color a la superficie, se aplica una pequeña capa de cromado o tropicalizado. Normalmente se realiza por inmersión, en una solución de ácido crómico (Cr^{+6}) y el abrillantador o colorante que se requiera.

Posteriormente, las piezas se lavan con agua generando lodos y soluciones ácidas (d).

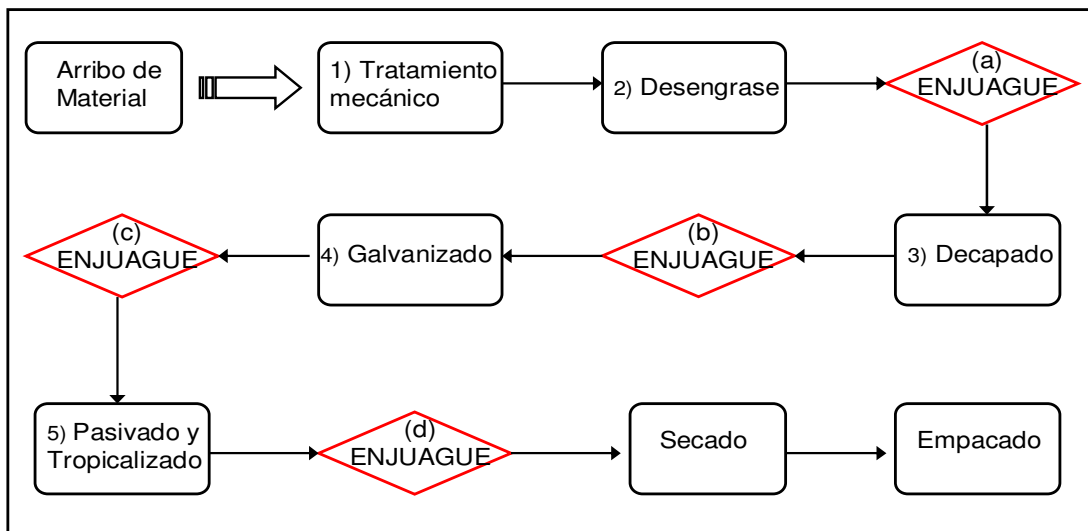


Figura 1.3. Proceso de Galvanizado

Para el tratamiento de los enjuagues generados por el proceso antes mencionado, se han implementado métodos fisicoquímicos de tratamiento, como es en este caso la precipitación química con hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se muestra de manera general en la Figura 1.4. Sin embargo, una de las principales desventajas de estos métodos es que son costosos, por la adición de químicos y por la disposición de las grandes cantidades de los lodos que son generados. Es por esto que los procesos fisicoquímicos de precipitación química son poco eficientes lo cual provoca que los límites de solubilidad de los metales que quedan sin remover suelen estar por encima de los límites establecidos por la norma ambiental NOM-002 SEMARNAT-1996.

Por esto último se ha puesto especial atención en otro tipo de tecnologías que permitan cumplir la legislación ambiental.

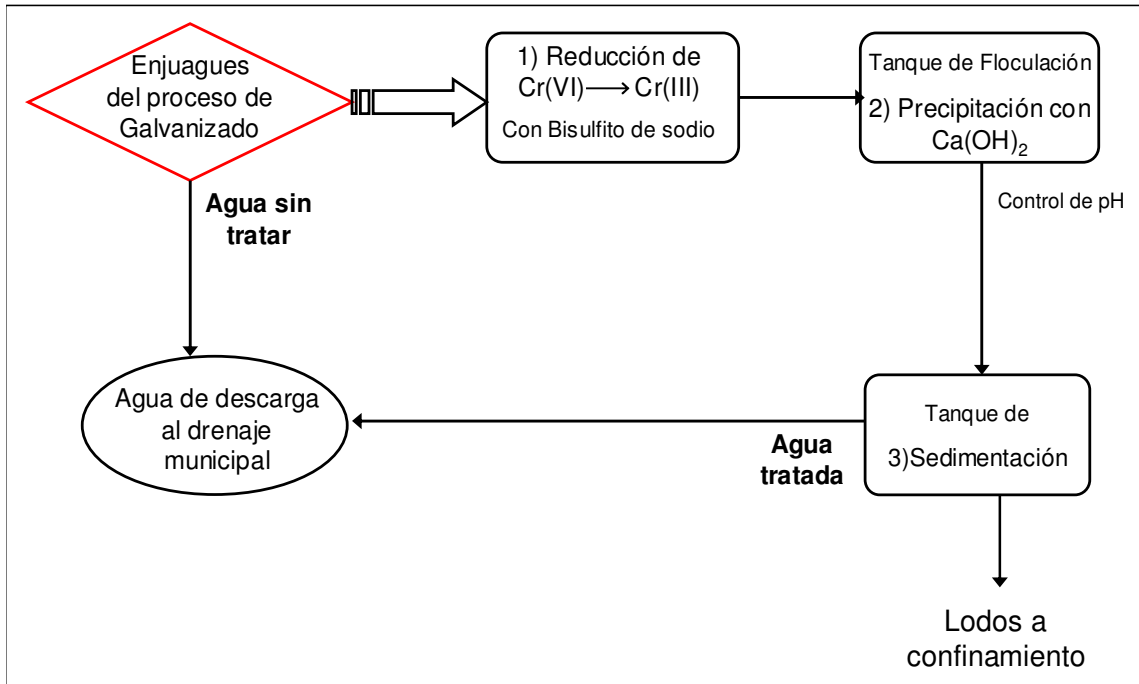


Figura 1.4. Proceso fisicoquímico empleado por la industria de galvanoplastia para tratar efluentes provenientes del proceso de galvanizado [JØrgensen, 1979].

1.2. Tecnologías electroquímicas para la remoción de metales provenientes de las industrias de Galvanoplastia.

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 ppm hasta 0.01 ppm. La principal ventaja de estas tecnologías, es que permiten recuperar al metal en su estado más valioso, en forma metálica, y que además, no generan productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados [Walsh, 2001].

Recientemente, se han propuesto tecnologías electroquímicas que permiten recuperar la mayoría de los metales que se encuentran disueltos en este tipo de enjuagues, permitiendo la reutilización del agua empleada para estos procesos de enjuague, esto representa un ahorro y preservación de este líquido vital. Dichas tecnologías se clasifican por la geometría de sus electrodos, Tabla 1.1, y por la capacidad para remover intervalos específicos de concentración de iones metálicos.

Tabla 1.1. Intervalos óptimos de recuperación del metal con diferente diseño de celda [Pletcher & Walsh, 1996].

DISEÑO DE LA CELDA	RECUPERACIÓN DEL METAL (ppm)
Con electrodo plano	100, 000 – 100
Con cilindro Rotatorio	10, 000 – 10
Con electrodos Tridimensionales	100 – 0.01

Atendiendo a los efluentes generados por la industria de la galvanoplastia en general, se ha decidido emplear un RCE debido a que los efluentes de galvanizado generalmente tienen concentraciones de entre 5000 y 600 ppm, dicho reactor permite reducir la concentración del ión metálico hasta una cantidad donde es posible reutilizar esta agua requerido por la norma; además de que los problemas por distribución de corriente y potencial, son menores en comparación con las otras dos geometrías [Walsh, 2001; Pletcher & Walsh, 1995; Rivera, 2006].

1.3. Reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE)

Como ya ha sido mencionado, el reactor RCE es uno de los más utilizados para la electrodeposición de metales, debido a todas las ventajas que ofrece. Una de ellas es que favorece la transferencia de masa en el proceso y de esta manera favorece también el desempeño global de la reacción en la recuperación de metales. [Low, et.al 2005]. En la Figura 1.5, se muestra un esquema típico de un reactor RCE.

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

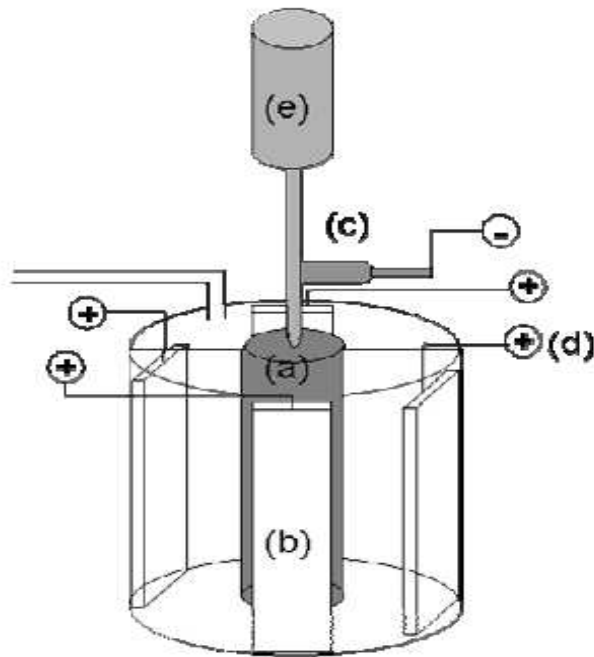


Figura 1.5. Esquema de un RCE típico, utilizado en estudios experimentales. (a) RCE, (b) Contra electrodo, (c) Colector de corriente catódico, (d) Colector de corriente anódico y (e) motor para inducir la rotación del RCE.

1.3.1. Mecanismo general de depósito de metales

La mayoría de las reacciones electroquímicas aparecen como combinación de tres fenómenos básicos [Bard, 1980]:

- a) Transferencia de carga en la superficie del electrodo y los reactivos en disolución;
- b) Reacciones químicas asociadas;
- c) Transporte de los electrones a la superficie del electrodo.

La cinética de una reacción electroquímica se puede estudiar mediante las curvas I-E-t (corriente-potencial-tiempo) que es función de la velocidad, en este caso por el cilindro rotatorio, y por los tres fenómenos antes descritos. Esto se puede observar en la figura 2.5 (c).

En dichas reacciones electroquímicas y considerando la ausencia de fenómenos de adsorción y de reacciones químicas asociadas, son determinantes dos aspectos:

- La transferencia de carga
- El transporte de masa

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



Se ha propuesto un mecanismo que suele incluir cinco pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo. El mecanismo de electrodeposición, se muestra de manera general en la Figura 1.6, e incluye los siguientes pasos [Miranda, 1999]:

1. Los iones metálicos en solución se difunden desde el seno de la solución (medio electrolítico) hacia la interfase del electrodo.
2. Transferencia de carga en la interfase electrodo/ solución.
3. Adsorción del metal en la superficie del electrodo (formación de adátomos).
4. Los adátomos del metal formados sobre el electrodo se difunden superficialmente para formar grupos de átomos.
5. Grupos de átomos de tamaño crítico llamados *cluster*, inician la formación de los primeros núcleos ó cristales (nucleación).
6. Los núcleos ó cristales, son centros de crecimiento de la nueva fase formada, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

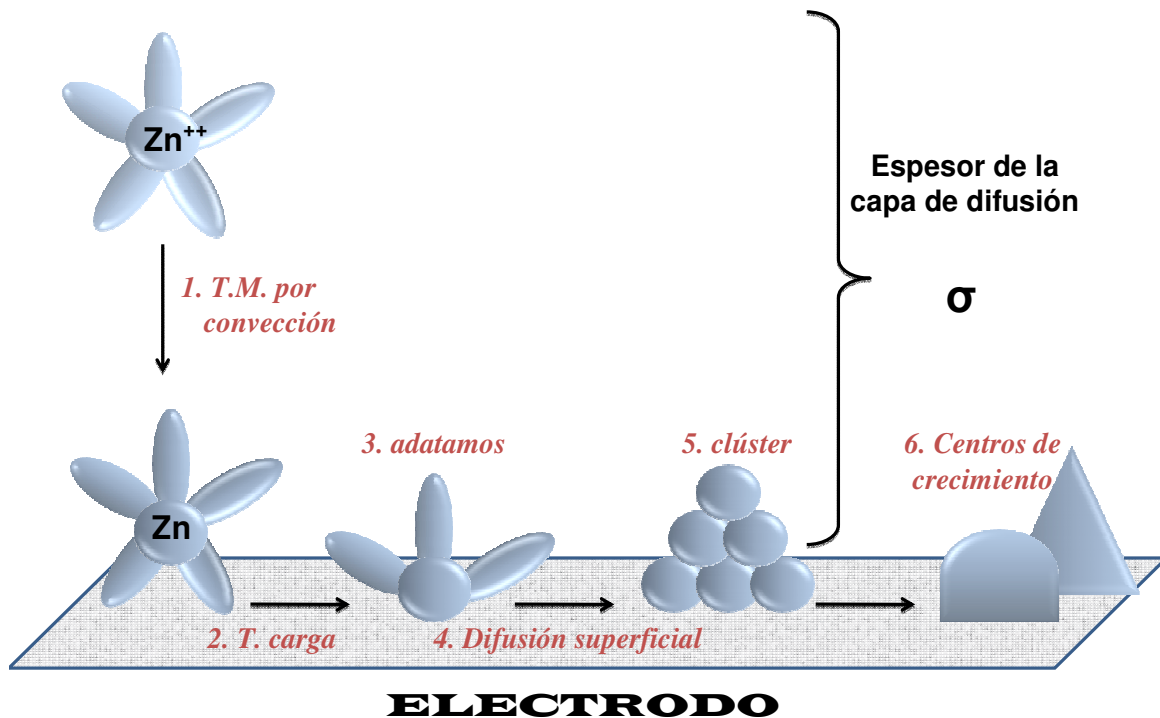


Figura 1.6. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

Como se puede observar en la Figura 1.6, las reacciones de deposición de metales, presentan fenómenos de transporte, asociados con la transferencia de masa del bulto al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase. De esta manera, en este tipo de procesos se pueden presentar dos casos generales, donde el proceso global se encuentre limitado por la transferencia de carga o por transferencia de masa.

En el segundo caso, que es el de interés en este trabajo, si se seleccionan las densidades de corriente adecuadas, así como la velocidad angular en el electrodo rotatorio, es posible la formación de dendritas metálicas, que además, de provocar que se presenten velocidades globales de proceso muy rápidas [Low et al, 2005], permite la remoción continua de los depósitos desprendidos en el fondo del reactor, transformándose el proceso en continuo con la ventaja de procesar grandes volúmenes de efluente con volúmenes de reactor pequeños.

Para el diseño y utilización de un RCE para la deposición de metales, en donde se presentan patrones de flujo, que dependen de la velocidad del electrodo y que además favorece el transporte de la especie electroactiva a la superficie del electrodo, es necesario abordar los fenómenos de transporte.

1.3.2. Transferencia de Masa en el Reactor RCE.

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

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

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

Donde N es el flux de masa, C^∞ es la concentración del bulto en la solución y $C_{X=0}$ es la concentración en la superficie del electrodo. Este sistema se representa en la Figura 1.7, que considera el modelo de la película estancada.

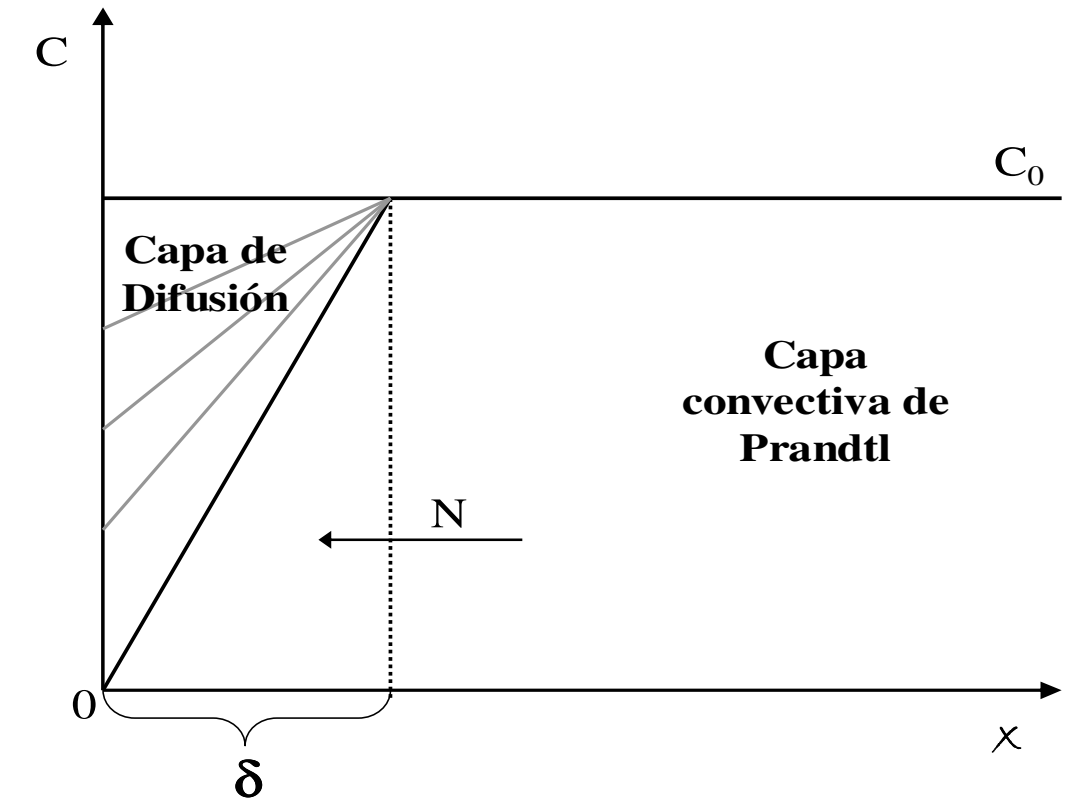


Figura 1.7. Perfil de concentración como función de la distancia en condiciones de estado estacionario.

En la Figura 1.7, se observa que para la difusión-convección, existen 2 capas, la capa de difusión, donde el transporte de masa se lleva a cabo únicamente por gradiente de concentración, y la capa convectiva, donde se presenta transporte de masa por convección.

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

$$N = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} - zFD \frac{C \partial \phi(x)}{\partial x} + C v(x) \quad (1.3)$$

Difusión
Migración
Convección

electrolito soporte

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

1.3.3. Caracterización de la transferencia de masa a través de correlaciones adimensionales.

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

$$K_m = f(D, \nu, U, d) \quad (1.4)$$

Donde:

- D es el coeficiente de Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).
- ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- U es la velocidad periférica del electrolito y se define como ($U = \pi d w$), en donde d es el diámetro del electrodo (cm) y w es la velocidad angular expresada en s^{-1} .

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

$$\frac{K_m d}{D} = a \left(\frac{Ud}{\nu} \right)^b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.356} \quad (1.5)$$

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

$$Sh = a Re^b Sc^{0.356} \quad (1.6)$$

En la ecuación (1.7), el número de Sherwood (Sh) describe el transporte de masa por convección forzada:

$$Sh = \frac{k_m d}{D} \quad (1.7)$$

El número de Reynolds (Re), descrito por la ecuación (1.8) está asociada con la hidrodinámica del fluido, describe el régimen del fluido:

$$Re = \frac{Ud}{\nu} \quad (1.8)$$

Y el número de Schmidt (Sc), dado por la ecuación (1.9) describe las propiedades del electrolito:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1.9)$$

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

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

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa, K_m , se determina experimentalmente; en este trabajo se utiliza el método de seguimiento de cinética durante una electrólisis y es la que se describe a continuación.

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

Un reactor batch es aquel que opera con la adición de una carga de reactante, cuando el producto de interés en la reacción ha llegado a una conversión deseada, el reactor es entonces vaciado y limpiado, para después añadirle otra carga de reactante. Como consecuencia de esto, la concentración de la especie electroactiva y su conversión, son función del tiempo. La Figura 1.8 muestra un esquema general de este tipo de reactores.

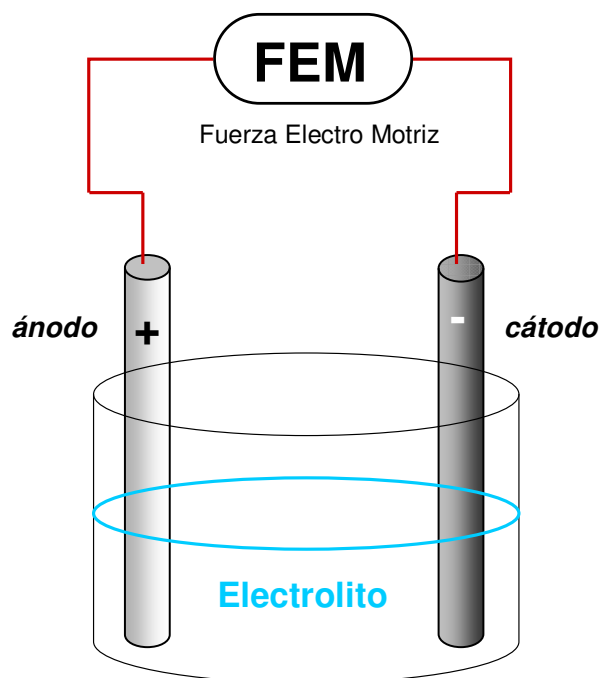


Figura 1.8. Esquema general del modo de operación en batch de un RCE.

La reacción electroquímica del depósito de Zn(II)/Zn(0) se considera una reacción de primer orden, entonces resolviendo el balance de materia correspondiente, se tiene la ecuación de diseño que describe este modo de operación:

$$\frac{C_t}{C_{t=0}} = \exp(-K_m a t) \quad (1.10)$$

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

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

Como se observa en la ecuación (1.10), ésta lleva a la determinación experimental del K_m , el cual tomará diferentes valores como función del Reynolds. De esta manera se obtiene la dependencia del K_m con el Reynolds, como se muestra en las ecuaciones (1.5).

Capítulo 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

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

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

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

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

Propiedades de la solución	Soluc. Modelo	Soluc. Real
[Zn (II)] / ppm	1 270	1 300
[Fe (III)] / ppm	---	4 400
[Ag] / ppm	---	50
[Cr (III)] / ppm	---	20
Na ₂ SO ₄ *	5 300	---
Conduct. mS	97.4	29.4
pH	2	2

* Empleado como electrolito soporte

Como se puede observar, la concentración de zinc en la solución modelo es de igual proporción que la solución real con el mismo pH, mencionado en la tabla anterior.

Por otro lado, la conductividad varía entre las dos disoluciones, debido a que en la disolución modelo se le agregó un electrolito soporte (sulfato de sodio), con el propósito de obtener una mayor conductividad asegurando la difusión por convección y no por migración.

2.1. Soluciones y Reactivos

Todos los reactivos y estándares empleados, fueron de grado reactivo, de la marca J.T. Baker™.

El agua utilizada fue agua desionizada grado Milli Q™, para las lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica. Para la preparación de la disolución modelo se utilizó agua destilada.

2.2. Equipos y dispositivos

2.2.1. Equipos y dispositivos de microelectrólisis.

Para llevar a cabo las pruebas de microelectrólisis se utilizó una celda típica de 3 electrodos mostrada en la Figura 2.1. El electrodo de trabajo fue un RDE (electrodo de disco rotatorio, por sus siglas en inglés) de acero inoxidable 316 que tiene un área de 0.1963 cm^2 , y que se encuentra encapsulado en un tubo de teflón de 0.94 cm^2 de diámetro (a). El contraelectrodo fue una barra de grafito que se coloca en contacto con la solución en la celda (b). El electrodo de referencia que se utilizó fue un electrodo saturado de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), este se puso en contacto con las soluciones en la celda mediante un capilar de Luggin (c). Para hacer rotar el disco se empleó un controlador de velocidad Pine instrument company modelo AFCPRB™ (d). Este dispositivo se acopló a un potencióstato- galvanostato PAR™ modelo 273 A, conectado mediante una

interfase de adquisición GPIB a una computadora personal, con la cual se obtuvieron los datos, mediante el software Echem M270.

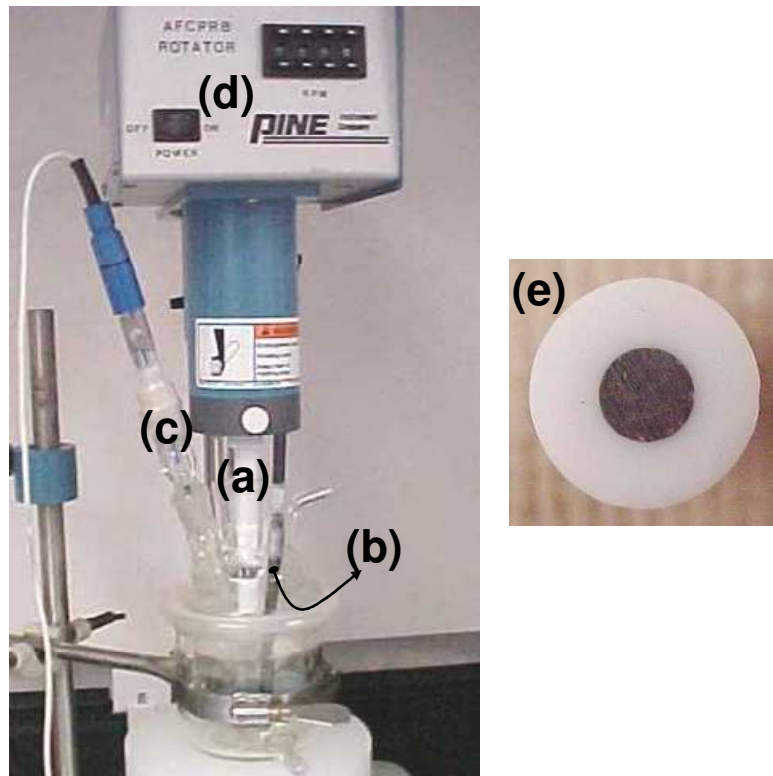


Figura 2.1. Celda típica de 3 Electrodos. (a) electrodo de disco rotatorio de acero, (b) contra electrodo de grafito (c) electrodo de referencia ($\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) (d) controlador de velocidad y (e) vista transversal del RDE de acero inoxidable.

2.2.2. Equipo y dispositivos de macroelectrólisis.

Para llevar a cabo estas pruebas se utilizó un reactor RCE a escala de laboratorio, que se muestra en la Figura 2.2. Con referencia a dicha figura, el cilindro rotatorio (A) es el electrodo de trabajo, éste se encuentra espaciado a cierta distancia de los ánodos (B) adaptados a las paredes del recipiente del reactor (C), que a su vez consiste en un vaso de vidrio Pyrex de 660 cm^3 . El alimentador de corriente del electrodo cilíndrico, fue una pastilla de grafito y cobre (D), adaptada a un resorte

permitiendo el contacto entre el colector de corriente y el RCE. Para hacer rotar al cilindro, éste se adaptó a un motor de revolución variable Caframo™ modelo BDC6015™ (E). Con respecto a la alimentación de los ánodos, esta se llevó a cabo por medio de un tornillo con tuerca, conectados en serie (F).

Las dimensiones del electrodo de cilindro rotatorio se muestran en la Tabla 2.2 y dentro de la Figura 2.3.

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

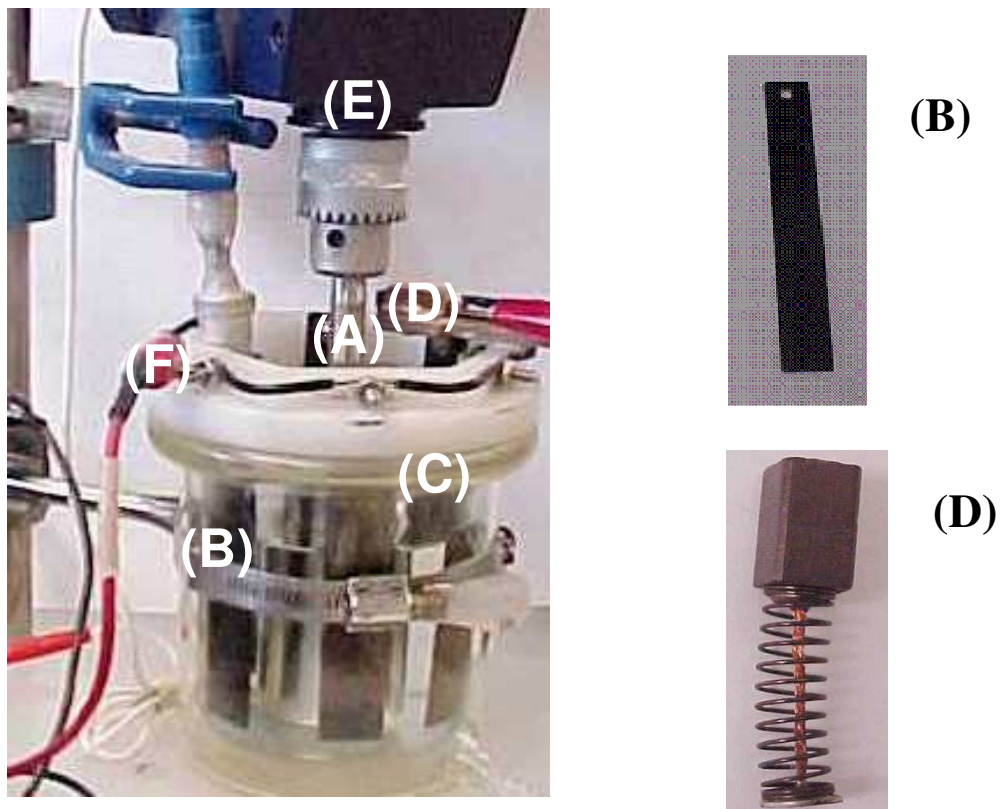


Figura 2.2. Esquema del RCE. (A) Electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable, (B) Contraelectrodo DSA (ánodo dimensionalmente estable, por sus siglas en inglés), (C) Cuerpo del reactor, (D) Conector de Grafito, (E) Motor eléctrico del RCE, (F) Conector de los contra electrodos.



Figura 2.3. Electrodo de cilindro rotatorio (RCE)

Por otro lado, para el caso del dispositivo anódico, se colocó un dispositivo con seis ánodos que se muestra en la Figura 2.4.

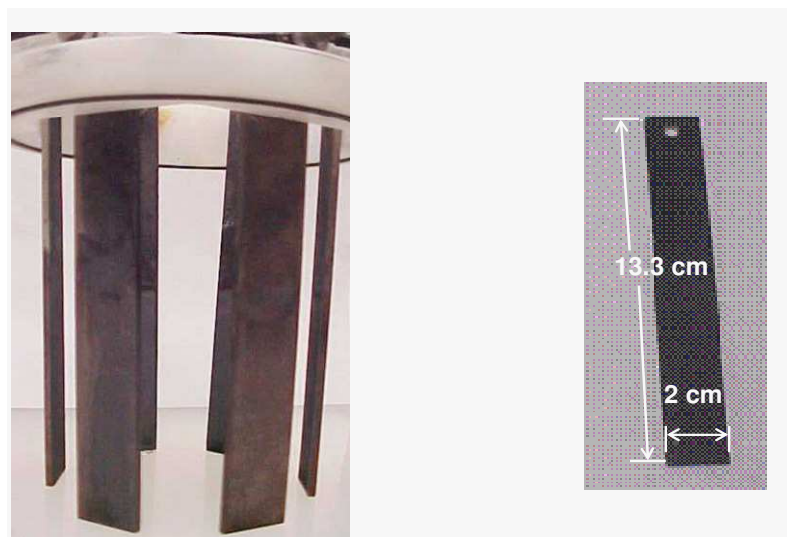


Figura 2.4. Dispositivo de seis ánodos DSA, implementados en el Reactor RCE, y dimensiones de los mismos.

Los ánodos son dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) de dióxido de rutenio soportados sobre titanio. Las dimensiones de los ánodos se muestran dentro de la Figura 2.4. y también en la Tabla 2.2. Es importante mencionar que este tipo de electrodos tienen un área real que es mucho mayor que el área geométrica, debido a la rugosidad del electrodo y a la dispersión del catalizador RuO_2 en el mismo, dichos materiales favorecen la reacción de oxidación del agua ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+$) evitando altos sobrepotenciales. Por otro lado, estos ánodos tienen un efecto de placas deflectoras dentro del reactor que favorece la transferencia de masa en el RCE [Rivera and Nava, 2006].

Las electrólisis se llevaron a cabo con el potenciostato descrito en la sección 2.2.1.

Para el seguimiento del decaimiento de la concentración de Zn (II) en el RCE se tomaron muestras primero, cada dos minutos, posteriormente cada cinco minutos, luego cada veinte minutos y finalmente cada treinta minutos. Las muestras se analizaron por absorción atómica en un espectrofotómetro VarianTM modelo 220FS.

Para llevar a cabo los análisis de caracterización del depósito obtenido, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOLTM, mod. JSM – 5900LV, éste se encuentra acoplado a un espectrómetro de energía dispersa por rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) OXFORDTM, mod. 7274. Los datos se obtuvieron mediante el uso del software ISISTM.

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

Descripción	dimensiones
Volumen de reacción. (V_r)	350 cm ³
Diámetro del cilindro (\emptyset)	3,77 cm
Longitud del cátodo efectiva	7 cm
Área del cilindro (A_c) en contacto con la solución	80 cm ²
Dimensiones de los Ánodos (largo y ancho en contacto con la solución)	7 x 2 cm
Distancia entre ánodo y cátodo	1,75 cm
Área geométrica anódica en contacto con solución (A_a)	84 cm ²

2.3. Estudios de Microelectrólisis en una solución modelo de Zn (II).

Con el propósito de obtener el dominio de potencial para que la recuperación de zinc en el RCE esté limitada por la transferencia de masa al electrodo, se llevó a cabo una curva de polarización de este proceso, mediante un estudio cronoamperométrico de corriente muestreada. En la Figura 2.5. (a), se muestra la perturbación en potencial del electrodo en esta técnica, en donde: OCP (por sus siglas en inglés) es el potencial de circuito abierto, en el inciso (b) se muestra la respuesta cronoamperométrica y en el inciso (c) muestra la curva I-E-t de corriente muestreada obtenida.

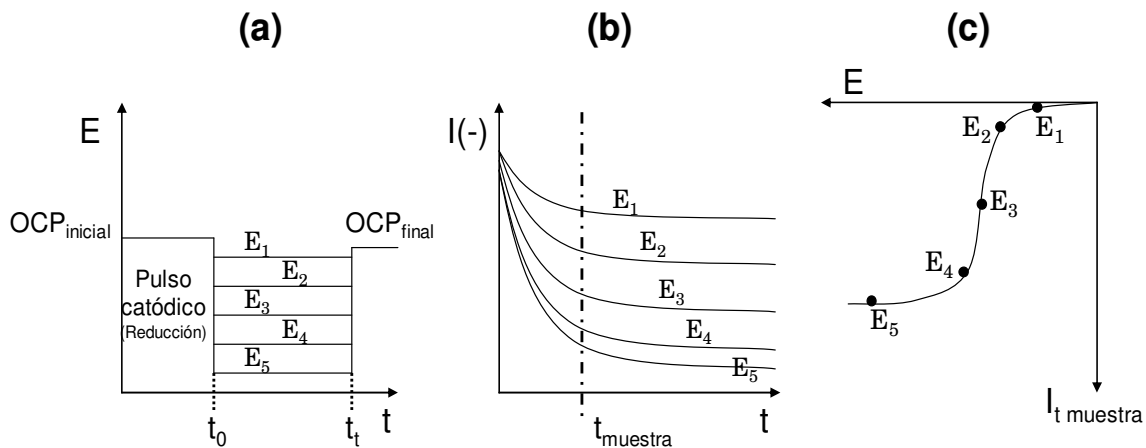


Figura 2.5. Esquematización de la técnica de *cronoamperometría de corriente muestreada*. (a) *Perturbación de potencial en el electrodo*, (b) *Respuesta cronoamperométrica* y (c) *Curva I-E-t*.

Los estudios se llevaron a cabo sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés) en la solución modelo de cinc. El RDE se describió anteriormente en la sección 2.2.1. Las curvas se obtuvieron a diferentes velocidades angulares con el fin de observar el comportamiento de la meseta de corriente límite conforme aumenta la velocidad angular del electrodo rotatorio.

La construcción de las curvas de polarización, fue llevada a cabo en un intervalo de potencial aplicado $-1.8V \geq E \geq -1.5V$, para 5 diferentes velocidades angulares del electrodo comprendidas entre $15.70 \text{ s}^{-1} \leq \omega \leq 36.65 \text{ s}^{-1}$.

Entre cada prueba el RDE fue desbastado con una lija de carburo de silicio grado 400, luego con una de grado 600 y pulido a espejo con un paño y alúmina de 0.3 micras. El electrodo fue enjuagado con varios lavados de agua desionizada y después llevado al ultrasonido con el propósito de eliminar los residuos de alúmina, y poder utilizarlo para la siguiente prueba.

Este estudio se llevó a cabo en una celda típica de 3 electrodos, que se describió en la sección 2.2.1 antes descrita.

2.4. Estudios de Macroelectrólisis

2.4.1. Caracterización de la transferencia de masa en el RCE por electrólisis en una solución modelo de Zn (II) a pH 2.

Para caracterizar la transferencia de masa en el RCE, se empleó la celda descrita en la sección 2.2.2, empleando como material el cilindro rotatorio acero inoxidable 316 [Germen, S. et al] y la solución modelo.

Todas las electrólisis se realizaron a potencial constante (seleccionado de los estudios de microelectrólisis mencionados en la sección 2.3). Las pruebas tuvieron una duración de 2 horas sobre la disolución modelo.

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

Los experimentos se llevaron a cabo a cinco diferentes Re en un intervalo que comprende de $15122 \leq Re \leq 120\ 968$, con el propósito de estudiar el efecto de la convección en la transferencia de masa

2.4.2. Electrólisis aplicada a un enjuague de galvanizado proveniente de una industria de galvanoplastia.

Se realizaron electrólisis en el RCE, sobre el efluente de galvanizado, mostrado en la Tabla 2.1, con el propósito de remover el zinc contenido en este efluente. Las condiciones de densidad de corriente se seleccionaron a partir de los experimentos descritos en la sección 2.4.1.

Es importante mencionar que la solución real al contener altas cantidades de Fe(III) provoca reacciones rédox que no permiten que el cinc se deposite eficientemente, debido a que los electrodos son afectados por el par Fe(III)/Fe(II).

Para remover el hierro de la solución se llevó a cabo una precipitación química, que fue llevada de la siguiente manera:

- Para oxidar el hierro de $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, se adicionó peróxido al 30% en la solución real, con una relación 1:1, ver Figura 2.6.
- Para precipitar el hierro en forma de hidróxidos $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, se le adicionó hidróxido de sodio ajustando a pH 4 [Pourbaix, 1974].
- Por último se filtró la solución, para llevar a cabo la electrólisis.

Para caracterizar los precipitados obtenidos, químicamente se llevó a microscopia electrónica de barrido y dispersión de energía por rayos X (SEM-EDX). Así mismo también se analizaron los depósitos obtenidos en el RCE.

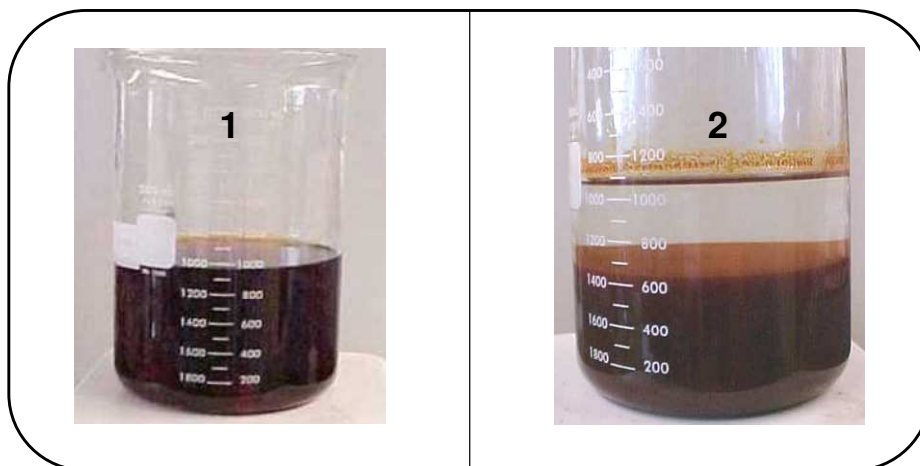


Figura 2.6. Precipitación de hidróxidos de Hierro: $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, pH 4.

Capítulo 3.

CARACTERIZACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE MASA Y APLICACIÓN DEL RCE.

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas de microelectrólisis llevadas a cabo en la solución modelo, para seleccionar el dominio de potencial donde el proceso $Zn(II)/Zn(0)$ se encuentra limitado por la transferencia de masa. También se muestra la caracterización del Transporte de masa en el RCE. Los resultados obtenidos con la solución modelo en este capítulo, permitirán obtener las condiciones hidrodinámicas y de densidad de corriente necesarias para la aplicación del RCE, en la remoción de $Zn(II)$ contenido en un enjuague de galvanizado generado por una industria de Galvanoplastia, que se presenta más adelante.

3.1. Pruebas de microelectrólisis. Obtención de la curva de polarización para el proceso $Zn(II)/Zn(0)$ y del Coeficiente de Difusión.

Para determinar los intervalos de potencial donde el proceso $Zn(II)/Zn(0)$ se encuentra limitado por la transferencia de masa, se obtuvieron las curvas de polarización de corriente muestreada, mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) a diferentes pulsos catódicos comprendidos entre $-1.8V \leq E \leq -1.5V$ y velocidades angulares comprendidas entre $15.70s^{-1} \leq \omega \leq 36.65s^{-1}$ en el RDE.

Antes de llevar a cabo la microelectrólisis se recubrió la superficie del RDE con una capa fina de $Zn(II)$ por medio de la técnica de cronopotenciometría, aplicando una densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} con un tiempo de 3 minutos y a 500 rpm.

La Figura 3.1 muestra las curvas de polarización obtenidas del proceso $Zn(II)/Zn(0)$.

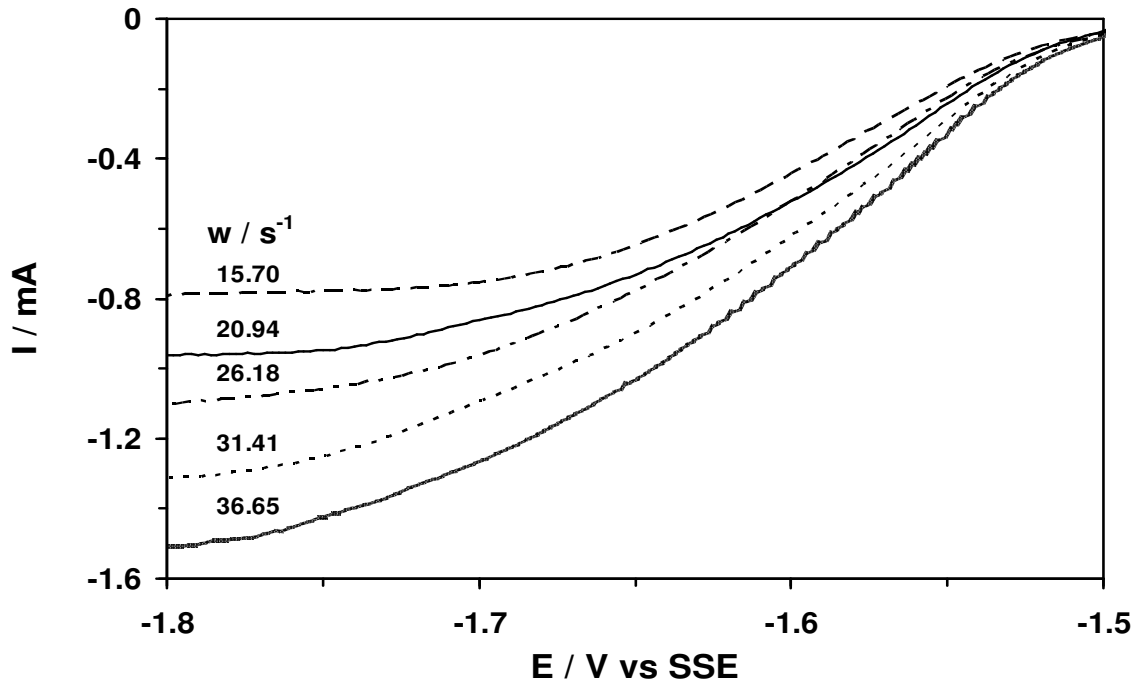


Figura 3.1. Curvas de polarización para el depósito de iones Zn(II). $[Zn(II)] = 1300$ ppm a pH 2. El electrodo de trabajo fue un RDE de acero inoxidable 316, recubierto con un depósito de Zn (II) en un área de 0.1963 cm². Las velocidades angulares son mostradas dentro de la Figura.

Como se observa en la figura 3.1, en el intervalo $-1.51 \text{ V} \leq E \leq -1.5 \text{ V}$ se observa un ligero incremento en la corriente, la cual permanece invariante con w , indicando que en este intervalo se tiene un control por transferencia de carga. En el intervalo de $-1.55 \text{ V} \leq E \leq -1.52 \text{ V}$, se tiene un control mixto. Por otro lado, en el intervalo de $-1.8 \text{ V} \leq E \leq -1.65 \text{ V}$, se observa que las pendientes son menos pronunciadas que las obtenidas en el caso de la región de control mixto. Sin embargo, no se logra apreciar una meseta de corriente límite en su totalidad, debido a la formación de la fase metálica; también se observa que conforme la velocidad angular del RDE va aumentando, la corriente asociada a estas pendientes incrementa en su valor absoluto (a $-1.8 \text{ V} \leq E \leq -1.65$).

Esto último indica que se tiene un control por transferencia de masa. Por otro lado, a potenciales $E > -1.8 \text{ V}$ vs. SSE (no mostrados), la evolución de hidrógeno tiene lugar.

Del análisis de la Figura 3.1, se seleccionó un intervalo de potencial entre $-1.8 \text{ V} < E < -1.65 \text{ V}$, donde el proceso Zn (II)/Zn (0) se encuentra limitado por transferencia de masa, para llevar a cabo los estudios de electrólisis en el RCE.

De la Figura 3.1 se evaluó el coeficiente de Difusión empleando la ecuación de Levich [F.C. Walsh, 1993], y muestreando la corriente límite a un potencial $E = -1.75 \text{ V vs. SSE}$:

$$I_L = 0.62nFA_d D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{0\text{Zn}} \omega^{1/2} \quad (3.1)$$

En donde;

- I_L , es la corriente límite en A.
- n , es el número de electrones que se redujeron en la reacción química ($2e^-$).
- F , es la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$).
- A_d , área del disco rotatorio (0.1963 cm^2).
- D , es el coeficiente de Difusión en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$.
- ν , es la viscosidad cinemática ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).
- $C_{0\text{Zn}}$, se refiere a la concentración inicial de la especie electroactiva ($1.83 \times 10^{-5} \text{ moles cm}^{-3}$).
- w , es la velocidad angular en s^{-1} .

En la Figura 3.2, se muestra la pendiente de la intensidad de corriente límite en función de la raíz cuadrada de las velocidades angulares, para determinar el coeficiente de Difusión.

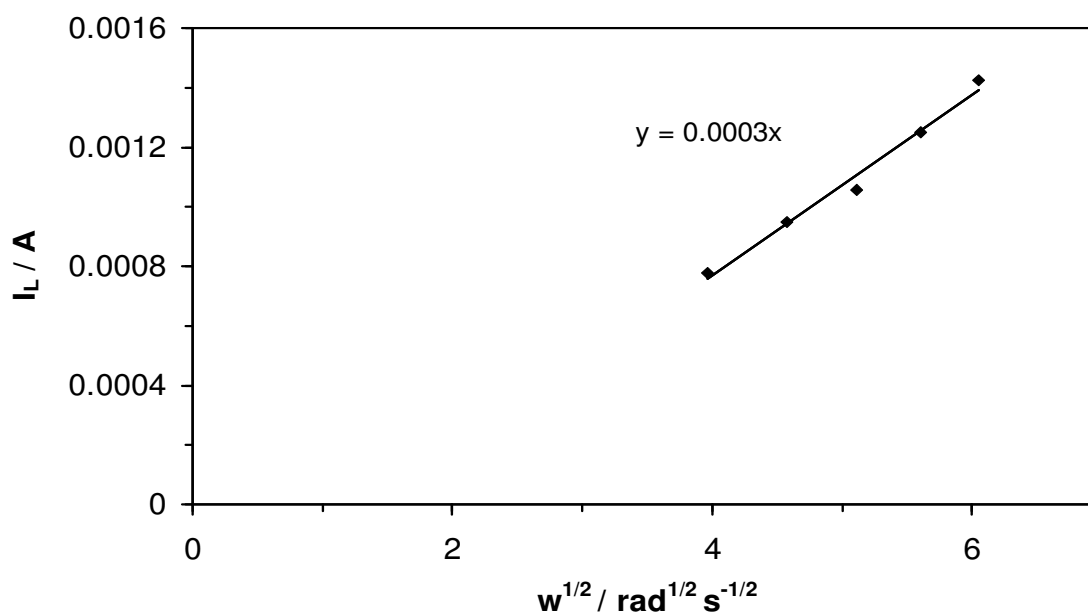


Figura 3.2. Intensidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Las I_L se evaluaron a un potencial de -1.75 V vs. SSE .

Relacionando la intensidad de corriente límite (I_L) con la raíz cuadrada de las velocidades angulares se obtuvo la pendiente como se muestra en la Figura 3.2. Las corrientes límites (I_L) se seleccionaron en la región controlada por transferencia de masa para la recuperación de zinc (-1.75 V vs. SSE) con velocidades angulares de 15.70 a 36.65 s^{-1} (150 a 350 rpm).

Después de obtener la pendiente de la gráfica, se realiza el despeje del coeficiente de Difusión de la ecuación (3.1) para obtener el siguiente resultado:

$$D=5.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Cabe señalar que el valor obtenido es similar a reportado por J. ST.Pierre et al. ($2.99 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

El propósito de calcular el coeficiente de Difusión es para utilizarlo en la correlación de la transferencia de masa en el RCE.

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

Una vez que se obtuvieron las condiciones de potencial de electrodo a aplicar en el reactor, por medio de las curvas de polarización mostradas en la sección anterior, se procedió a realizar las electrólisis en el RCE, aplicando un potencial constante $E_{\text{aplicado}} = -1.65 \text{ V vs. SSE}$, a diferentes Reynolds.

Antes de realizar las electrólisis, se revistió el cilindro de acero inoxidable con una fina capa de cinc por medio de la técnica de cronopotenciometría, esto es, aplicando una intensidad de corriente constante de -10 mA cm^{-2} a un tiempo de 3 minutos.

La Figura 3.3 muestra el decaimiento normalizado de la concentración de Zn (II) en el RCE, para 5 diferentes Reynolds.

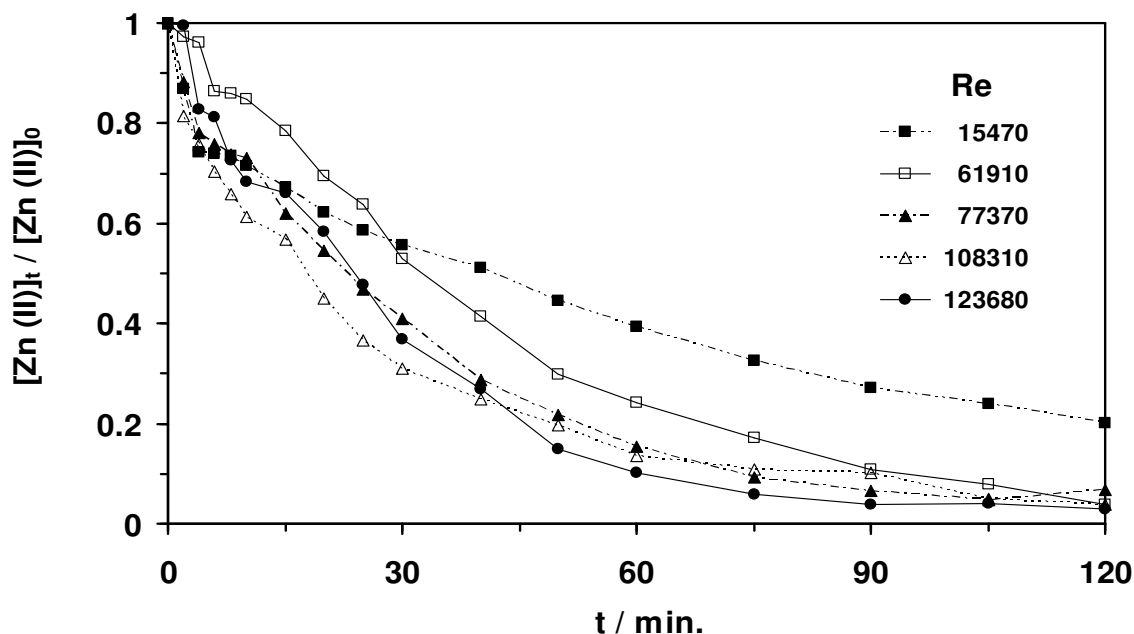


Figura 3.3. Decaimiento de la concentración normalizada de Zn(II) en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds, para el RCE, $[Zn(II)]=1300\text{ppm}$ a $\text{pH}=2$. El área efectiva del electrodo cilíndrico fue $A_c = 80 \text{ cm}^2$, con un volumen de solución $V_r=350 \text{ cm}^3$. $E_{\text{aplicado}} = -1.65 \text{ V vs. SSE}$.

En la Figura 3.3 se observa que conforme se incrementa el número de Reynolds, el decaimiento de la concentración de Zn (II) en la solución tiende a disminuir en forma exponencial.

En la Figura 3.4 se muestra el comportamiento semi-logarítmico del decaimiento de la concentración normalizada de la Figura 3.3.

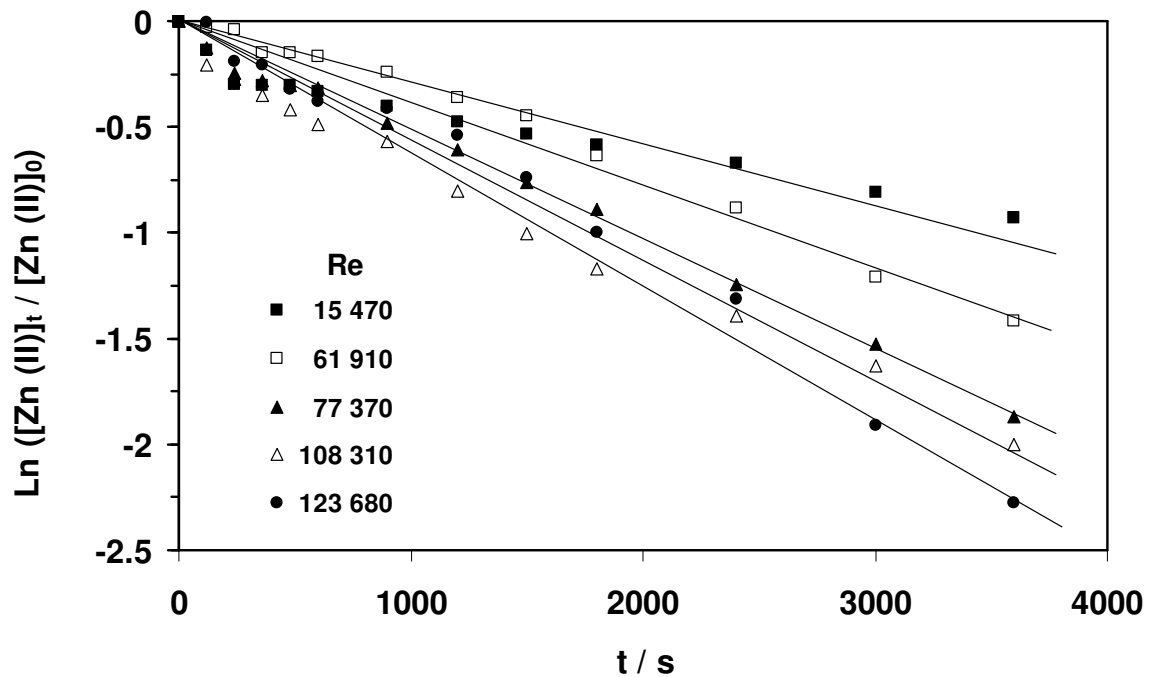


Figura 3.4. Decaimiento semi-logarítmico de la concentración normalizada como función del tiempo (similar a la mostrada en la Figura 3.3).

Del análisis de la Figura 3.4, se observa que conforme el número de Reynolds aumenta, el valor absoluto de las pendientes también aumenta, confirmando que el proceso catódico se encuentra limitado por la transferencia de masa, además de que ésta se ve favorecida por el aumento del Reynolds en el sistema.

Esto último se debe a que el espesor de la capa de difusión disminuye como función del Reynolds, haciendo el proceso más rápido.

Por otro lado, mediante el análisis de la Figura 3.4 y el uso de la ecuación 1.10, se obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa en el RCE.

La Figura 3.5 muestra los datos del coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds.

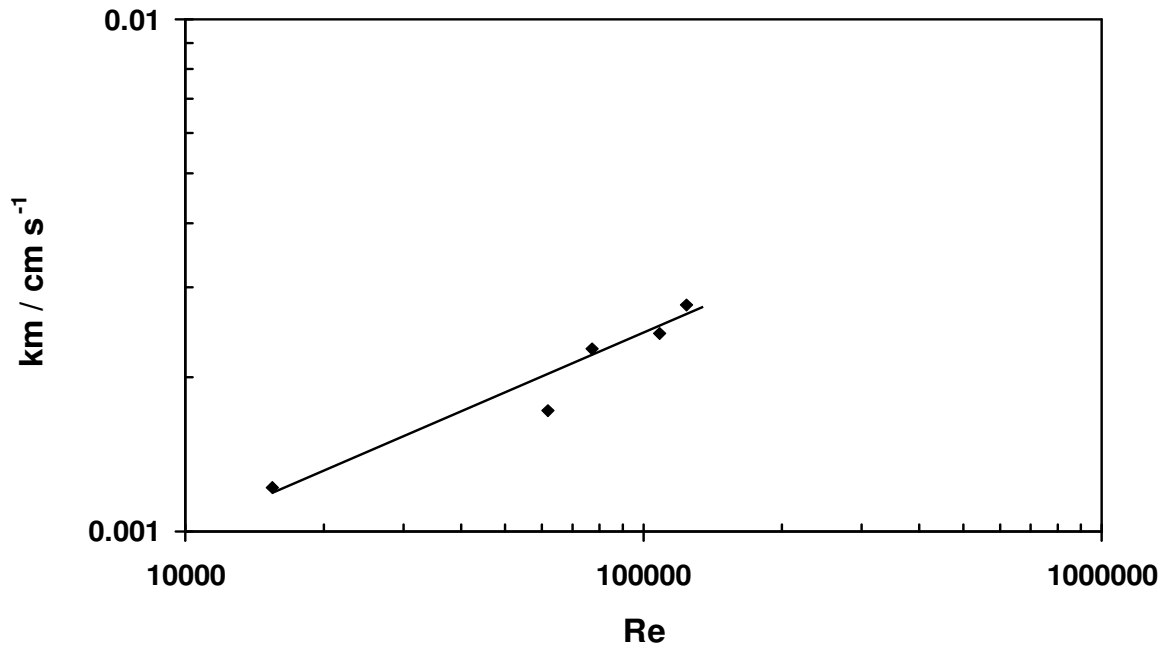


Figura 3.5. Coeficiente de transferencia de masa en función del número de Reynolds. Los datos fueron obtenidos de las electrólisis mostradas en la Figura 3.3.

A través del análisis de la Figura 3.5 se observa que el coeficiente de transferencia de masa K_m aumenta como función del Reynolds. Los valores de K_m obtenidos en este trabajo fueron del orden de $10^{-3} < K_m < 10^{-2}$, los cuales se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los reportados en otro trabajo [St-Pierre et al, 1995].

La Figura 3.6 muestra la correlación logarítmica del número de Sherwood $\left(Sh = \frac{Kmd}{D}\right)$ vs. el número de Reynolds $\left(Re = \frac{Ud}{\nu}\right)$, además de la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.356}$. La correlación presenta un valor de $a=1.40$ y un valor de $b=0.38$.

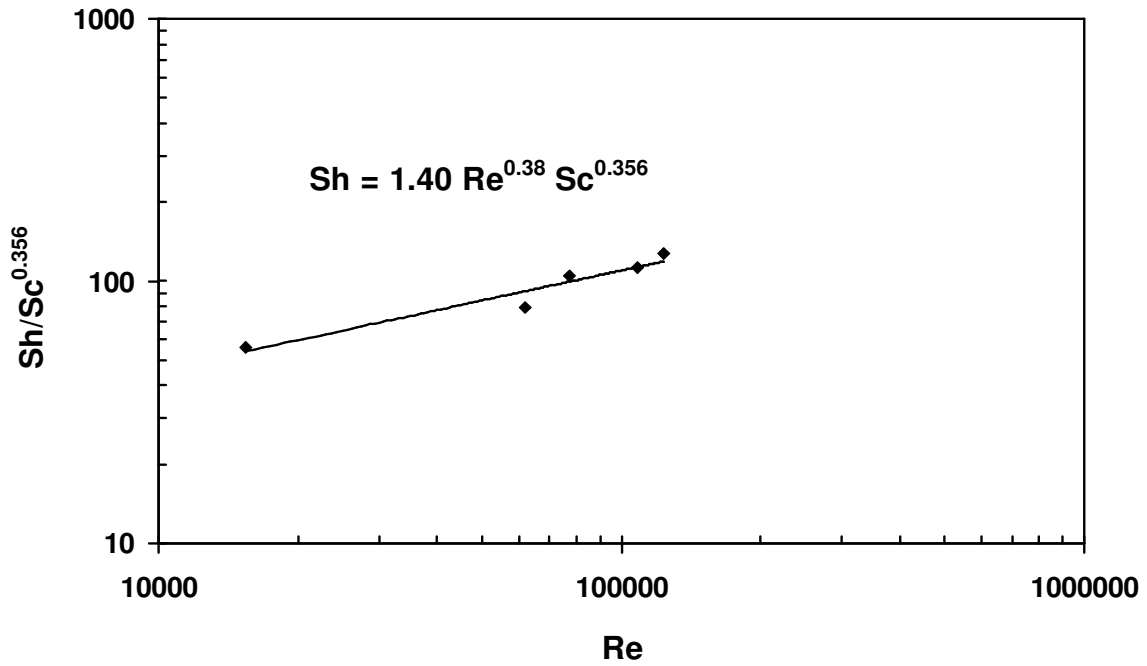


Figura 3.6. Correlación de la transferencia de masa en el RCE.

Los valores de las constantes **a** y **b** fueron comparados con los reportados por Walsh et al [1998]. Que se muestran en la siguiente tabla:

	a	b
El Presente Trabajo (6 ánodos)	1.40	0.38
Walsh et al. (ánodos concéntricos)	0.079	0.92

Para el caso de la constante **a**, asociada a la geometría del reactor, el cambio de este valor entre las dos correlaciones es apreciable, debido a que los ánodos son diferentes en su forma geométrica.

Para el caso de la constante **b** asociada con el régimen del fluido y sus propiedades, la variación que se da entre las dos correlaciones es evidente ya que no se obtuvieron polvos sino capas homogéneas; además de que la solución empleada por Walsh es de cobre y la presentada por este trabajo es de zinc.

Con el propósito de revisar el desempeño de las electrólisis, se realizó un análisis de la eficiencia de corriente, que es un indicador de la cantidad de corriente consumida por el depósito. En la Figura 3.7 se muestran las eficiencias de corriente obtenidas de la electrólisis. Estas se calcularon con la siguiente ecuación [referencia F.C. Walsh]:

$$\phi = \frac{nF \Delta C V_r}{Q_t} \quad (3.2)$$

Donde:

- V_r se refiere al volumen de reacción, que fue de 350 cm^3 .
- $\Delta C = (C_{t=0} - C_t)$ en mol cm^{-3} , y
- Q_t es la carga total empleada en la electrólisis.

Las eficiencias de corriente sirven como indicador de la distribución de la corriente y potencial en el RCE.

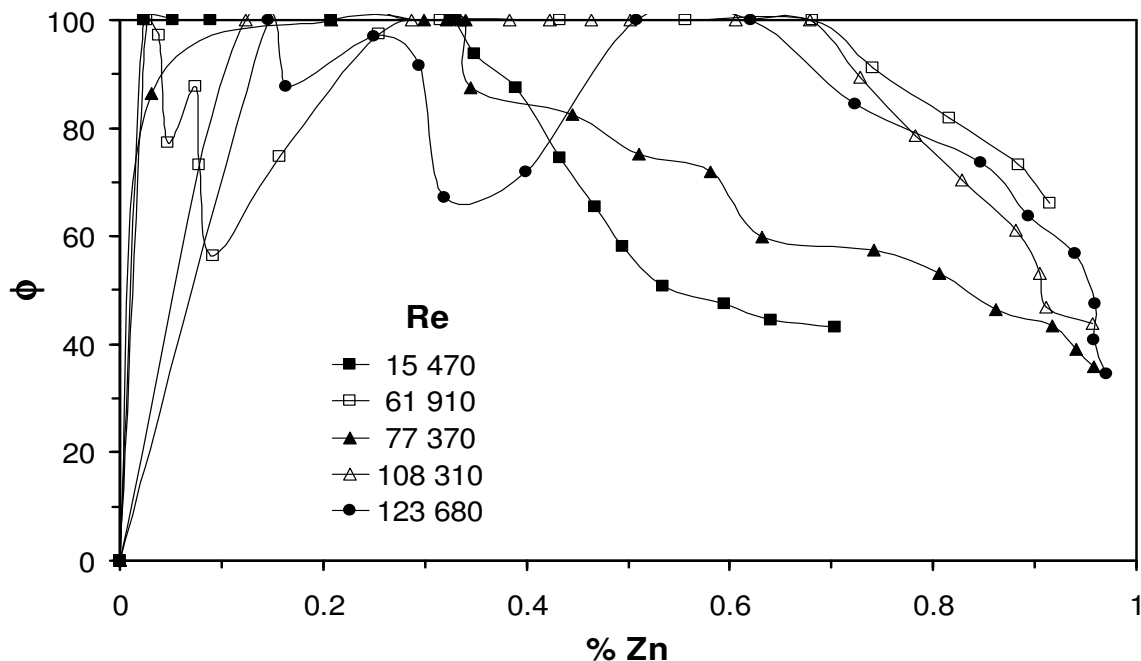


Figura 3.7. Eficiencias de corriente para las electrólisis mostradas en la Figura 3.3 para la recuperación de $\text{Zn}(0)$.

En la Figura 3.7 se puede observar que para los Reynolds de 61 910, 108 310 y 123 688, se puede recuperar poco más del 80% de $\text{Zn}(0)$ con una eficiencia

del 75%. Sin embargo, al recuperar casi el 100% del metal, las eficiencias tienden a disminuir hasta un 35% y esto es debido a la evolución de hidrógeno en el cátodo. Mientras que para las electrólisis a Re de 77 370 y 15 470, el proceso fue eficiente hasta recuperar solo el 40%.

3.3. Aplicación del RCE al tratamiento de un efluente de galvanizado proveniente de una industria de galvanoplastia.

A continuación se muestra la aplicación del RCE al tratamiento de un enjuague de galvanizado (Tabla 2.1.), generado por una industria de Galvanoplastia, con el propósito de remover el Zn (II) y conseguir que el agua tenga la calidad requerida por la NOM-002-SEMARNAT-1996, para que ésta pueda ser reutilizada dentro del mismo proceso de enjuague. Estas electrólisis fueron llevadas a cabo a densidad de corriente constante en el RCE, determinadas a partir de la correlación $Sh = 1.40 Re^{0.38} Sc^{0.356}$.

Por otro lado, se realizó un análisis de los costos del proceso propuesto en este trabajo y estos se compararon con los costos del proceso de separación fisicoquímica por precipitación, empleada por esta industria.

3.4. Determinación de la densidad de corriente para la remoción de Zn(II) contenido en un enjuague de galvanizado.

Para obtener las densidades de corriente límite (J_L) a aplicar en el RCE, se empleó la correlación, obtenida en el capítulo anterior:

$$Sh = 1.40 Re^{0.38} Sc^{0.356} \quad (3.3)$$

La densidad de corriente límite (J_L) se obtiene mediante la manipulación de las ecuaciones (1.7), (1.8), (1.9), (3.3) y (3.4), obteniendo la ecuación (3.5):

$$k_m = \frac{J_L}{zFC_0} \quad (3.4)$$

$$J_L = 1.40 \frac{nFDC_0}{d} \text{Re}^{0.38} \text{Sc}^{0.356} \quad (3.5)$$

En donde n es el número de electrones que se transfieren en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday (96 485 Coulombs mol⁻¹), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva que se obtuvo en la sección 3.1, C₀ es la concentración inicial de la especie electroactiva en el seno de la disolución (mol cm⁻³) y J_L= I_L/A_{RCE}, siendo I_L la intensidad de corriente límite y A_{RCE} el área del electrodo de cilindro rotatorio. Se puede observar en la ecuación (3.5) la dependencia de la densidad de corriente límite con el número de Reynolds generado por el RCE y las propiedades del electrolito.

Para estos estudios, se decidió trabajar a Reynolds de 15 470, 61 910 y 123 680, debido a que solo se contaba con el agua necesaria para tres electrólisis. La Tabla 3.1 muestra los valores de corriente límite determinadas, para cada Reynolds, que se aplicaron al RCE.

Tabla 3.1. Condiciones de corriente límite, para cada uno de los Reynolds a emplear en las electrólisis del enjuague de galvanizado.

Re	J _L / mA cm ⁻²
15 470	-4.18
61 910	-7.09
123 680	-9.22

3.5. Remoción de Zn(II) contenido en el enjuague de galvanizado, mediante la aplicación del RCE.

La Figura 3.8, muestra el decaimiento normalizado de la concentración de Zn(II), contenido en el enjuague mostrado en la Tabla 2.1, como función del

tiempo de electrólisis a los 3 diferentes Reynolds mostrados dentro de la Figura.

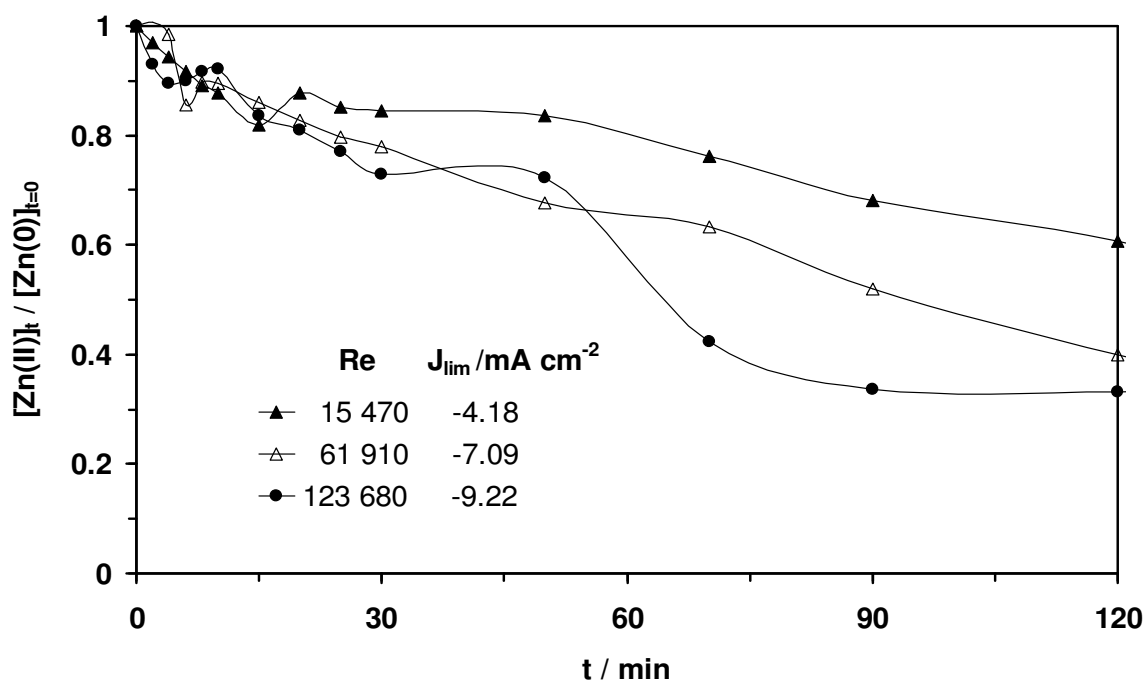


Figura 3.8. Decaimiento de la concentración normalizada de Zn(II) contenido en el enjuague de galvanizado en función del tiempo de electrólisis realizadas a diferentes Re y J_{lim} , mostrados dentro de la figura, para el RCE. El área efectiva del electrodo cilíndrico fue $A_c = 80 \text{ cm}^2$, con un volumen de solución $V_r = 350 \text{ cm}^3$, $[\text{Zn(II)}] = 1300 \text{ ppm}$.

Del análisis de la Figura 3.8 se observa la dependencia lineal de la cinética en función del Reynolds y no exponencialmente como era de esperarse, indicando que el proceso se encuentra parcialmente limitado por la transferencia de masa.

Se puede observar que al minuto 120: a un Reynolds de 15 470 se llega a una concentración de 740 ppm de zinc, a un Reynolds de 61 910 se tienen 480 ppm en la solución, mientras que a un Reynolds de 123 680 se llegó a una concentración de 400 ppm.

Por otro lado, se llevaron a cabo análisis de absorción atómica para determinar la cinética de los otros metales en la solución, durante las electrólisis mostradas en la figura 3.8. Cabe mencionar que el enjuague proveniente del proceso de galvanizado fue previamente tratado con peróxido e hidróxido de sodio, mencionado anteriormente en el capítulo 2.

Cabe señalar que durante la electrólisis, y a pesar de la remoción de hierro con el pretratamiento fisicoquímico descrito anteriormente, durante y después de la electrólisis se observó que el agua se volvió turbia, debido a la presencia de un precipitado; por lo que el agua tuvo que ser filtrada. A estos precipitados se les realizaron análisis de microscopia electrónica de barrido y dispersión de energía por rayos X (SEM-EDX, por sus siglas en inglés) para determinar si no contenía zinc, otros metales o materiales orgánicos. Esto se puede observar en la Figura 3.9.

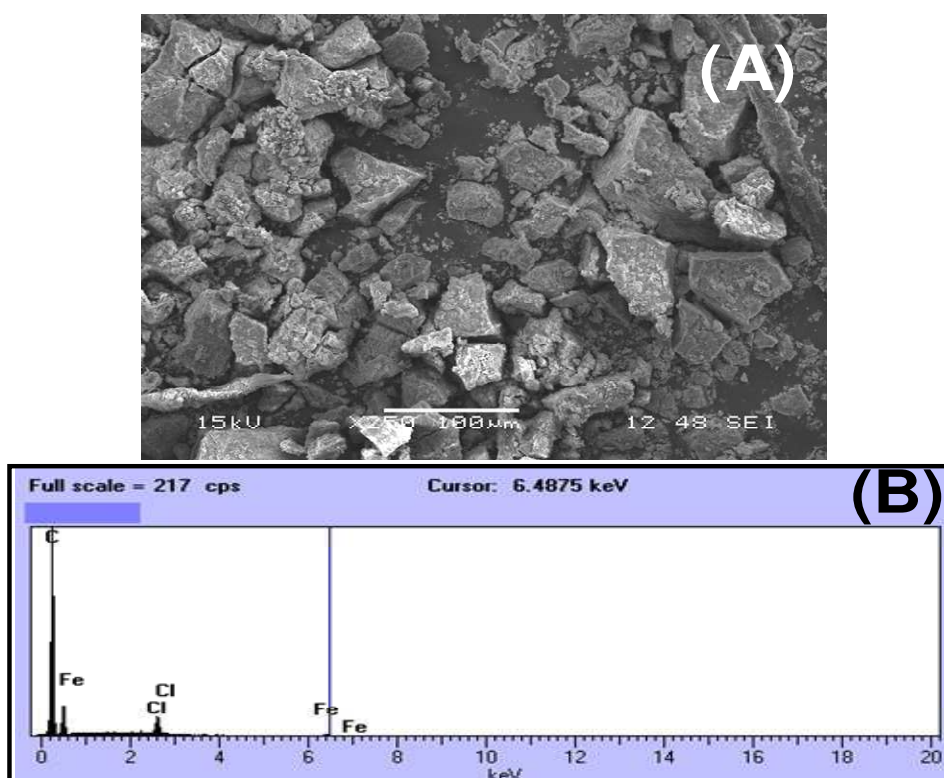


Figura 3.9. Caracterización SEM-EDX del enjuague obtenido después de la electrólisis. (A) SEM obtenida del filtrado al final de la electrólisis; (B) EDX de la misma muestra.

En la figura 3.9, se observa que el precipitado obtenido después de la electrólisis, contiene hierro y cloro. Esto es, probablemente, debido a la formación de hidróxidos de hierro, por el aumento de pH, en las cercanías del electrodo rotatorio. Por otra parte, el cloro obtenido en los análisis de la Figura 3.9, sugiere que cierta cantidad de iones cloruro presentes en la solución se encuentran adsorbidos en las partículas de estos hidróxidos de hierro [John Bockris, et al].

Para corroborar los resultados obtenidos en la Figura 3.9 para el Fe, estos se comparan con las concentraciones obtenidas, de los metales analizados en solución, por absorción atómica al inicio y al final de cada una de las electrólisis.

En la Tabla 3.2 se muestran las condiciones iniciales y finales de concentración de Fe(III), Cr(VI) y plata contenidos en el enjuague, después de la precipitación química y de las electrólisis en el RCE.

Tabla 3.2. Condiciones iniciales y finales para cada una de las electrólisis mostradas en la Figura 3.8.

Propiedades de la solución		Concentración en ppm*			
		[Zn (II)]	[Fe]	[Ag (I)]	[Cr (VI)]
Enjuague a pH 2 antes de precipitación química		1, 300	4, 400	50	20
Enjuague a pH 4 después de precipitación química		1, 220	35	20	3
Re	$J_L/\text{mA cm}^{-2}$	Al final de la electrólisis			
15 470	-4.18	740	25	0	0
61 910	-7.09	480	10	0	0
123 680	-9.22	400	10	0	0

*Cuantificado por Absorción Atómica.

De la Tabla 3.2 es posible observar que al final de la electrólisis la concentración de iones Fe en solución disminuyó de manera importante. Esta disminución es consistente con los resultados obtenidos en la Figura 3.9. Por otro lado, la plata y el cromo hexavalente se removieron por electrólisis disminuyendo su concentración hasta 0 ppm.

Por otro lado en los análisis de SEM-EDX se detecta una gran cantidad de carbono, estos resultados sugieren la presencia de materia orgánica debido a las altas concentraciones de carbono, como se observa en la Figura 3.9 (A), esto está asociado con los aditivos que suelen formar polímeros durante la electrólisis.

3.6. Análisis del desempeño de las electrólisis.

En la Figura 3.10 se muestran las eficiencias de corriente obtenidas para las tres electrólisis mostradas en la Figura 3.8. Estas eficiencias fueron obtenidas a partir de la Ecuación 3.2.

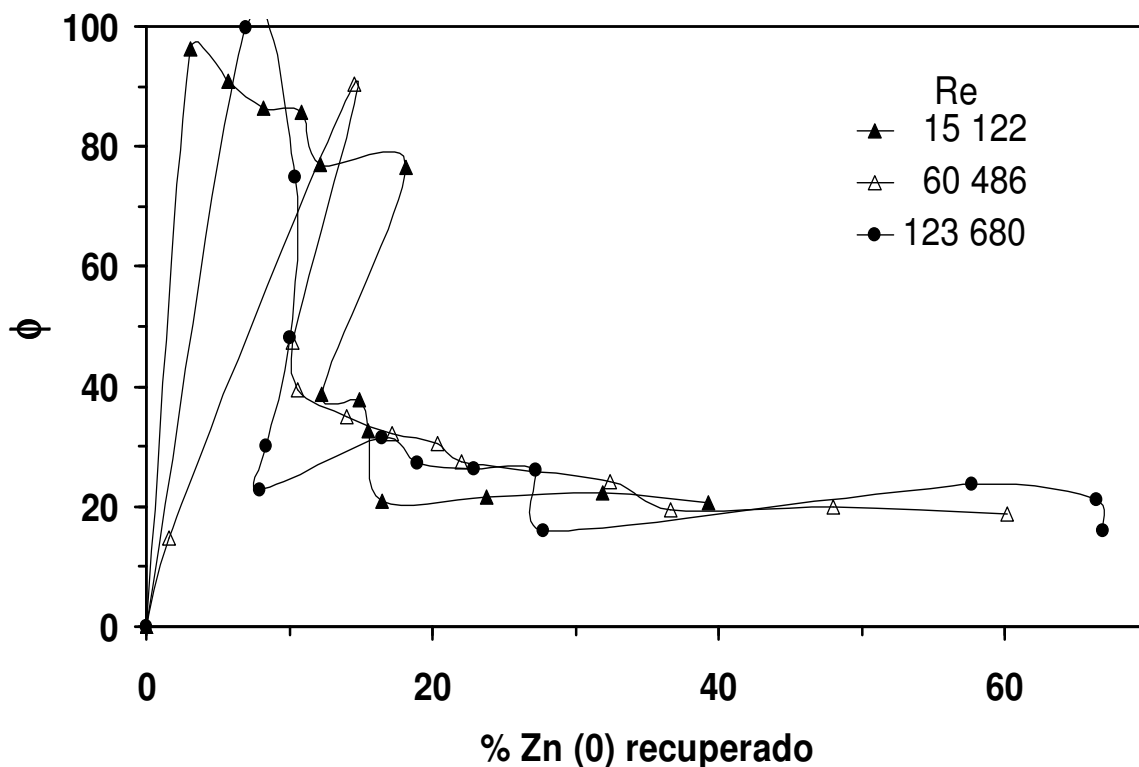
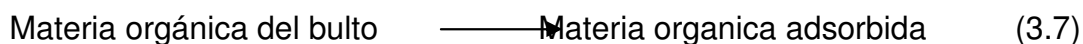


Figura 3.10. Eficiencias de corriente obtenidas de las electrólisis mostradas en la Figura 4.1

Del análisis de la figura 3.10, se observa que una eficiencia de corriente del 25% para una recuperación de 60% de zinc, esto es debido a la presencia de materia orgánica.

En este tipo de efluentes es común la presencia de materia orgánica, que posiblemente se atribuye su origen a los surfactantes y solventes orgánicos empleados durante el lavado de la pieza (metálica o plástica).

La electrorecuperación de zinc en soluciones ácidas, es muy sensible a las impurezas (ecuaciones 3.6 y 3.7), y como resultado se obtienen eficiencias de corriente muy bajas [J. ST-Pierre et al].



Debido a dicha materia orgánica presente en la disolución y en base a lo antes descrito, no se obtuvieron eficiencias de corriente altas y no hay una recuperación total del zinc. Además, durante la electrólisis se removió el hierro, la plata y el cromo del zinc, desfavoreciendo la eficiencia de corriente

La Figura 3.11 muestra el consumo de energía eléctrica de las electrólisis mostradas en la Figura 3.8, como función de la cantidad de zinc recuperado. En esta figura se observa que hasta un 40 % de recuperación de zinc, el consumo de energía mantiene un valor entre $5 < E_C < 6 \text{ kWh m}^{-3}$, pero mayor a 40 % la E_C aumenta considerablemente. Este último comportamiento indica que el proceso puede aplicarse a la remoción de cinc hasta un 40% de recuperación.

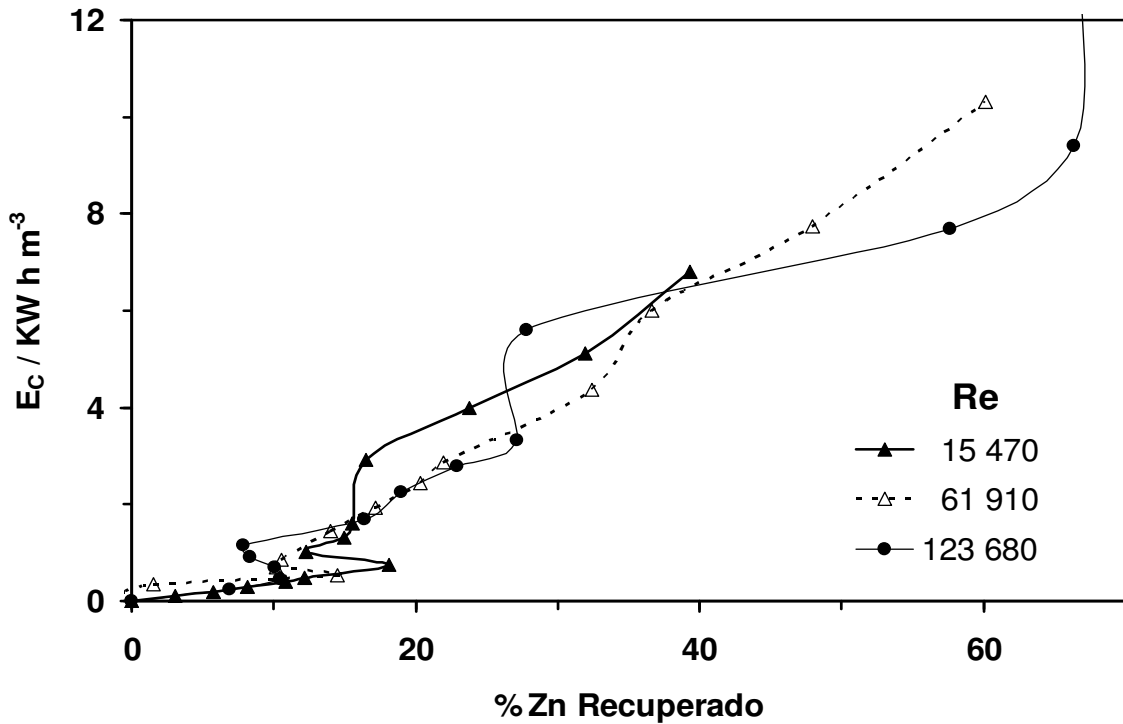


Figura 3.11. Consumo de energía en la electrólisis por metro cúbico de enjuague de galvanizado tratado en el RCE en función de la fracción recuperada de zinc, para los tres diferentes Re. Este análisis corresponde a las electrólisis mostradas en la Figura 3.8.

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

$$E_C = \frac{zFE_{cell} \Delta C (1 \times 10^6)}{\phi 3.6 \times 10^6} \quad (3.8)$$

Donde:

- E_C , es la energía eléctrica de consumo en KW h m^{-3} .
- E_{Cell} , es el potencial de celda en volts; 1×10^6 y 3.6×10^6 son factores de conversión de cm^3 a m^3 y J a Kwh, respectivamente.

En la Tabla 3.3 se muestran las eficiencias de corriente, las energías consumidas por electrólisis y los costos de la recuperación de cobre a partir del enjuague de galvanizado.

Tabla 3.3. Desempeño de las electrólisis del enjuague de galvanizado, realizadas en el RCE, considerando una recuperación del 60%.

Re	$J_{Lim} / \text{mA cm}^{-2}$	Φ (%)	$E_c / \text{kWh m}^{-3}$	$\$ \text{m}^{-3}$
15 470	-4.18	20.8	6.8	10.22
61 910	-7.09	19.6	6.55	9.82
123 680	-9.22	20.5	6.3	9.45

Es importante mencionar que la técnica electroquímica propuesta puede ser empleada para remover el zinc continuamente y de manera eficiente hasta un 60% de recuperación, partiendo de una concentración inicial de 1300 ppm. La remoción continua del zinc permitirá el re-uso de esta misma agua, para los propósitos de enjuague de este proceso de galvanizado.

3.7. Análisis de costos preliminares del tratamiento propuesto mediante la utilización de un RCE, y su comparación con el proceso fisicoquímico por precipitación.

Para tener un panorama más amplio del impacto de la tecnología electroquímica propuesta, se realizó un estudio comparativo de costos de ambos procesos: el electroquímico, empleando el RCE, y el tradicional. La base de cálculo fue de $438 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($1.2 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) de enjuague de galvanizado. Los resultados se muestran en la Figura 3.12.

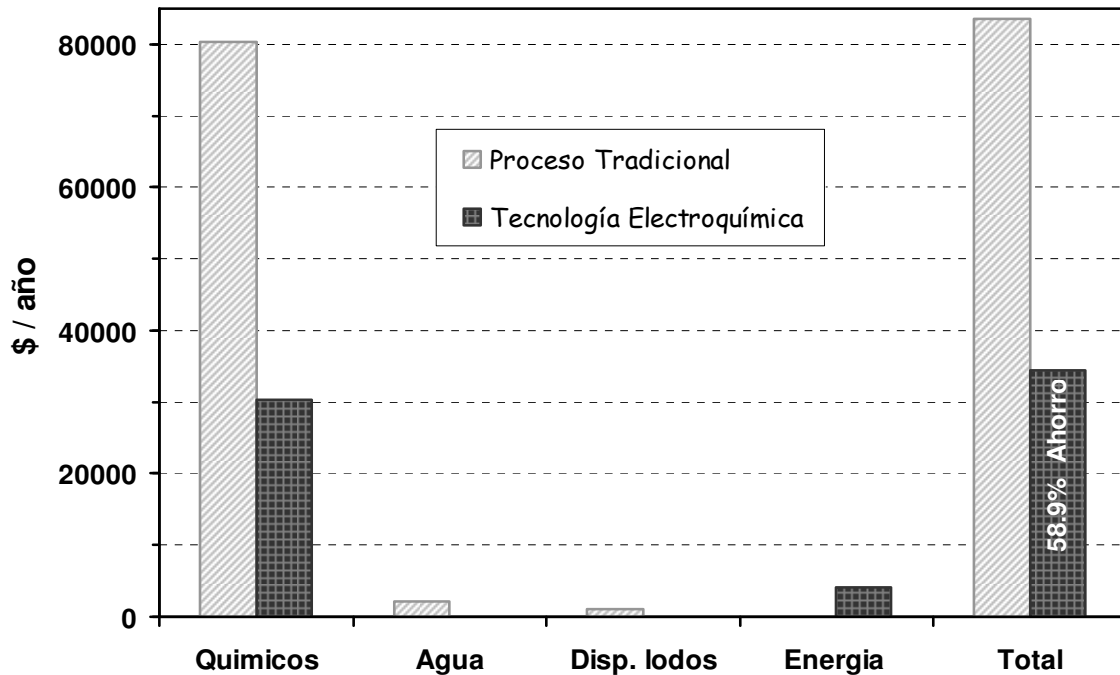


Figura 3.12. Comparativo de costos del proceso: entre la tecnología propuesta y el proceso utilizado por una industria de galvanoplastia. Los datos del proceso tradicional fueron basados de bibliografía [Jørgensen, 1979]. La base de cálculo fue $438 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ de enjuague de galvanizado.

Por otro lado en la tabla 3.4 se muestran las dimensiones estimadas para un reactor de cilindro rotatorio (RCE) con capacidad de 50 L de efluente de 1220 ppm de Zn(II). Estas dimensiones se obtuvieron a partir de la caracterización y correlación obtenida en el reactor a escala de laboratorio con capacidad para tratar 0.35 L de efluente.

En la tabla 3.5 se muestran los costos del reactor RCE de acuerdo a las dimensiones mostradas en la tabla 3.4. Las dimensiones obtenidas para el cambio de escala del reactor de laboratorio al piloto fueron considerando las semejanzas: geométricas, hidrodinámicas, de potencial eléctrico y de Transferencia de masa, descritas por [Goodrige & Scout, 1995].

Tabla 3.4. Dimensiones del reactor de cilindro rotario.

Dimensiones del RCE	
Diámetro / cm	20.32
Longitud /cm	62
Espesor / mm	1
Longitud Ánodos / cm	62
Ancho Ánodos / cm	6.3
Área Total (6 Ánodos) / cm ²	2326.8
Diámetro Reactor / cm	49
Volumen de solución / L	50
Flujo volumétrico / m ³ día ⁻¹	1.2

Tabla 3.5. Estimación de costos por concepto de construcción y materiales del RCE para 1.2 m³ día⁻¹ de efluente.

Descripción	costo (M.N.)
RCE A-316L (Cátodo)	13000
Juego de Ánodos	26000
Tanque de polipropileno	12600
Dispositivo Sujeción de Ánodos	5600
Rectificador 300 A	13000
Juego de Tornillos y Tuercas	3900
Total	72800

En la Figura 3.12 se observa que, los costos por el uso de disposición de lodos y el agua, empleando el RCE, son nulos debido a que este proceso no genera lodos y no es necesario el consumo de agua ya que con la tecnología electroquímica se puede reutilizar el agua del enjuague, en el proceso de galvanizado. Sin embargo, por el alto contenido de hierro es necesario adicionar agentes químicos antes de llevar a cabo la electrólisis, debido a lo mencionado en el capítulo anterior, aunque los costos son menores.

El consumo de energía eléctrica para la aplicación del RCE no representa un costo significativo en comparación con la adición de agentes químicos, empleados en el proceso tradicional; esto se encuentra reflejado en los costos totales de ambos tratamientos.

Con los costos obtenidos de la Figura 3.12 y la Tabla 3.5, se tiene una inversión inicial de \$107 160.00 M/N. La recuperación del cinc al año es de 354.7 g y de acuerdo a la London Metal Exchange el cinc tiene un costo de compra de \$1.1325 USD Kg⁻¹ de zinc, obteniendo una utilidad anual de recuperación del zinc de \$5 223.00 M/N, por lo que el tiempo de recuperación de la inversión es de 20 años. No obstante a lo antes mencionado, la tecnología electroquímica representa un ahorro en el costo de proceso de: 58.9%, además de que disminuye el impacto ambiental que se describe a continuación.

3.8. Análisis de impacto ambiental.

Con la tecnología electroquímica no se generan lodos que tengan que ser tratados o llevados a confinamiento por lo que representa un ahorro económico. Sin embargo al tener agua turbia, ésta solo se deberá pasar por una torre de carbón activado para que pueda ser reutilizada en el mismo proceso, ayudando al medio ambiente.

Aunque para el pretratamiento se le adicionaron algunos agentes químicos, antes de llevar a cabo la electrólisis, esta tecnología permite la recuperación del metal en su forma más valiosa, la metálica, permitiendo un valor agregado reflejado en los costos. A este pretratamiento se le debe de eliminar la materia orgánica presente, ya que dificulta el proceso de recuperación. Esto último puede ser por medio de una electroincineración; aunque para esto se necesita un estudio más detallado el cual estuvo fuera de los alcances de este trabajo.

Conclusiones

En este trabajo, se caracterizó el transporte de masa en el RCE, empleando una solución modelo $[Zn(II)] = 1300$ ppm en medio ácido, en donde se encontró que por medio de las curvas de polarización, el proceso $Zn(II)/Zn(0)$ se encuentra limitado por transferencia de masa en un intervalo de potencial $-1.8 V \leq E \leq -1.65 V$, mediante la obtención del coeficiente de transferencia de masa y el de Difusión se obtuvo la siguiente correlación adimensional:

$$Sh = 1.4 Re^{0.38} Sc^{0.365} .$$

A partir de dicha correlación, se llevó a cabo la aplicación del reactor RCE a la recuperación de zinc de un enjuague de la industria de galvanoplastia. Se encontró que las condiciones de operación del RCE para llevar a cabo el tratamiento del enjuague, eficientemente, se aplica una densidad de corriente límite de -9.22 mA cm^{-2} a un Reynolds de 123 680. Se encontró que para recuperar el 60% del zinc de la solución real ($[Zn(II)]=1300\text{ppm}$, $[Fe]=4400\text{ppm}$, $[Ag]=50\text{ppm}$, $[Cr(VI)]=20\text{ppm}$ a $\text{pH}=2$), se tiene una eficiencia del 20%. Esto es debido a la presencia de Hierro y materia orgánica que se encuentra absorbida en la solución. Debido a esto se necesita un consumo de energía de 6.3 KWh m^{-3} con un costo de $\$1.5 \text{ m}^{-3}$, que son costos menores a los del proceso fisicoquímico tradicional, teniendo un ahorro de 58.9%.

El tiempo de recuperación de la inversión inicial de la tecnología propuesta en este trabajo fue de 20 años, aún considerando la reventa del zinc, debido a la complejidad de la solución del enjuague real que se vio reflejado en las eficiencias de corriente bajas. La base de cálculo fue de $438 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$. Sin embargo, si se realizan estudios encaminados a mejorar la eficiencia de corriente, estos costos pueden disminuir.

Este trabajo demuestra que la tecnología electroquímica, es una tecnología limpia, ya que preserva el medio ambiente y que puede ser una estrategia preventiva e integral reduciendo la emisión de lodos y agua contaminada.

Trabajo a Futuro

Debido a los resultados obtenidos, es importante optimizar las eficiencias de corriente obtenidas, haciendo un estudio más detallado de la influencia de los aditivos en el proceso $Zn(II)/Zn(0)$.

Otro aspecto importante es llevar a cabo la degradación de la materia orgánica presente en este tipo de efluentes por medio de la incorporación de ánodos (DSA, por sus siglas en inglés) que lleven a cabo esta tarea.

Favorecer los tiempos de electrólisis a través de una modificación del electrodo de cilindro rotatorio, de la hidrodinámica y transferencia de Masa. Esto permitirá hacer el reactor más compacto, ahorrando en la inversión inicial de dicha tecnología.

Obtener Fe_2O_3 a partir del $Fe(OH)_3$, precipitado que se obtuvo antes de llevar a cabo la electrólisis, con efecto de disminuir el tiempo de recuperación de la inversión inicial. Este se puede vender ya que es ampliamente utilizado como pigmento o agente para pulir, representando un valor agregado.

Referencias

Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*. Editorial Wiley & sons, 1980.

Bockris, J. O'M., Reddy A. K. N. and Gamboa-Aldeco M. *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodeics*. 2nd Edition, vol. 2^a, 2000.

Castellan, Gilbert W. *Fisicoquímica*. Editorial Pearson, segunda edición, 1987.

Gabe D. R., and Walsh F.C. The Rotating Cylinder Electrode. *J. App. Electrochem.*, **13** (1983) 3-22.

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

Goodridge, F. and Scott, K. *Electrochemical Process Engineering*. Plenum, New York, 1995.

Ivanov, I. Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors. *Hydrometallurgy*, **72** (2004) 73-78.

Jørgensen, S. E. *Industrial Waste Water Management, studies in Environmental Science 5*. Editorial Elsevier, 1979.

Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Editorial Cebelcor, 1974.

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

ARTICULOS

Gabe, D. R. and Wilcox, G. D. The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 759-780.

Kissinger, P. T. and Heineman, W. W. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Edu.*, **60** (1983) 702-706.

Gümen, S. and Emre, M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Min. Eng.*, **16** (2003) 559-562.

Low, C. T. J., Ponce de Leon, C. and Walsh, F.C. The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to the electrodeposition of metals. *Aust. J. Chem.*, **58** (2005) 246-262.

Mabbott, G. A. An introductory to cyclic voltamperometry. *J. Chem. Educ.*, **60** (1983) 697-702.

Maciel, J.M. and Agostinho, S. M. L. Construction and characterization of a rotating cylinder electrode for different technological applications. *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 741-745.

Manual del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian modelo 220FS.

Massé, N., ST-Pierre, J. and Bergeron, M. Copper removal from aerated solution containing various metal ions using an undivided rotating cylinder electrode reactor. *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 340-346.

Matic, DJ., Lovrecek, B. and Skansi, D. The rotating electrode. *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 391-398.

Miranda, M. Técnicas Electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de Electrocristalización de Plata en Disoluciones Acuosas de Etilamina y Amoniaco. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana, 1999.

Nava, J. L., Sosa, E., Carreño, G., Ponce de León, C. and Oropeza, M.T. Modelling of the concentration-time relationship based on global difusión-charge transfer parameters in a flow-by reactor with a 3D electrode. *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 4210-4217.

Nava, J. L., Sosa, E., Ponce de León, C. and Oropeza, M.T. Effectiveness factors in an electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for the acid-cupric/copper cathode interface process. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2695-2702.

Recendiz, A., Gonzalez, I. and Nava, J. L. Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 6880-6887.

Rivera, F. F. and Nava, J.L. Copper Renoval from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor.

Rivera, F.F. 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. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM, 2006.

Stojak, J. L. and Talbot, J.B. Effect of particles of polarization during electrocodeposition using a rotating cylinder electrode. *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 559-564.

ST-Pierre, J., Massé, N., Fréchette, É. and Bergeron, M. Zinc removal from dilute solutions using a rotating cylinder electrode reactor. *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 369-377.