



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ELECTRO-RECUPERACIÓN DE CINCO EN EFLUENTES PROVENIENTES  
DE ENJUAGUES DE BAÑOS DE CINCADO A PARTIR DE UN RCE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:  
MYRNA DOLORES PADILLA MORIN

ASESOR: Q. CELESTINO SILVA ESCALONA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2013



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE**

**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Electro-recuperación de cinc en efluentes provenientes de enjuagues de baños de cincado a partir de un RCE**

Que presenta la pasante: Myrna Dolores Padilla Morin  
Con número de cuenta: 305054942 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de mayo de 2013.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
<b>VOCAL</b>	Q. Celestino Silva Escalona	
<b>SECRETARIO</b>	IA. Ana María Sixto Berrocal	
<b>1er. SUPLENTE</b>	IQ. Elvia Mayen Santos	
<b>2do. SUPLENTE</b>	IQ. Miguel Ángel Vázquez Flores	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/pm

## DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mis padres, quienes han sido siempre el pilar de mi vida, porque en todo momento estuvieron a mi lado, apoyándome y alentándome para concluir de la mejor manera esta etapa. Gracias a ellos he logrado llegar hasta este momento de mi vida y cumplir mi sueño, nuestro sueño: "Obtener mi título profesional" ya que nunca dudaron de mi y lograron hacerme creer que puedo lograr todo lo que me proponga, por no hacerme conformista, por darme los valores necesarios para ser una persona de bien, por darme la mejor educación y porque nunca me faltó nada, gracias por su amor y por su interés en mi felicidad.

A mi hermana que me acompañó y me apoyó siempre, por ser mi rival, mi amiga, mi compañera en todos nuestros equipos de volibol en donde formamos nuestro carácter, porque juntas aprendimos a luchar por lo que queremos, a entregar el corazón y el alma por un equipo, porque con ella aprendí a ganar y también a perder pero sobre todo aprendí a levantarme.

A mi novio quien estuvo al pendiente de mi tesis durante la elaboración de la misma, por brindarme su apoyo y darme ánimos en momentos de desesperación e incertidumbre, por discutir varios puntos de mi proyecto y resolver ciertos problemas que tuve durante la experimentación. A ti que nunca has dudado en ayudarme y siempre has tenido tiempo para mí.

# **AGRADECIMIENTOS**

## ***A mi padre***

Gracias Papá por siempre protegerme y a la vez enseñarme a salir adelante, tú me enseñaste a no mostrar debilidad ante la gente, me enseñaste a ser ambiciosa y jamás caer en la mediocridad, gracias por compartir conmigo tus experiencias que me han servido de guía en mi vida, por demostrarme que el destino no está escrito para nadie y que solo con dedicación, entrega y con actitud se logran todas las metas que me proponga.

## ***A mi madre***

Gracias Mamá por siempre estar pendiente de mí, por no dejarme caer, gracias por contagiarme esa fortaleza, por demostrarme que la belleza de una mujer no debe basarse solo en el exterior, gracias por darme esos principios que hoy me diferencian de los demás. Gracias por enseñarme a luchar, a nunca rendirme, gracias por escucharme en todo momento, por llorar mis frustraciones y ayudarme a superarlas. Gracias por ser una guerrera y por defenderme siempre a capa y espada.

## ***A mi hermana***

Gracias Cynthia por esa sonrisa que siempre tenias para mí y alegró mis días difíciles, gracias por estar ahí y por darme ánimos en todo momento, por alegrarte de mis logros e interesarte por mi tesis.

## ***A mi novio***

Gracias Jorge por compartir conmigo esta etapa de mi vida, por recordarme siempre cuales eran mis prioridades, por ponerme los pies sobre la tierra, gracias por todos tus consejos y por ese buen humor que siempre ha hecho que olvide todas mis preocupaciones, siempre te llevaré en mi corazón.

### ***A mi asesor: Profesor Celestino***

Gracias profe por guiarme durante la elaboración de este proyecto y por siempre mostrarme total interés por el mismo, por brindarme su confianza, su apoyo y sobre todo por su paciencia. Gracias por su buen humor que siempre me hizo amenas las horas de trabajo y por animarme en todo momento.

### ***A mis maestros***

Gracias a todos mis maestros, en especial a quienes me ayudaron en algún momento de la elaboración de este trabajo de tesis: la M. en C. Elvia Mayen Santos y el Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez por compartir conmigo todos sus conocimientos, porque de ahora en adelante serán la herramienta con la cual me enfrente a la vida.

### ***Al M. en I. Q. Francisco Javier Almazán Ruiz***

Porque siempre fue atento conmigo y por ser la persona que me ayudó durante los análisis que se realizaron en el espectrofotómetro de absorción atómica en las instalaciones de la UAM de los electrolitos que se presentan en este trabajo de tesis.

### ***A la M. en C. Alicia Rodríguez Pérez***

Porque siempre estuviste dispuesta a ayudarme y empleaste un poco de tu tiempo en orientarme en la elaboración de los electrodos DSA, gracias por apoyarme durante la experimentación y por ser siempre tan amable y atenta conmigo, sin ti no habría dado importantes avances en este trabajo de tesis.

# ÍNDICE

I.	Introducción.....	3
1.1	Antecedentes.....	4
1.2	Problema.....	5
1.3	Objetivos.....	6
II.	Fundamentos.....	7
2.1	Generalidades.....	7
2.1.1	Intensidad de corriente.....	7
2.1.2	Densidad de Corriente Eléctrica.....	7
2.1.3	Cantidad de electricidad.....	7
2.1.4	Leyes de Faraday.....	8
2.1.5	Equivalentes Electroquímicos.....	8
2.1.6	Faraday.....	9
2.1.7	Eficiencia de corriente.....	9
2.1.8	Consumo de energía.....	10
2.1.9	Reacción electroquímica.....	10
2.2	Tipos de Electroodos.....	11
2.2.1	Electrodo de grafito.....	12
2.2.2	Electrodos DSA.....	12
2.2.3	Electrodo de Acero inoxidable.....	13
2.3	Método Pechini.....	13
2.4	Proceso de baños de cincado.....	14
2.4.1	Galvanotecnia.....	15
2.4.2	Tipos de galvanizado de cinc.....	15
2.4.3	Preparación del metal que se debe recubrir.....	16
2.4.4	Soluciones para recubrimiento.....	16
2.4.5	Ventajas y desventajas del cincado electrolítico.....	17
2.5	Impacto Ambiental.....	18
2.5.1	Sustitución de materiales en los baños.....	20
2.6	Reactores Electroquímicos.....	20

2.7	Técnica de análisis por absorción atómica.....	22
III.	Metodología Experimental .....	24
3.1	Electrolito.....	24
3.2	Electro-recuperación de Zn en un reactor estático.....	26
3.3	Electro-recuperación de Zn en un RCE.....	27
3.4	Método Pechini.....	31
3.4.1	Mezcla polimérica.....	31
3.4.2	Pretratamiento de los electrodos.....	34
3.4.3	Recubrimiento.....	36
3.5	Métodos analíticos de cuantificación de Zn.....	39
3.5.1	Método 1º Electrólisis de la solución ligeramente alcalina.....	39
3.5.2	Método 2º Precipitación como sulfuro.....	39
3.5.3	Método 3º Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa.....	41
3.6	Cuantificación de Zn en un Espectrofotómetro de absorción Atómica.....	42
IV.	Resultados y Análisis de Resultados.....	46
4.1	Prueba de electrólisis en un Reactor Estático.....	46
4.2	Prueba de electrólisis en un Reactor Electroquímico de RCE.....	49
4.3	Eficiencia de corriente y consumo de energía.....	57
4.4	Métodos analíticos en las soluciones resultantes de la electro-recuperación de Zn.....	60
V.	Conclusiones .....	70
VI.	Bibliografía.....	72

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

---

Hoy en día la industria de Galvanización ha logrado ser parte de la vida cotidiana de las personas, ya que ésta, ha ayudado a prolongar el tiempo de vida media de muchos productos y de importantes inversiones, ya que los protege de la corrosión, estos productos pueden ser: viviendas, vehículos, puentes, infraestructuras portuarias, líneas de conducción eléctrica y distribución de agua, telecomunicaciones y transporte, día a día utilizados por la población.

De los metales como el cinc (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu), etc., que son utilizados para la industria de galvanoplastia, el Zn es sin duda el metal más eficiente y rentable para proteger considerablemente piezas metálicas, generalmente se utiliza para proteger el acero de la corrosión, sin éste, el acero podría degradarse prácticamente en cualquier entorno. Por lo que el recubrimiento de metales con cinc (cincado), se ha vuelto una de las principales técnicas en la industria de Galvanización. Existen diferentes técnicas de galvanización con cinc, sin embargo en este trabajo de tesis se enfoca en los baños de cincado por galvanizado electrolítico que consiste en depositar sobre la pieza que se desea proteger, una capa de cinc por medio de corriente continua en este caso a partir de una solución ácida de concentraciones de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  o de sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Este proceso se utiliza para piezas de metales pequeñas que requieren un tratamiento con baja distribución del metal y un acabado brillante que generalmente no superan las 20 micras de espesor.

Los efluentes que provienen de estos baños de cincado suelen contener iones de cinc que, en exceso, son dañinos para el medio ambiente, por lo que es necesario darles un tratamiento antes de desecharlos. Actualmente estos efluentes suelen contener además de metales pesados (cinc y hierro), aniones (cloruros y boratos) y lodos de filtración procedentes del baño y aunque los niveles de concentraciones han sido minimizados, aun contienen una parte considerable del metal en concentraciones que van desde 40 ppm a 200 ppm, por lo que se propone un método electroquímico de tratamiento de efluentes, a partir de un reactor electroquímico de Electrodo Cilíndrico Rotatorio (RCE) para minimizar las concentraciones de cinc en el efluente antes de la descarga final y recuperar el metal.

En este trabajo de tesis se pretende dar a conocer una alternativa para el tratamiento de estos efluentes y ayudar a la recuperación del cinc en forma metálica, se considera un tratamiento limpio, es decir que no genera residuos secundarios y no

consume reactivos. La propuesta del Reactor Electroquímico de RCE y los electrodos Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en inglés), consiste en generar una turbulencia en el fluido con ayuda de su electrodo rotatorio (cátodo) que mejora el depósito de los iones de cinc en éste. Este tipo de reactor electroquímico ha dado buenos resultados en otras investigaciones para la recuperación de Cu y Ni. El tema de contaminación en efluentes provenientes de la industria es muy común, por lo que es importante proponer métodos alternativos para su tratamiento y así mejorar las condiciones del agua que consumimos.

Los tratamientos convencionales para tratar los baños saturados de altos niveles de cinc son por medio de reacciones de precipitación, los cuales permiten aprovechar este compuesto de la fase sólida para otros usos, sin embargo el problema está en la fase acuosa, en la que aun están presentes considerables concentraciones de cinc que a mayores volúmenes contaminan el agua dañando el ecosistema.

Una ventaja que nos brinda este método electroquímico es que nos permite la recuperación del cinc en el electrodo, este se deposita en el cátodo sin formar aleaciones, y se recupera en partículas sólidas micrométricas (polvo), por medio de raspado. El cual se puede utilizar de acuerdo a las necesidades de cada empresa. El polvo de cinc se utiliza en la industria minera en la recuperación de oro y plata, como aditivo en pinturas que se usan para recubrir materiales y ofrecen una alta protección a la corrosión y como agente reductor en los procesos químicos.

Hoy en día las investigaciones en la recuperación de metales con reactores electroquímicos han tenido muchos avances y se siguen diseñando reactores más eficientes para tratar estos tipos de efluentes.

### *1.1 Antecedentes*

Esta tesis fue basada en investigaciones sobre la contaminación de efluentes que contienen iones de cinc provenientes de los baños de cincado en la industria de galvanización, de acuerdo al artículo que lleva por nombre "Removal of Zn(II) from Chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode" de los autores Lanza M. y Bertazzoli R., publicado en el año 2000, los tratamientos convencionales de estos efluentes son fisicoquímicos, los cuales generan residuos secundarios y consumo de reactivos, en el plantean un tratamiento electroquímico como alternativa para el tratamiento de estos efluentes, y establecen las composición del electrolito.

El uso del reactor electroquímico de RCE fue tomado del artículo “Mass transport studies at rotating cylinder electrode during zinc removal from dilute solutions”, de Recendiz A., León S., Nava J. L. y Rivera F. F., publicado en el año 2010, en el cual muestran el uso de este tipo de reactor para la remoción de cinc en efluentes provenientes de la industria de galvanización. Mismo reactor que fue utilizado en la recuperación del níquel en la tesis de Alonso B. y Tesillo M, “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, presentado en el año 2010.

La elaboración de los electrodos DSA fue basada en la tesis de Pérez M. R., “Preparación, caracterización y utilización de electrodos catalizadores de evolución de oxígeno en una celda de electroflotación”, en la cual cita el método Pechini para la elaboración de este tipo de ánodos.

## 1.2 *Problema*

Actualmente la industria de galvanización dedicada al acabado superficial, en la producción y procesamiento de metales por medio de la deposición de cinc (cincado), generan aguas residuales que contienen iones metálicos. Estos efluentes son tratados por precipitaciones químicas de sales insolubles e hidróxidos, lo cual genera residuos secundarios o lodos que es el principal inconveniente de este tratamiento. Para algunos metales este tratamiento es eficiente para cumplir las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para la descarga final, sin embargo estos lodos necesitan ser desechados por lo que actualmente sigue siendo un problema.

Los iones de cinc tienen baja toxicidad, la cantidad permitida en muchos países es de 5 mg/dm<sup>3</sup> de Zn (II) contenido en una solución para poder desecharse, sin embargo en una planta industrial de cinc mediana desecha 10000 dm<sup>3</sup>/h de agua proveniente de los enjuagues, en el cual están contenidos concentraciones de Zn(II) en un rango de 40 – 200 mg/dm<sup>3</sup>. [1]

En México según las Normas Oficiales Mexicanas la cantidad de Zn permitida es de 6ppm el promedio mensual según la NOM-002-ECOL-1996 que habla sobre aguas residuales provenientes de la industria que van al alcantarillado y de 1.2 ppm según el promedio instantáneo dictada por la NOM-066-ECOL-1994 que habla sobre aguas residuales provenientes de la industria de galvanoplastia, por lo que se requiere proponer un método eficiente que no genere lodos, no genere otros residuos

secundarios y que reduzca los niveles de concentración de estos iones considerablemente para la descarga final.

### 1.3 *Objetivos*

#### *Objetivo General*

- Proponer un método electroquímico eficiente a partir del uso de un reactor de Electrodo Cilíndrico Rotatorio (RCE), para minimizar las concentraciones de cinc en los efluentes provenientes de baños de cincado electrolítico de la industria de galvanización.

#### *Objetivos Particulares*

- Elaborar los electrodos Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por sus siglas en inglés) adecuados para llevar a cabo la electro-recuperación de cinc en el reactor electroquímico RCE.
- Cuantificar la cantidad de cinc presente en los efluentes de cada electro-recuperación realizada, por el método de absorción atómica, para comprobar la disminución de las concentraciones de los mismos.
- Mostrar la efectividad del reactor utilizado y el beneficio que ofrece para el cuidado del medio ambiente.

## CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS

---

### 2.1 Generalidades

#### 2.1.1 Intensidad de corriente

La intensidad de corriente ( $I$ ) es la medida de la corriente eléctrica que se hace pasar sobre una solución que contiene iones metálicos. En la mayoría de los casos el metal es depositado en un electrodo descomponiendo la sal de donde proviene este metal; es decir, que es la intensidad de la corriente constante que pasa en una solución de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  o sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (según el objetivo de esta tesis) depositando el ion metálico en gramos por segundo en el cátodo. Su unidad es el Ampere (A).

Un Ampere es la intensidad de corriente que deja circular un coulomb en un segundo. (ver ecuación 1)

$$1A = 1C/s \quad (1)$$

#### 2.1.2 Densidad de Corriente Eléctrica

La densidad de corriente ( $i$ ) es la relación que existe entre la intensidad de corriente que fluye en un conductor y pasa a través de la solución acuosa de Cloruro de cinc  $ZnCl_2$  ó Sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  dividida por el área de la sección recta del conductor. Sus unidades son Ampere (A) por área de la sección ( $m^2$ ). (ver ecuación 2)

$$i = \frac{I}{\text{Área de sección}} [=] \frac{A}{m^2} \quad (2)$$

#### 2.1.3 Cantidad de electricidad

Es la cantidad de electricidad ( $Q$ ) que existe en una carga eléctrica y está dada por Coulomb (C), esta se puede calcular multiplicando la intensidad de la corriente eléctrica ( $I$ ) utilizada por el tiempo en el que se hizo pasar corriente en la solución. (ver ecuación 3)

$$Q = I \cdot t = A \cdot s = C/s \cdot s = C \quad (3)$$

#### 2.1.4 Leyes de Faraday

Las leyes de Faraday son las leyes que determinan la relación que existe entre la cantidad de energía eléctrica suministrada a una solución acuosa y la cantidad de materia separada o precipitada, estas relaciones son definidas en 2 leyes.

1° Ley de Faraday: El peso de la cantidad de materia separada o precipitada en los electrodos es directamente proporcional a la cantidad de corriente suministrada a la solución.

2° Ley de Faraday: La relación que existe entre la cantidad de separación o precipitación de diferentes sustancias en los electrodos y la cantidad de carga eléctrica suministrada, es la misma, es decir, que una misma cantidad de carga eléctrica suministrada separa el mismo número de equivalentes químicos de diferentes sustancias.<sup>[6]</sup>

#### 2.1.5 Equivalentes Electroquímicos

El equivalente electroquímico es el número de gramos que se depositan en el electrodo, de una sustancia, al suministrarle una cantidad de carga eléctrica de un coulomb, por medio de un electrolito, un equivalente electroquímico es proporcional a un equivalente químico de cierto elemento o cierto grupo de elementos. (ver ecuación 4)

El equivalente electroquímico cuyas unidades son mg/C, se determina dividiendo el equivalente químico entre un faraday, siendo así un equivalente químico la relación entre el peso molecular del elemento o grupo de elementos que se desean separar entre el número de valencia. (ver ecuación 5)

$$\text{Equivalente electroquímico (mg/C)} = \frac{\text{equivalente químico(mg/eq)}}{F(C/eq)} \quad (4)$$

$$\text{Equivalente químico} = \frac{\text{PM elemento(mg/eq)}}{\text{Valencia}} \quad (5)$$

### 2.1.6 Faraday

Un faraday (F) está definido por 96,500 Coulomb ó 26.8 Ampere por hora, según la 2° ley, si pasa un faraday por un conductor electrolítico, se separará un equivalente de alguna sustancia en cada electrodo. Así mismo, si pasa un faraday a través de una solución que este compuesto de varios electrolitos, la suma de los equivalentes separados de estos, será la unidad. [6] (ver ecuación 6)

$$F = 96,500 \text{ C} = 26.8 \text{ Ah} \quad (6)$$

### 2.1.7 Eficiencia de corriente

La eficiencia de corriente ( $\phi$ ) es la relación entre la electro-recuperación del metal y la corriente total circulada en los electrodos. La eficiencia relaciona la concentración del metal depositado en el cátodo y la cantidad de corriente que se suministró a la solución. [14] (ver ecuación 7)

$$\phi = \frac{z F \Delta C V_r}{Q_t} [=] \text{ adimensional} \quad (7)$$

Donde:  $z$  = Número de electrones intercambiados durante la electrólisis

$$F = \text{Número de Faraday} = 96500 \left( \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta C = \text{Diferencial de las concentraciones} = (C_{t=0} - C_t) \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$V_r = \text{Volumen de la solución} \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$Q_t = \text{Es la carga eléctrica suministrada a la solución (C)} = I(\text{C/s}) \cdot t(\text{s})$$

### 2.1.8 Consumo de energía

El consumo de energía ( $E_{\text{cons}}$ ) es la cantidad de energía eléctrica que se está consumiendo al llevarse a cabo la reacción electroquímica en un tiempo determinado y está definida por: [14] (ver ecuación 8)

$$E_{\text{cons}} = \frac{z F E_{\text{cell}} \Delta C}{\phi (3.6 \times 10^6)} [=] \frac{\text{Kwh}}{\text{m}^3} \quad (8)$$

Donde:  $z$  = Número de electrones intercambiados durante la electrólisis

$$F = \text{Número de Faraday} = 96500 \left( \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)$$

$E_{\text{cell}}$  = Potencial de la celda (V)

$$\Delta C = \text{Diferencial de las concentraciones} = (C_{t=0} - C_t) \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$$

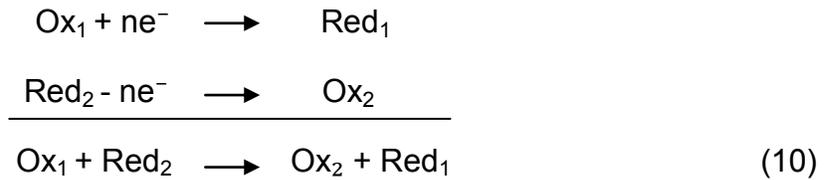
$\phi$  = Eficiencia de corriente (adimensional)

### 2.1.9 Reacción electroquímica

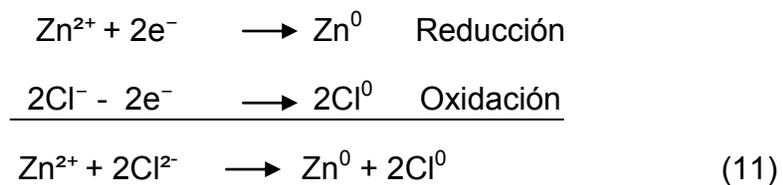
Una reacción electroquímica es aquella que permite el intercambio de iones por medio de un circuito eléctrico que controla la dirección de estos, en el ánodo, el reductor transfiere un número determinado de electrones según sea la valencia del metal que se quiere separar, al electrodo metálico, al mismo tiempo que el cátodo cede el mismo número de electrones al oxidante con el propósito de alcanzar un equilibrio eléctrico total durante la electrólisis. [10]



Según la reacción anterior la sustancia que gana electrones desempeña el papel de oxidante. En el sentido de derecha a izquierda la sustancia que cede los electrones es el reductor.



Por lo que podemos decir que para una solución de  $\text{ZnCl}_2$



Los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  al tener carga positiva son llamados cationes, estos iones serán atraídos y depositados en el cátodo que tiene carga negativa. Los aniones son los iones que tienen carga negativa  $\text{Cl}^-$ , estos serán atraídos hacia el ánodo que está cargado positivamente, los iones negativos comenzarán a oxidar el ánodo, por lo que este deberá tener una gran resistencia a la degradación.

## 2.2 Tipos de electrodos

Existen diversos tipos de electrodos para sus diferentes usos, los ánodos que generalmente se utilizan en la electrodeposición de metales suelen ser, electrodos de grafito que son utilizados comúnmente para la obtención de sodio, litio y manganeso metálico, en cloruro, bromato y clorato.

Otro tipo de electrodo es el ánodo de plomo para obtener cinc, manganeso y otros metales siempre que se encuentren en sulfatos; este tipo de electrodo suele ser efectivo, sin embargo, se ha demostrado que el plomo es tóxico para la salud, por lo que se debe evitar trabajar con este material.

En la mayoría de los casos se trabaja como ánodo el electrodo de platino, pero debido a su alto costo en el mercado, se utiliza como última alternativa; es decir,

cuando ya se han realizado antes electrodeposiciones de metales y no se han obtenido buenos rendimientos, es entonces cuando se utiliza el ánodo de platino, por lo que se podría decir que se limita su uso.

Cuando se desea depositar un metal en el cátodo, se recomienda utilizar electrodos que contengan el mismo elemento para hacer más fácil la electrodeposición, sin embargo, el mejor electrodo es el de aluminio en caso de recubrir la pieza con cinc para protegerla de la corrosión, ya que la adherencia en este metal es mayor.

Si queremos recuperar el cinc, es importante tomar en cuenta los tipos de electrodos en los que se va a adherir el metal pero que su adherencia no sea tan fuerte para que nos permita obtenerlo mediante un raspado, generalmente para recuperar metales como el níquel y el manganeso, se utilizan electrodos de acero inoxidable, por lo que este es una buena opción para probar la deposición del cinc en el mismo.

### *2.2.1 Electrodo de grafito*

El grafito es utilizado en reacciones de reducción en el que los iones, generalmente de cloruro, bromato y clorato, atacan ligeramente a este electrodo. El electrodo de grafito es utilizado como ánodo en soluciones acuosas, mismas que serán sometidas a una electrodeposición de los iones metálicos en el cátodo. No debe ser utilizado en soluciones de ácidos fuertes como es el ácido sulfúrico ya que si se sumergiera el electrodo en esta solución, el grafito sería desintegrado. También debe considerarse utilizarlo en soluciones en las que no se desprende una gran cantidad de oxígeno, como el nitrato de amonio u otro.

### *2.2.2 Electrodo DSA*

En la industria existen muy pocos electrodos que soportan las condiciones anódicas en la recuperación de metales que se requieren para obtener una gran cantidad de metal, al contrario de los cátodos, encontrar ánodos que tengan las propiedades necesarias para llevar a cabo las reacciones redox a nivel industrial es por lo tanto difícil. Los electrodos DSA son de los pocos ánodos que soportan estas condiciones al ser recubiertos óxidos conductores sobre titanio.

### 2.2.3 Electrodo de Acero inoxidable

Se puede llevar a cabo la recuperación de casi todos los metales, si estos no son muy maleables o quebradizos, basta con la formación de láminas o polvos para que puedan ser cortados, estirados, raspados o para poderse desplegar. No hay tanto problema en la construcción de los cátodos necesarios para llevarse a cabo la reacción.

El acero inoxidable es una aleación de metales muy resistente, por lo que su clasificación depende de la composición química de estas aleaciones, en especial el acero inoxidable 316 contiene metales como el molibdeno que le brinda una considerable resistencia al ataque corrosivo químico, resistencia a la oxidación a altas temperaturas y resistencia mecánica, también presenta una resistencia a la corrosión en contacto con cloruros, bromuros, yoduros y ácidos.

Actualmente existen investigaciones sobre la recuperación de metales sobre este material, esto se debe a sus buenos rendimientos y no completa adherencia de los metales depositados en el electrodo; también ha sido utilizado en otras investigaciones para el depósito de níquel.

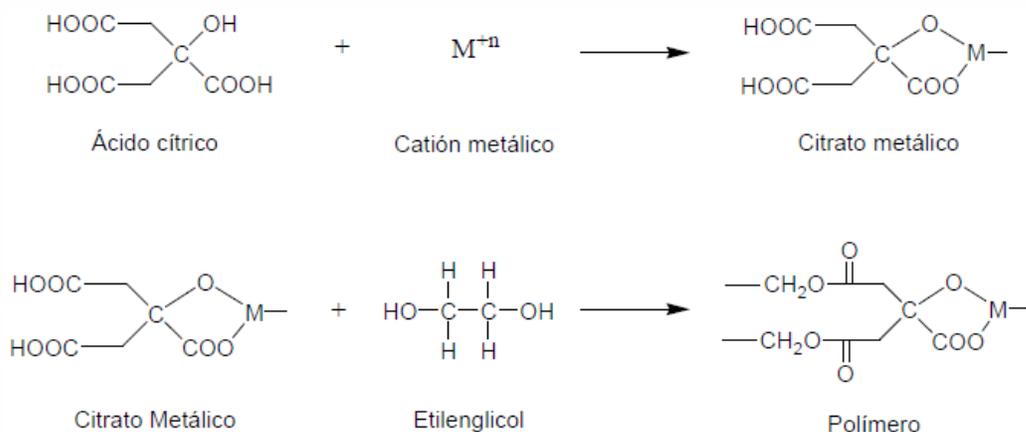
### 2.3 Método Pechini

El método Pechini es el método utilizado para el recubrimiento de placas de titanio en la elaboración de los electrodos DSA, los cuales brindan las propiedades que necesitan para llevarse a cabo las reacciones redox. Este método consta esencialmente de elaborar una mezcla polimérica de un ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico que contenga al menos un grupo hidroxílico mezclado con un alcohol polifuncional que será el agente polimerizador sobre placas de titanio, estos dos compuestos son mezclados con los cationes metálicos que se deseen proporcionar a las placas, en este caso, se utilizó ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  mezclado con etilenglicol  $C_2H_6O_2$  y cloruro de rutenio  $RuCl_3$ , este método está basado en la formación de complejos entre el ácido cítrico y el ion metálico, el etilenglicol será el compuesto que promoverá la polimerización.

Una vez obtenida esta mezcla los electrodos serán recubiertos con la misma, suministrándoles calor para polimerizar la mezcla, como se explicó anteriormente, de tal manera que se obtenga un gel viscoso en la superficie de las placas de titanio,

esto debe realizarse repetidas veces, al calcinarse este gel, se formara una fase uniforme sobre la superficie de los electrodos, es decir, que deberán activarse a temperaturas no mayores a 600 °C para obtener la formación de óxido de rutenio sobre óxido de titanio (RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>), y que esta capa quede perfectamente adherida.

La reacción que se lleva a cabo sobre la superficie de las placas de titanio es básicamente la siguiente: [13]



Una de las ventajas de este método es que se pueden proporcionar las propiedades que uno desee a los electrodos, se tiene un total control en la estequiometria de los componentes de la mezcla polimérica y una alta homogeneidad de la solución por un mezclado a nivel molecular.

#### 2.4 *Proceso de baños de cincado*

El proceso de baño de cincado consiste en recubrir una pieza metálica con una capa de cinc, su adherencia se puede realizar por diferentes técnicas, una de las más importantes es introduciendo el metal en un baño de cinc suministrándole corriente eléctrica a través de un electrodo.

A nivel industrial se utilizan soluciones de cinc cianurados llamados baños alcalinos, que pueden ser de alta o baja concentración. Debido a su nivel de contaminación en los efluentes, se opta trabajar con soluciones ácidas llamadas (baños ácidos) los cuales tienen altos rendimientos y brindan brillo y mejor apariencia a la pieza recubierta.

El espesor de la capa de cinc que se adhiere en la superficie de la pieza metálica, puede ser controlado de acuerdo a la intensidad de corriente suministrada a la solución, y al tiempo de la electrodeposición.

#### *2.4.1 Galvanotecnia*

La galvanotecnia es la técnica de recubrir piezas metálicas con otro metal de mejores características con una capa muy fina de este, con el propósito de protegerlo contra la corrosión; también puede ser utilizado con fines decorativos o mejoramiento en el aspecto del metal. Dentro de esta técnica, se necesitan depositar cristales finos del metal, que en este caso es el cinc, que tengan gran tenacidad, tengan adherencia y sean brillantes o de pulimento fácil.

Existen muchos factores que pueden influir en el depósito del cinc, pero principalmente puede deberse a la naturaleza del electrolito, tal como puede ser, el pH de la solución, la concentración de los iones metálicos, la temperatura, el nivel de complejidad del ion metálico y la presencia de agentes modificadores o de adición.

#### *2.4.2 Tipos de galvanizado de cinc*

Existen 3 tipos de galvanizado de mayor interés industrial para este metal, el galvanizado en caliente, el sheradizado y el cincado por vía electrolítica; este último tipo de galvanizado es el que se aborda en este trabajo de tesis.

- Galvanizado en caliente: Este proceso se utiliza para el recubrimiento de piezas grandes en donde no se requiere un acabado uniforme y el aspecto de los objetos que se recubren suelen ser opacos y ásperos. En este caso el cinc es fundido a altas temperaturas, introduciendo el metal que se desea proteger en el baño de cincado, generalmente el material que se recubre es de acero inoxidable, el cual formara enlaces hierro-cinc.
- Sheradización: En este proceso se utiliza polvo de cinc que es calentado en la superficie de la pieza para aglutinar el mismo sobre éste y lograr la adherencia.

- Cincado por vía electrolítica: Es el proceso de depositar el cinc sobre el material que se desea proteger, en este proceso se deposita una capa muy fina de cristales de cinc uniformemente, en algunos casos además de utilizarlo para proteger el material contra la corrosión, se utiliza para obtener un aspecto brillante y uniforme. Se hace pasar corriente eléctrica a través de los electrodos de tal manera que se separe el cinc metálico de su compuesto inicial (Sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  o Cloruro de cinc  $ZnCl_2$ ) y se deposite en la pieza metálica.

Actualmente este proceso se trabaja industrialmente en el cual se utilizan electrolitos de sulfato de cinc, cloruro de cinc o en algunos casos en electrolitos que contienen ambos compuestos, estos se manejan de dos maneras, con baja densidad de corriente y ácido débil, con ácido fuerte y alta densidad de corriente.

#### *2.4.3 Preparación del metal que se desea recubrir*

Antes de recubrir una pieza metálica, este debe estar totalmente limpio, esto es muy importante para obtener una capa más uniforme y procurar que el proceso sea lo más limpio posible. Otro aspecto importante es que las materias extrañas podrían adherirse a las superficies metálicas, tales como óxidos o productos que podrían corroer la superficie en donde se adhieren y materia orgánica como son aceites y grasas que interfieren en el depósito del metal.

Estos óxidos y agentes corrosivos se pueden disolver en ácidos y la materia orgánica puede atacarse con materia alcalina, generalmente se utilizan detergentes como el ortofosfato sódico, metilsilicatos y otras sustancias.

#### *2.4.4 Soluciones para recubrimiento*

Existen diversos tipos de soluciones que se pueden emplear para realizar el depósito del metal que se desee utilizar, como son soluciones de aluminio, antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, hierro, indio, manganeso, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, renio, rodio, wolframio y cinc.

En el caso del cinc se puede depositar de soluciones de cloruro, sulfato, acetato, cianuro y cincatos alcalinos. Los que se utilizan con más frecuencia son soluciones

de cianuro de cinc y sulfato de cinc. Siendo las soluciones de cianuro las que dan mejores recubrimientos, mejores características en el depósito y mejores rendimientos, el principal inconveniente de estas soluciones es su nivel de toxicidad.

Las soluciones de sulfato de cinc también son frecuentemente utilizadas, en este tipo de soluciones se utilizan ánodos de amalgama de cinc o de amalgama de aluminio-cinc, si se requieren características brillantes se utilizan electrodos de cinc puro. En algunas ocasiones el sulfato de cinc es combinado con cloruro de cinc. Por lo que nos enfocaremos en soluciones de cloruro de cinc y sulfato de cinc.

#### *2.4.5 Ventajas y desventajas del cincado electrolítico*

Todos los procesos de galvanización tienen sus ventajas y desventajas las cuales se citaran a continuación particularmente en el caso del cincado electrolítico por vía ácida:

##### *Ventajas*

- ✓ Los efluentes de estas soluciones pueden ser tratadas por métodos fisicoquímicos (precipitación) simplemente ajustando el pH entre 8.5 y 9.
- ✓ Este tipo de cincado tiene mayor eficacia por encima del cinc cianurado, por lo general a altas densidades de corriente. Su eficacia está entre 95-98 %.
- ✓ Brinda un gran brillo sobre la pieza metálica, mismo que puede ser nivelado.
- ✓ Es posible llevar a cabo el cincado por vía ácida en fundiciones de hierro y aceros carbonitrurados, siendo difícil y en algunos casos imposible procesar estas piezas por vía alcalina.
- ✓ Presenta mayor conductividad el cual tiene una gran influencia en la reducción del consumo de energía en comparación con el cincado alcalino.
- ✓ El cincado ácido tiene una mayor eficacia catódica por lo que la producción de hidrógeno es considerablemente baja por lo que se limita el problema de adsorción de hidrógeno.

##### *Desventajas*

- ✓ El cincado ácido, debido a la composición de la solución, ataca las instalaciones eléctricas, por lo que deben protegerse contra la corrosión, o bien sustituir materiales que no sean atacados por soluciones ácidas.

- ✓ Puede haber un problema de aflorado a la superficie por ácido ocluido una vez en la pieza terminada; es decir que podría observarse la presencia del ácido en la capa depositada en la superficie de la pieza metálica. Esto puede ocurrir pasado un tiempo determinado, por lo que se deben tener en cuenta este tipo de problemas.[15]
- ✓ Al exceder la corriente eléctrica sobre la solución puede presentar oscurecimiento en la pieza metálica.

## *2.5 Impacto Ambiental*

En la industria de la galvanotecnia se utilizan más de 300 sustancias químicas, entre las cuales se encuentran, las sales metálicas, aditivos, algunos ácidos y otras sales, por lo que algunas de estas sustancias son nocivas para el medio ambiente y por ende, deben someterse a un tratamiento previo a ser desechadas. Algunos daños que pueden causar son, en el caso de los ácidos pueden provocar emisiones nocivas al medio ambiente, en las sales metálicas la deposición a los llamados fangos metálicos que finalmente están presentes en los efluentes provenientes de los baños (aguas residuales).

En cuanto a las sales metálicas presentes en las aguas residuales provenientes de esta industria son el níquel, el cinc y el cromo principalmente. Estos metales se encuentran en forma iónica o compleja y son llamados oligoelementos, que en pequeñas cantidades son esenciales para algunos organismos ya que forman parte del centro activo de enzimas o participan en importantes reacciones de óxido-reducción, pero cuando se encuentran en grandes cantidades, estos metales bloquean importantes etapas del metabolismo de los organismos, es por esta razón que se debe evitar que entren a nuestros ríos o mares en altas concentraciones. Sin embargo sus tratamientos dependen mucho del componente inicial de donde provienen los iones metálicos, por ejemplo el  $Zn^{2+}$  generalmente proviene del compuesto cianuro de cinc  $Zn(CN)_2$  lo que representa un gran problema al momento de tratarse sus efluentes debido a la presencia del CN en el compuesto, por lo que se deben buscar alternativas que resuelvan el problema, por ejemplo la sustitución de este componente.

A continuación se muestra la tabla 1 con los principales elementos traza (elementos que se encuentran en bajas concentraciones en aguas naturales), algunos de ellos son esenciales en bajos niveles para la vida de las plantas y animales, pero en altas concentraciones suelen ser muy tóxicas:

Tabla1. Elementos traza importantes en las aguas naturales [17]

ELEMENTO	FUENTES	EFFECTOS E IMPORTANCIA
Arsénico	Subproductos mineros, residuales químicos	Tóxico, posiblemente carcinogénico
Berilio	Carbón, residuos industriales	Tóxico
Boro	Carbón, detergentes, residuos líquidos	Tóxico
Cobre	Recubrimientos metálicos, minería, residuos industriales	Elemento traza esencial, tóxico para las plantas y algas a niveles altos
Cromo	Recubrimientos metálicos	Esencial como Cr(III), tóxico como Cr(VI)
Flúor (F <sup>-</sup> )	Fuentes geológicas naturales	Previene la caída de los dientes aproximadamente alrededor de 1 mg/L. Tóxico a niveles superiores.
Hierro	Residuos industriales, corrosión, agua ácida de minas, acción microbiana.	Nutriente esencial, daña las piezas sanitarias formando manchas.
Manganeso	Residuos industriales, drenajes o aguas ácidas de las minas, acción microbiana	Tóxico a las plantas, daña las piezas sanitarias formando manchas
Mercurio	Residuos industriales, minería y carbón	Tóxico, se moviliza como compuestos metilados de mercurio por bacterias anaerobias.
Molibdeno	Residuos industriales, fuentes naturales	Esencial para las plantas, tóxico para los animales
Plomo	Residuos industriales, minería, combustibles	Tóxico, dañino a la fauna
Yodo(I <sup>-</sup> )	Residuos industriales, salmueras naturales, intrusiones salinas	Previene el bocio
Selenio	Fuentes naturales, carbón	Esencial a bajos niveles, tóxico a niveles superiores
Zinc	Residuos industriales, recubrimientos de metales	Elemento esencial, tóxico para las plantas a altos niveles

### 2.5.1 Sustitución de materiales en los baños

Como se menciona en el tema 2.4.2, el proceso de cincado por vía electrolítica, suele realizarse con soluciones de cianuro de cinc, estos depósitos, generan efluentes con altos niveles de cianuros, por lo que una medida para minimizar los residuos dañinos para el medio ambiente, es sustituir estos baños cianurados o alcalinos, por baños ácidos o neutros.

Los baños neutros de cinc están hechos a base con cloruros, son contenidas en soluciones de amonio o potasio, las cuales generan complejos. Estos complejos en los efluentes, son difíciles de tratar, además de que se necesitan adicionar abrillantadores ya que este tipo de baño no genera esta apariencia por sí sola.

Los baños ácidos de cinc pueden ser de soluciones de sulfatos, cloruros y fluoroboratos, este tipo de baños suelen dar acabados brillantes tal y como los baños cianurados, ya que se han implementado aditivos que aumentan estas propiedades. Una ventaja de los baños ácidos es que reducen la formación y acumulación de carbonatos en los mismos y por lo general los baños de soluciones de cloruro de cinc han dado buenos resultados en la producción, ya que lo único que requieren es un buen pretratamiento de limpieza.

### 2.6 Reactores electroquímicos

La ingeniería electroquímica es una rama de la ingeniería que se enfoca en el estudio de los procesos electroquímicos en donde la electricidad es la variable más importante y esencial para llevarse a cabo los mismos. Esta rama de la ingeniería se preocupa detalladamente de los reactores electroquímicos.

Un reactor electroquímico es un equipo en el cual se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, tienen el mismo principio que un reactor químico, la diferencia es que en el reactor electroquímico la energía eléctrica juega un papel muy importante.

Este trabajo de tesis está basado en 2 tipos de reactores electroquímicos, el primer reactor que se manejó fue un *reactor electroquímico estático* simulado, en el cual se genera turbulencia en la solución a partir de un perturbador de flujo y los electrodos son estáticos. El segundo reactor electroquímico que se manejó es un *reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio* en el cual el cátodo se encuentra en movimiento rotacional durante la electro-recuperación del metal generando turbulencia en la solución.

Los principales componentes de un reactor electroquímico son:

- ✓ Fuente de energía, que suministrara la energía necesaria para llevar a cabo el proceso
- ✓ Electrodo, ánodo y cátodo que serán la vía de transferencia de la energía eléctrica con sus respectivos polos de la fuente al efluente.
- ✓ Perturbadores de flujo, los cuales proveen la turbulencia deseada en la solución a tratar.
- ✓ Sistema de referencia

Además de tener importantes y extensas aplicaciones en la industria tales como, generación de energía (celdas de combustión), hidrometalurgia, tratamiento ó depuración de residuos, electrosíntesis de productos orgánicos e inorgánicos, tratamiento de superficies (protección a la corrosión) y bioelectroquímica.<sup>[16]</sup>

Las principales ventajas de los reactores electroquímicos son las siguientes:

- ✓ No produce contaminación al medio ambiente.
- ✓ Permite el tratamiento de los efluentes, reduciendo los contaminantes de alta toxicidad en porcentajes mayores al 95%.
- ✓ Se trabaja a condiciones atmosféricas, a temperaturas no mayores de 100°C o mayores a su punto de ebullición, que varía de acuerdo a la composición del efluente.
- ✓ Buen control del proceso, fácil manejo de puestas en marchas y paradas.

El salto de la planta piloto a la industria es seguro y sencillo.

#### *Otras ventajas*

- ✓ El costo del proceso depende directamente de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en contraste con otros métodos que depende del volumen del efluente a tratar.
- ✓ El costo de la disminución de la DQO en los efluentes para una concentración de 10000 ppm está entre 0.005 y 0.012 € que es equivalente a 0.08 y 0.19 pesos para una disminución del 95% de DQO inicial, dependiendo del efluente.

- ✓ El subproducto de la electrólisis que se puede recuperar es el hidrógeno, reduciendo el costo del procesos entre un 15-20%, que se puede utilizar como reductor o combustible.

Antes de industrializar el proceso se deben optimizar ciertos parámetros como el material catódico adecuado para el tipo de residuos que se tratarán, la optimización de las variables eléctricas como son voltaje, intensidad de corriente, densidad de corriente, etc., determinación analítica de los productos de la reacción como son Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés), Espectrofotometría de Absorción Atómica, entre otros, determinación de la toxicidad Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la carga orgánica de DQO y los cálculos de la eficiencia de carga, Demanda Electroquímica de Oxígeno (DEO) y del Índice de Oxígeno Electroquímico (IOE).

## *2.7 Técnica de análisis por absorción atómica*

El objetivo de esta técnica es descomponer la sustancia que deseamos analizar en átomos, esto se logra suministrándole altas temperaturas para obtener la fase gaseosa y así descomponerlo. Cada elemento tiene su propio espectro característico, los espectros se obtienen en líneas muy estrechas tal que no se puedan superponer entre ellos en el caso de tener diferentes elementos en una misma muestra, y así puedan ser identificados.

La vaporización de la sustancia se logra mediante una flama que genera el quemador o mechero de premezcla del equipo con el combustible necesario para el análisis, en el caso del cinc se utiliza acetileno y aire, una vez hecho esto, se hace pasar luz sobre la muestra atomizada con una lámpara de cátodo hueco que contiene el elemento que vamos a analizar, en este caso, la lámpara contiene Zn, esta emite luz con las frecuencias características del metal, son amplificadas y analizadas por un dispositivo de lectura. La intensidad de la emisión de un elemento a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, es así como se determina la concentración de la misma. El proceso se esquematiza básicamente de la siguiente manera (ver figura 1):

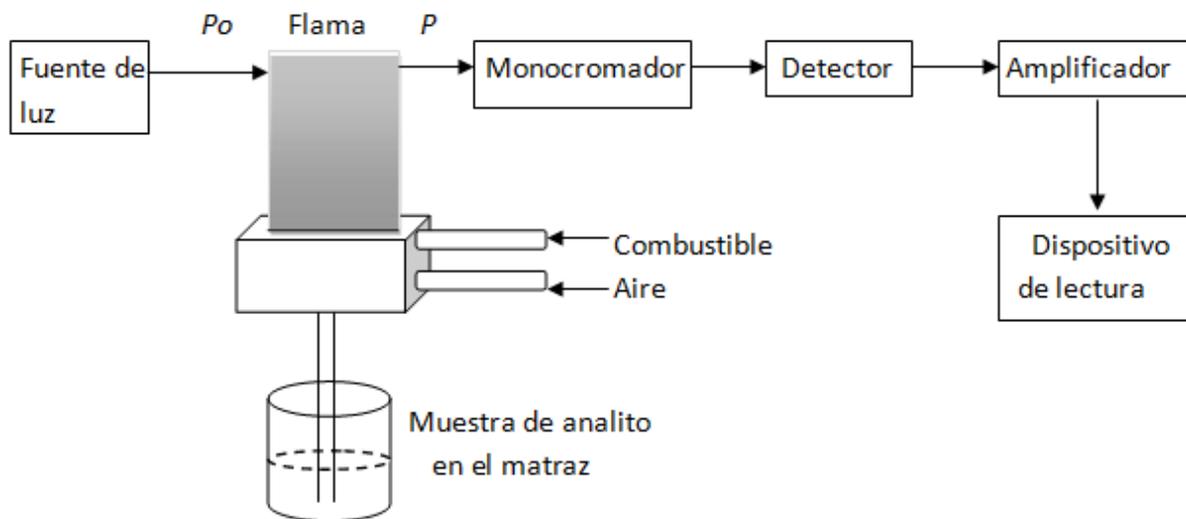


Figura 1. Esquema de un espectrómetro de absorción atómica [12]

La construcción de la curva patrón es esencial para encontrar la concentración de nuestro metal, se utilizan cantidades conocidas del elemento en soluciones con concentraciones que deben ser cercanas a las que se encuentran en la muestra. Se mide la absorbancia de cada una de estas y se realiza una gráfica de Abs vs [ppm] para poder comparar la absorbancia de nuestra muestra con la curva patrón y así llegar a la concentración de la misma. Generalmente los equipos de absorción atómica generan su propia gráfica una vez teniendo los datos de las soluciones patrón.

## CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

Dentro de la Metodología Experimental llevando a cabo el desarrollo de la tesis se puede plantear en tres etapas básicamente.

En la primera se muestran los diversos electrolitos que se utilizaron para llevar a cabo la experimentación. La segunda etapa consta del uso de un reactor estático y uno de electrodo rotatorio para la electro-recuperación de cinc (explicando el método de preparación de los electrodos DSA), en los electrolitos preparados previamente y por último en la tercera etapa se propusieron algunos métodos analíticos para la cuantificación de cinc.

A continuación se hablará con más detalle de estas etapas.

### 3.1 *Electrolito*

Aquí se presenta la formulación de las soluciones que se utilizaron a lo largo de la experimentación. Se prepararon 2 tipos de soluciones, una contenía cloruro de cinc  $ZnCl_2$  y otro contenía sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , cada solución se preparó con ácido bórico  $H_3BO_3$  0.1 M + cloruro de potasio KCl 0.1 M los cuales conforman el electrolito sintético (soporte) con el que se trabajó.

*Electrolito soporte:* El electrolito soporte se realizó conforme a las siguientes cantidades de reactivos, la mismas para los dos tipos de soluciones que se manejaron en la experimentación.

De acuerdo a la fórmula:

$$g = \frac{PM \times M \times V \times 100}{\%P} [=] \frac{g}{mol} \times \frac{mol}{L} \times L \times \frac{g}{g} [=] g$$

Donde: PM= Peso molecular del reactivo.

M= Concentración molar.

V= Volumen de la solución.

%P= Pureza del reactivo.

Para los reactivos:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{61.83 \times 0.1 \times 1 \times 100}{100} = 6.183 \text{ g}$$

$$\text{KCl} = \frac{74.55 \times 0.1 \times 1 \times 100}{99} = 7.5303 \text{ g}$$

*Solución ZnCl<sub>2</sub>*: Para el tipo de solución que contiene cloruro de cinc ZnCl<sub>2</sub> se realizó de acuerdo a la cantidad de reactivo que se muestra a continuación, en gramos.

Según la fórmula:

$$g_{\text{ZnCl}_2} = \frac{\text{PMZnCl}_2 \times \text{PPM Zn} \times V}{1000 \times \text{PM Zn}} [=] \frac{g_{\text{ZnCl}_2}}{\text{mol}} \times \frac{g_{\text{Zn}}}{\text{L}} \times \text{L} \times \frac{\text{mol}}{g_{\text{Zn}}} = \text{g}$$

$$g_{\text{ZnCl}_2} = \frac{136.3 \times 50 \times 1}{1000 \times 65.4} = 0.1042 \text{ g}$$

Donde: PPM= Concentración en partes por millón.

Pesar 0.1042 g de cloruro de cinc ZnCl<sub>2</sub>, 6.183 g de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y 7.5303 g de cloruro de potasio KCl y aforar a 1 L de agua desionizada.

*Solución ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O*: De la misma manera para el tipo de solución que contiene sulfato de cinc heptahidratado ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O se elaboró con el siguiente valor, en gramos de reactivo.

De acuerdo a la fórmula:

$$g_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{PMZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \times \text{PPM Zn} \times V}{1000 \times \text{PM Zn}} [=] \frac{g_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}} \times \frac{g_{\text{Zn}}}{\text{L}} \times \text{L} \times \frac{\text{mol}}{g_{\text{Zn}}} = \text{g}$$

$$g_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{287.54 \times 50 \times 1}{1000 \times 65.4} = 0.2198 \text{ g}$$

Pesar 0.2198 g de sulfato de cinc heptahidratado  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 6.183 g de ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y 7.5303 g de cloruro de potasio KCl y aforar a 1 L de agua desionizada

### 3.2 Electro-recuperación de Zn en un reactor estático

En esta parte se intentó simular un reactor estático, para probar la electro-recuperación del cinc en el electrodo de acero inoxidable elegido (ver 2.2.3), experimentando diferentes densidades de corriente para conocer el rango de corriente en el que se obtiene mejor depósito del metal. Como cátodo se utilizó una barra de acero inoxidable 316 y como ánodo se utilizó una barra de grafito, empleando la siguiente metodología, así como el material y el equipo que debe utilizarse (Tabla 2):

Tabla 2. Material y equipo para la electro-recuperación de cinc en un reactor estático

MATERIAL	EQUIPO
Vaso de precipitados 600 mL	Fuente de Poder
Soporte universal	Agitador magnético
Pinzas para bureta	Placa de acero inoxidable
Barra magnética	Barra de grafito

- En un vaso de precipitados colocar 450 mL de una solución de cloruro de cinc  $\text{ZnCl}_2$  [50ppm de Zn(II)] en un electrolito soporte de ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.1M y cloruro de potasio KCl 0.1M.
- Con ayuda de un soporte universal y pinzas para bureta, conectar los electrodos a una fuente de poder, de tal manera que el cátodo quede conectado al polo negativo de la fuente y el ánodo al polo positivo.
- Una vez conectados e instalados se hace pasar corriente a la solución durante 50 min, manteniendo la solución en agitación durante la electro-recuperación con ayuda de una barra magnética y un agitador magnético.

- Al finalizar la electro-recuperación del cinc, el color gris claro en la barra de Acero Inoxidable 316 indica la presencia del Zn de la solución.

### 3.3 Electro-recuperación de Zn en un RCE

Una vez probada la electro-recuperación del Zn en la barra de acero inoxidable se realizaron pruebas en un RCE y los electrodos DSA, el método para la elaboración de los electrodos DSA se explicará en el siguiente tema (ver 3.4), esperando recuperar una mayor cantidad de cinc alrededor del rango de corriente que se trabajó en el reactor estático. El material y equipo utilizado es mostrado en la Tabla 3. También se probaron las RPM del electrodo cilíndrico.

Tabla 3. Material utilizado en la electro-recuperación de cinc en un reactor electroquímico de RCE

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVO
Probeta 100 mL Base del RCE Pinzas para bureta Nuez Brasso (líquido pulidor de metales) Lija fina (No. 600)	Motor Caframo Compact Digital Fuente de poder	Acetona Ácido Nítrico

La metodología fue de la siguiente manera:

- Instalar el motor para hacer girar el electrodo de acero inoxidable, una fuente de poder para suministrar la corriente deseada, y con ayuda de una base, pinzas para bureta y una nuez, armar el equipo de la siguiente manera (Figura 2):



(a)



(b)

Figura 2. Equipo instalado para llevarse a cabo la electro-recuperación del cinc a partir de un reactor electroquímico de RCE. (a) Reactor Electroquímico con el cátodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316. (b) Reactor Electroquímico con el cátodo RCE de acero inoxidable 316 y los electrodos DSA.

- Con ayuda de una probeta medir 300 mL de una solución de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  ó sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  según sea el caso  $[Zn(II)] = 50$  ppm en un electrolito soporte de ácido bórico  $HBO_3$  0.1 M y cloruro de potasio KCl 0.1 M y añadir al tanque del RCE.
- Pulir el electrodo de Acero inoxidable con ayuda de una lija muy fina y de un poco de Brasso (líquido pulidor de metales) para pulir mejor el electrodo, lavar perfectamente y secar con un poco de acetona como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316, antes de la electrorecuperación de cinc.

- Lavar los 6 electrodos DSA, enjuagar perfectamente y dejar secar al medio ambiente. Una vez listo todo se revisa que la base de los electrodos tengan el carbón (Figura 4) que ayudará a pasar la corriente a la solución.



Figura 4. Carbono conductor para hacer pasar la corriente sobre el cátodo.

- Conectar los electrodos con la fuente de poder, cuidando que el cátodo se conecte al polo negativo de la fuente y el ánodo se conecte al polo positivo de la misma como se puede observar en la Figura 5(a). En el motor fijar la velocidad del cátodo y en la fuente fijar la corriente para iniciar la electrorecuperación del cinc. La solución comenzará a burbujear en el cátodo una vez que se haya suministrado corriente como se muestra en la Figura 5(b) esto indica la correcta conexión de los electrodos y que se está efectuando la reacción de reducción.

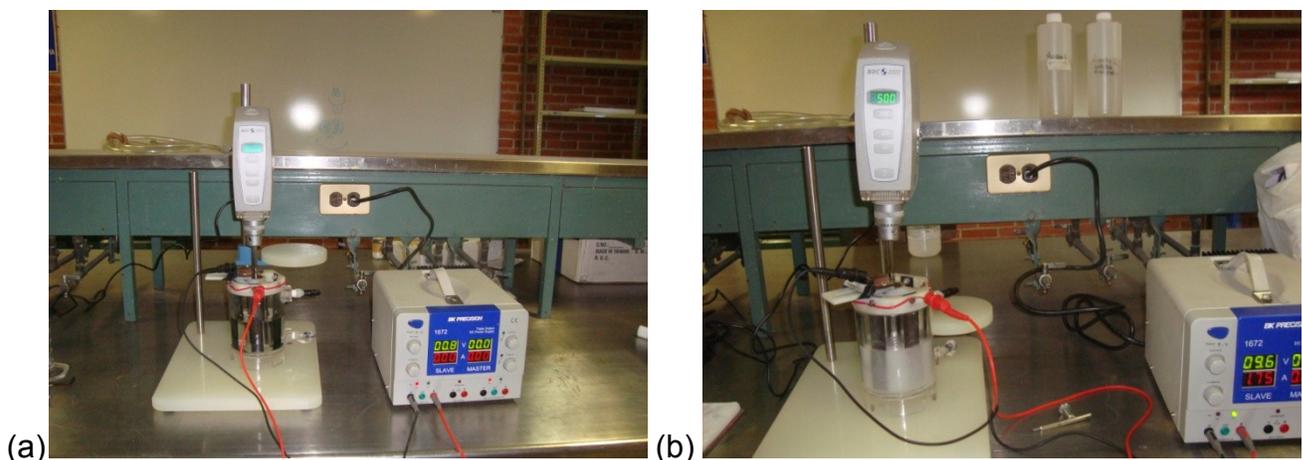


Figura 5. Conexión adecuada del reactor electroquímico de RCE. (a) Conexión de los electrodos para llevarse a cabo la electro-recuperación de cinc en la solución, antes de suministrarle corriente de la fuente de poder. (b) Conexión de los electrodos para la electro-recuperación de cinc en la solución, suministrando corriente de la fuente de poder a la solución, se muestra el burbujeo en la misma.

- Terminado el tiempo de la electro-recuperación suspender el suministro de corriente y detener las revoluciones del cátodo, la presencia del cinc se verá claramente en el electrodo ya que se presenta de color gris claro y opaco como se muestra en la Figura 6:

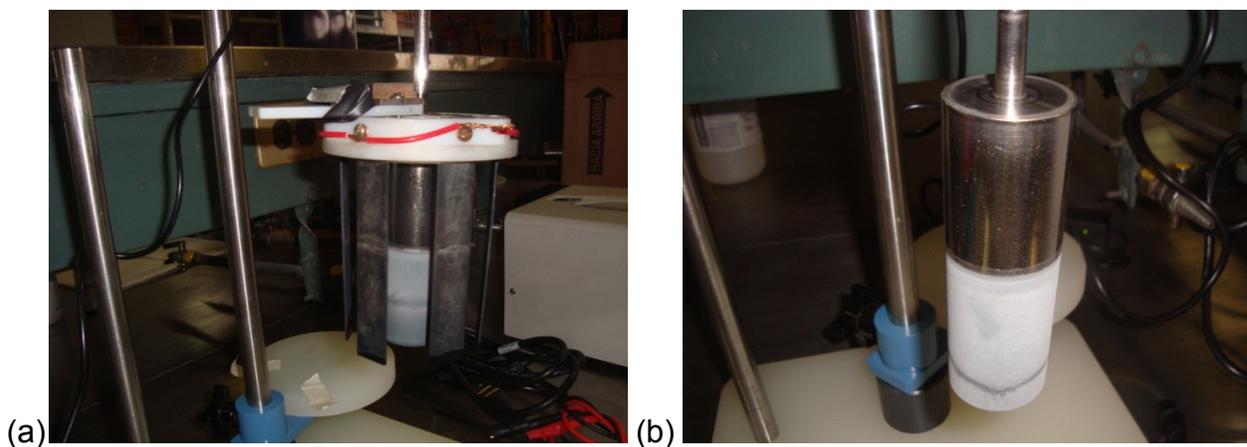


Figura 6. Electrodo después de efectuarse la electro-recuperación de cinc en la solución. a) Electrodo DSA después de la electro-recuperación de cinc. b) Electrodo Cilíndrico Rotatorio después de la electro-recuperación de cinc.

- Para obtener el polvo de cinc se requiere de un ligero raspado en la superficie del electrodo con un material de plástico para evitar rayar el cátodo.

- Para limpiar completamente el electrodo, en una campana de extracción se puede enjuagar con un poco de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  la parte en donde está depositado el Zn siempre y cuando el material con que esté hecho el electrodo sea Acero inoxidable 316, es importante mantener el lugar ventilado ya que al realizar el enjuague con ácido nítrico se desprende un gas dañino para la salud.

### 3.4 Método Pechini

Este método nos guió en la elaboración de los electrodos DSA  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  que son adecuados para reacciones de oxidación, además de que son resistentes para llevarse a cabo el ataque corrosivo en los electrodos (ver 2.3), estos electrodos fueron elaborados con cloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$ . A continuación se muestra el equipo y el material utilizado en este método (Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6) y los pasos a seguir de cada una de las etapas:

#### 3.4.1 Mezcla polimérica

Tabla 4. Material y equipo para realizar la mezcla polimérica en la elaboración de los electrodos DSA

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Vaso de precipitados de 150 mL Probeta 100 mL Termómetro Soporte universal Pinzas para bureta con nuez Vidrio de reloj Cuchara de plástico Barra magnética	Balanza Analítica     Parrilla eléctrica con agitación	Cloruro de Rutenio $\text{RuCl}_3$ Etilenglicol Ácido cítrico

La mezcla polimérica se prepara con las siguientes proporciones molares: 16 : 0.12 : 0.0296 de etilenglicol : ácido cítrico : metal, respectivamente. Esta es la solución que se utilizó para recubrir los electrodos, de tal manera que se forme una capa polimérica.

Se prepararon 70 mL de mezcla polimérica de acuerdo a los siguientes cálculos:

*Etilenglicol*

$$\text{Etilenglicol} = V \rho \frac{1}{PM_{Et}}$$

$$\text{Etilenglicol} = 70 \text{ mL} \times \frac{1.115 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{62.07 \text{ g}} = 1.2574 \text{ mol}$$

*Ácido Cítrico Monohidratado*

$$\text{Ácido Cítrico Monohidratado} = \text{Etilenglicol} \times \frac{0.12 \text{ M}}{16 \text{ M}} \times PM_{Ac}$$

$$\text{Ácido Cítrico Monohidratado} = 1.2574 \text{ mol} \times \frac{0.12 \text{ M}}{16 \text{ M}} \times \frac{210.14 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.9818 \text{ g}$$

*Cloruro de Rutenio*

$$\text{Cloruro de Rutenio} = \text{Etilenglicol} \times \frac{0.0296 \text{ M}}{16 \text{ M}} \times PM_{Ru}$$

$$\text{Cloruro de Rutenio} = 1.2574 \text{ mol} \times \frac{0.0296 \text{ M}}{16 \text{ M}} \times \frac{207.57 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.4828 \text{ g}$$

Donde:  $PM_{Et}$  = Peso Molecular de Etilenglicol

$PM_{Ac}$  = Peso Molecular de Ácido Cítrico Monohidratado

$PM_{Ru}$  = Peso Molecular de Cloruro de Rutenio

- En una probeta de 100 mL verter 70 mL de Etilenglicol en un vaso de precipitados de 150 mL y calentar a 60°C, utilizar un termómetro para corroborar que la temperatura de la solución sea la adecuada, como se muestra a continuación (Figura 7).

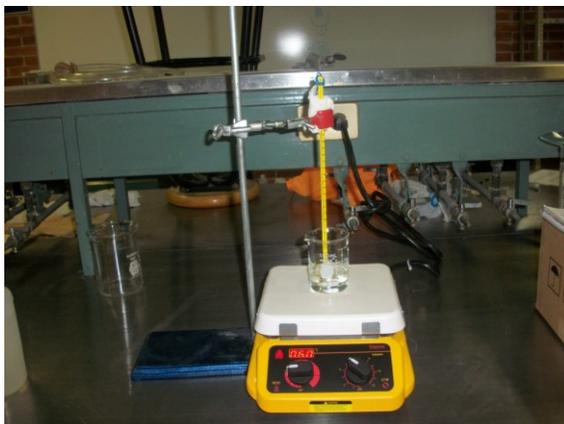


Figura 7. Equipo utilizado para preparar la mezcla polimérica. El compuesto que se muestra es etilenglicol.

- Una vez llegada la temperatura agregar 1.9818 g de Ácido Cítrico con una cuchara de plástico y aumentar la temperatura a 75°C como se muestra a continuación (Figura 8).

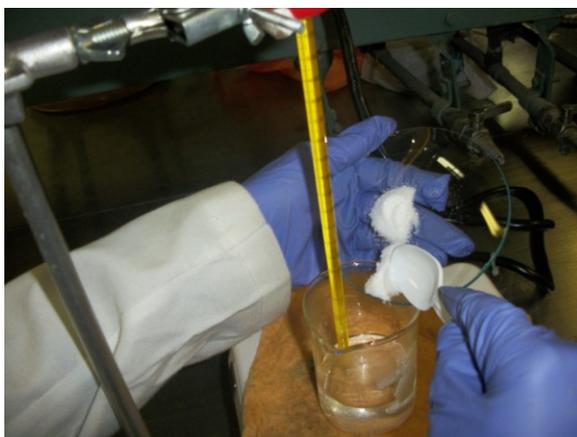


Figura 8. Mezcla de Ácido Cítrico Monohidratado con etilenglicol.

- Agregar 0.4828g de  $\text{RuCl}_3$  lentamente en la solución, el  $\text{RuCl}_3$  debe ser previamente triturado para poderse disolver mejor, dejarse en agitación el tiempo que sea necesario hasta que se disuelva, al finalizar la solución se torna café oscuro como se observa en la Figura 9.



Figura 9. Mezcla Polimérica después de agregar el  $\text{RuCl}_3$ .

### 3.4.2 Pretratamiento de los electrodos

Tabla 5. Material utilizado en la fase de pretratamiento de los electrodos, en la elaboración de los electrodos DSA

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Lija fina	6 placas de titanio	Ácido Clorhídrico
Vaso de precipitados 600 mL	Sonicador	Ácido Nítrico
Termómetro	Parrilla	
Soporte universal		
Pinzas con nuez		

Esta etapa del método Pechini se realiza para eliminar la capa superficial que se encuentra en el metal ( $\text{TiO}_2$ ) y preparar las placas de titanio para ser recubiertas con la mezcla polimérica permitiendo tener una mejor adherencia de acuerdo a lo siguiente:

- Lijar las 6 placas de titanio hasta quitar un poco de la superficie.
- En agua desionizada sumergir las placas e introducirlas en el sonicador para quitar impurezas durante 20 min (Figura 10).

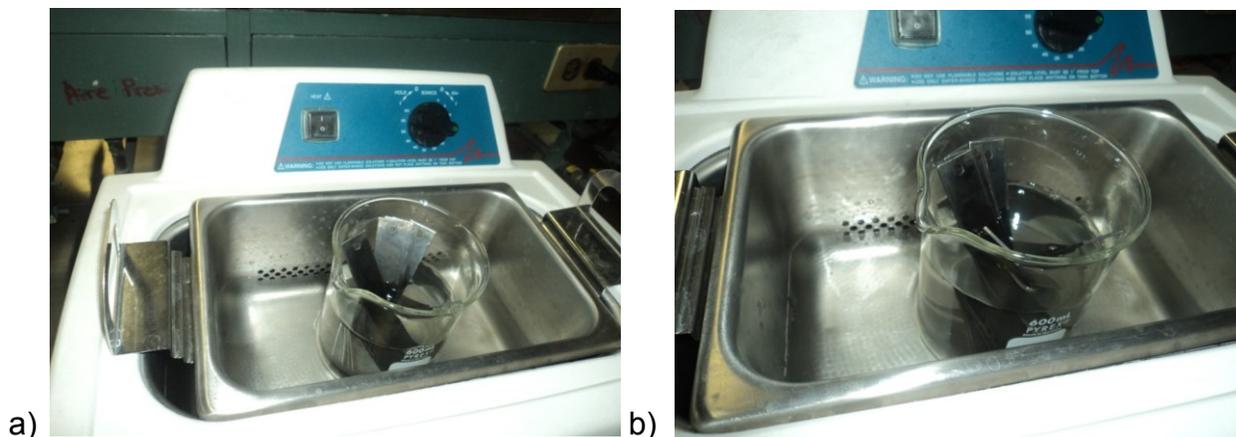


Figura 10. Sonicador utilizado para quitar impurezas. a) Placas de titanio introducidas en el sonicador al momento de encender el equipo. b) Placas de titanio introducidas en el sonicador después de unos minutos.

- Sumergir las placas de titanio en 450 mL de HCl (36%) a 85 °C o hasta su punto de ebullición para realizarse el ataque químico, esto se hace durante 45 min (Figura 11(a)). El color azul en la solución indica la disolución del titanio en el ácido, una vez visto esto, se deben retirar las placas como se muestra en la Figura 11(b).

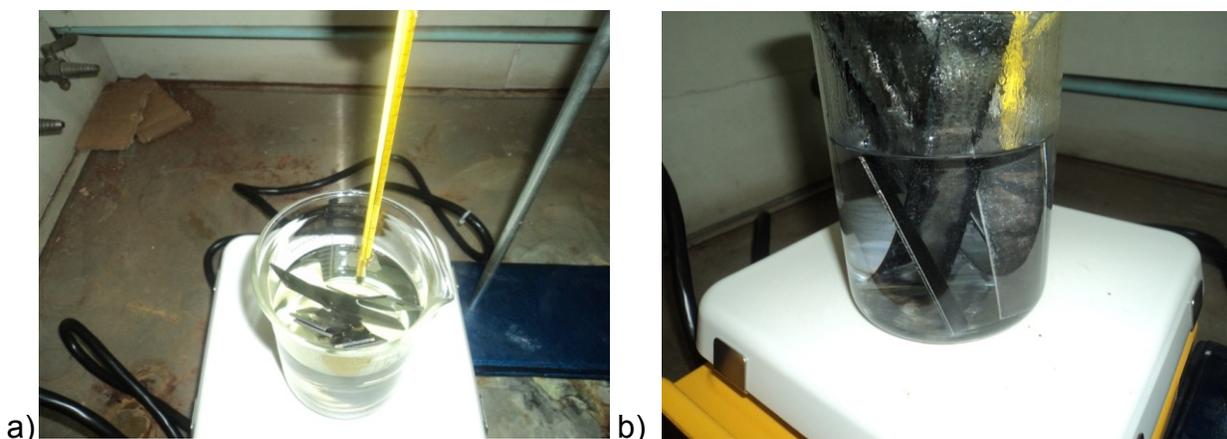


Figura 11. Placas de Titanio sumergidas en HCl. a) Placas de Titanio sumergidas en HCl al instante en que se sumergieron. b) Placas de Titanio sumergidas en HCl pasados 45 min, se puede observar el color azul que indica la disolución del titanio en el HCl

- Sumergir las placas de titanio en 450 mL de HNO<sub>3</sub> (Figura 12) para eliminar los cloruros de titanio que se encuentran en la superficie de las placas, esto es durante 5 min, al final la solución se torna amarilla



Figura 12. Placas de Titanio sumergidas en  $\text{HNO}_3$ . a) Placas de Titanio sumergidas en  $\text{HNO}_3$  al momento de ser sumergidas. b) Placas de Titanio sumergidas en  $\text{HNO}_3$  después de 5 min.

- Enjuagar las placas de titanio en un recipiente y sumergirlas en un vaso de precipitados, el agua que se debe utilizar para llevar a cabo lo anterior debe ser desionizada. Introducir las placas en el sonicador durante 10 min (Figura 13(a)). Una vez hecho esto dejar secar a temperatura ambiente (Figura 13(b)).

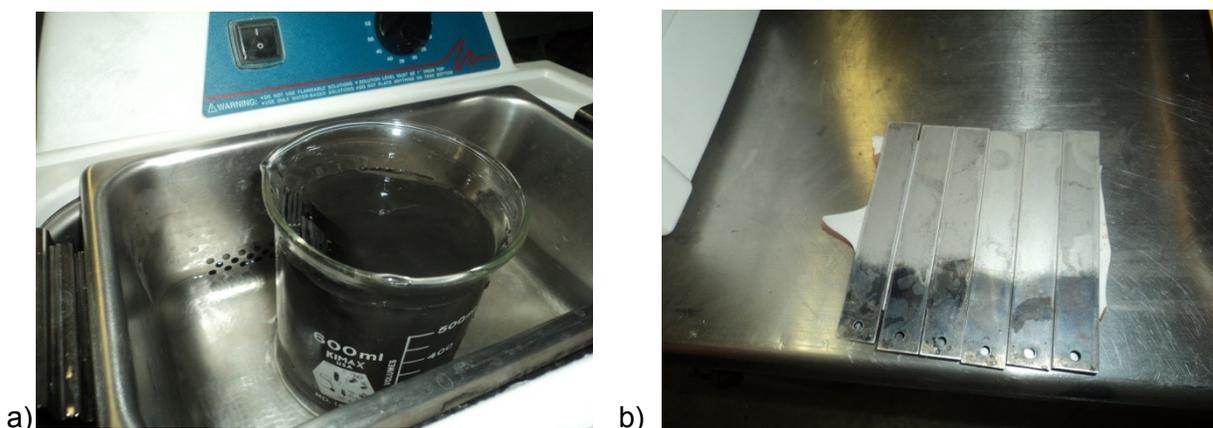


Figura 13. Etapa final del pretratamiento. a) Placas de Titanio introducidas en el sonicador después de ser tratadas con  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ . b) Placas de titanio después de del pretratamiento con  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ .

### 3.4.3 Recubrimiento

En esta parte se explica la técnica a seguir para el recubrimiento de los electrodos de titanio con la mezcla polimérica para formarse el  $\text{RuO}_2/\text{TiO}$  de los electrodos DSA. Es importante para esta etapa cuidar la temperatura en la mufla y tratar de dosificar la cantidad aplicada de la mezcla polimérica en los electrodos.

Tabla 6. Material utilizado en el recubrimiento de las placas de titanio, para la elaboración de los electrodos DSA

MATERIAL	EQUIPO
Vaso de precipitados 150 mL Barra magnética Pincel de pelo de camello Pinzas para crisol Base de cerámica o porcelana	Mufla Secadora para cabello

1. Mantener en agitación la mezcla polimérica durante esta etapa de la elaboración de los electrodos DSA.
2. Con un pincel de pelo de camello recubrir las placas de titanio con la mezcla polimérica, humedeciendo el pincel pero sin que gotee como se muestra en la imagen (Figura 14).

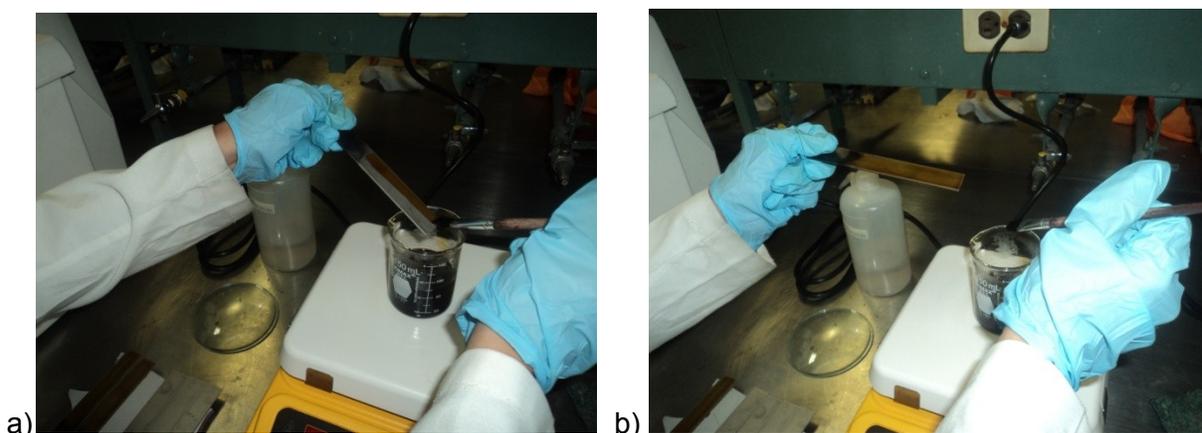


Figura 14. Recubrimiento de los electrodos con la mezcla polimérica anteriormente preparada. a) Técnica de recubrimiento de las placas de Titanio. b) Recubrimiento de los electrodos, se observa la superficie de la placa recubierta.

3. En una base plana preferentemente de porcelana o algún tipo de cerámico, introducir las placas a la mufla a una temperatura de 100 °C durante 10 min para polimerizar un poco la mezcla como se muestra en la Figura 15.

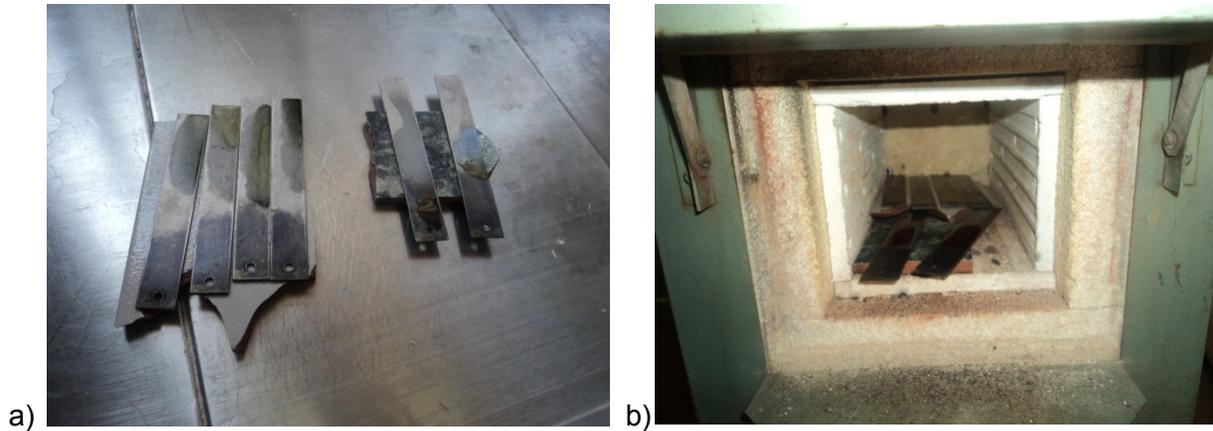


Figura 15. Electrodo recubiertos. a) Placas de Titanio recubiertas sobre una superficie plana de tipo cerámico. b) Placas de Titanio introducidas en la mufla.

4. Una vez pasados los 10 min, retirar las placas de la mufla y enfriarlas durante 5 min con una secadora de cabello (Figura 16).

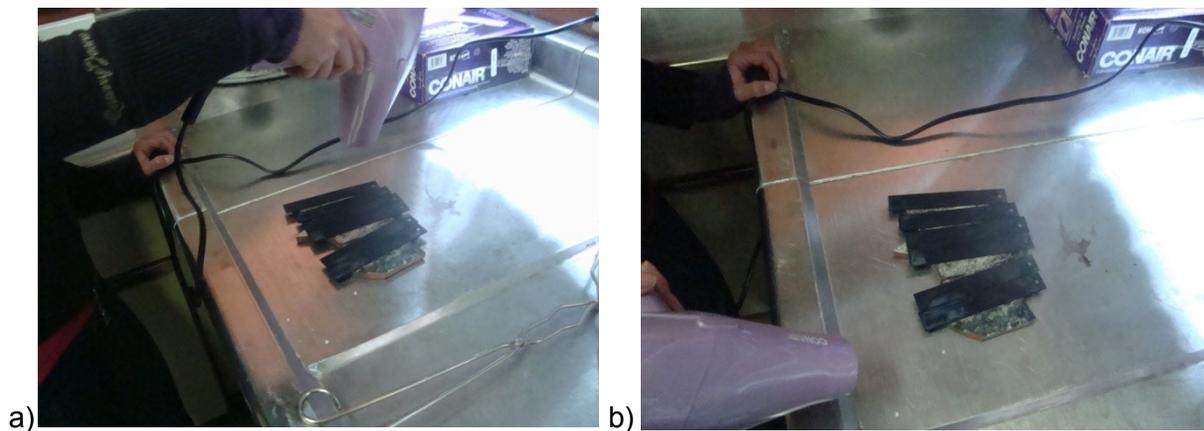


Figura 16. Placas de Titanio retiradas de la mufla. a) Placas de Titanio enfriadas con la secadora. b) Placas de Titanio después de ser secadas.

5. Repetir los pasos 2-4 por 8 veces.
6. Introducir los electrodos en la mufla para activarlas a 550°C durante 1 hora, cuidando que no pase de 600°C lo cual podría afectar en las propiedades del electrodo.
7. Repetir los pasos 2-6 por 8 veces.

### 3.5 *Métodos analíticos de cuantificación de Zn*

Se probaron 3 métodos analíticos para analizar las soluciones resultantes, debido a la restricción del equipo en la FESC, por lo que se intentó cuantificar la cantidad de Zn que se encontraba en las soluciones resultantes de las electrólisis, a continuación se describen los métodos así como el material y equipo que utilizaron para cada uno (Tabla 7 y Tabla 8).

#### 3.5.1 *Método 1° Electrólisis de la solución ligeramente alcalina*

En esta parte únicamente se procuró ver la presencia de Zn por medio de precipitación de la sal en la solución después de la electrólisis.

Reactivo: Sulfuro amónico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Material: Vaso de precipitados, pipeta graduada de 10 mL, propipeta, probeta graduada de 100 mL.

- Efectuar la electro-recuperación de cinc
- Extraer 5 mL de la solución resultante, al finalizar la electro-recuperación, añadiendo un exceso de sulfuro amónico y calentando.
- La ausencia de precipitado blanco indica la completa separación del cinc.

#### 3.5.2 *Método 2° Precipitación como sulfuro*

En este método se pretendía cuantificar la cantidad de Zn que se encontraba en la solución después de la electrólisis para conocer el porcentaje de extracción que se había obtenido en la primera prueba.

Tabla 7. Material utilizado en la determinación de la concentración de cinc por el método analítico “Precipitación como sulfuro”

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Parrilla Vaso de pp 500 mL Papel Whatman Embudo Crisol Pipeta graduada 10 mL Propipeta Probeta 100 mL Espátula Pinzas para crisol	Mufla	Peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes Cloruro amónico Amoniacó líquido Ácido clorhídrico 50% Sulfuro de hidrógeno

- Tomar 2 mL de la solución resultante de la electrólisis y agregar 10 mL de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes.
- Se recomienda llevar a ebullición la solución para oxidar todo el hierro que pudiera haber en ella.
- Agregar 10 g de cloruro amónico y diluir con 200 mL de agua desionizada.
- Calentar a 70°C y agregar amoniaco para hacer la solución claramente alcalina.
- Se recomienda filtrar cualquier precipitado de hidróxido de hierro o aluminio, lavando el precipitado una vez con agua desionizada.
- Disolver el precipitado en ácido clorhídrico caliente al 50% y precipitar nuevamente añadiendo el filtrado al volumen de la primera filtración.
- Adicionar más amoniaco al líquido y hacer pasar sulfuro de hidrógeno para precipitar todo el cinc como sulfuro.
- Dejar sobre la parrilla caliente durante 15 min, filtrar el sulfuro de cinc a través del papel Whatman núm. 40.
- Lavar el precipitado repetidas veces con sulfuro amónico diluido y caliente.
- Al final pasar el papel al crisol de porcelana y calcinar en la mufla a menos de 800 °C, pesarse como Óxido de Cinc.

Una vez teniendo el peso del óxido de cinc se utilizan las siguientes fórmulas (12 y 13) para calcular los gramos del metal obtenidos y la concentración en la solución del mismo:

$$\text{ZnO} \times 0.8034 = \text{Zn} \quad (12)$$

$$\text{Gramos de ZnO encontrados} \times 401.7 = \text{gramos / litro de Zn en el baño} \quad (13)$$

### 3.5.3 Método 3° Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa

Debido a que la cantidad de Zn que se encontraba depositada en el electrodo de acero inoxidable después de la electro-recuperación del metal era muy pequeña, no fue posible obtener su peso en la balanza analítica, por lo que se procedió a realizar el método 3°, “Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa”, para aumentar la concentración del metal y lograr obtener un valor más confiable.

Tabla 8. Material utilizado en la determinación del cinc depositado en el electrodo de acero inoxidable para el método analítico “Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa”

MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
Matraz aforado 25 mL Matraz aforado 100 mL Pipeta volumétrica 5 mL Bureta 50 mL Matraz volumétrico 25 mL Espátula Soporte Universal	pHmetro	Ácido Nítrico Acetato de Sodio Ácido acético glacial Naranja de Xilenol Cloruro de Sodio EDTA 0.1 M (Valorado)

- Efectuar la electrólisis en la solución en un reactor estático para lograr la deposición del Zn en el electrodo de Acero Inoxidable 316.
- Una vez depositado el Zn<sup>0</sup> secar el cátodo y atacar el Zn con HNO<sub>3</sub>, aforar de acuerdo a la concentración q deseemos tener. Se puede tener una idea del volumen para aforar la solución con la ayuda de las siguientes fórmulas 14 y 15:

$$\text{mg}_{\text{Zn}} \cdot \text{PM}_{\text{Zn}} \frac{\text{mmol}}{\text{mg}} = \text{mmol Zn} \quad (14)$$

$$M_{\text{Zn}} = \frac{\text{mmol Zn}}{V_{\text{aforo}}} = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

$$C_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{aliquota}} = C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{PE}}$$

$$V_{\text{PE}} = \frac{C_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{aliquota}}}{C_{\text{EDTA}}} \quad (15)$$

Donde:  $mg_{Zn}$  = La cantidad de cinc que se supone tener en la solución inicial de Zn(II)

$M_{Zn} = C_{Zn}$  = Concentración de Zn en la solución de  $HNO_3$  + Zn aforado con agua desionizada

$V_{PE}$  = Volumen de EDTA agregado a la solución de Zn hasta el punto de vire

Valicuota = Volumen de la solución del Zn

- Amortiguar con Acético/Acetato hasta llegar a  $pH=5.5$  y añadir el indicador Naranja de Xilenol hasta obtener una coloración anaranjada.
- Cuantificar volumétricamente con EDTA 0.1 M valorado hasta el Punto de equivalencia según la siguiente fórmula:

$$N_{1EDTA}=0.1 \text{ N}$$

$V_{1EDTA}$  = Agregado al punto equivalencia

$V_{2Zn}$  = Alícuota = 5 mL

$$N_1V_1= N_2V_2$$

$$N_2=\frac{N_1V_1}{V_2}=N_2 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right]$$

$$Zn \text{ [mmol]} = N_2 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right] \times (50\text{mL})$$

$$mg \text{ Zn} = [\text{mmol}] \times PM_{Zn} \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = mg_{Zn}$$

### 3.6 *Cuantificación de Zn en un espectrofotómetro de absorción atómica*

En esta parte de la experimentación se analizó la concentración de Zn contenida en las soluciones después de haberse sometido a la electrólisis en un espectrofotómetro de absorción atómica (Figura17), estos datos nos proporcionan el porcentaje de extracción que se obtiene a diferentes densidades de corriente y a diferentes velocidades de rotación del electrodo de acuerdo a los siguientes datos:

Equipo: Espectrofotómetro de absorción atómica

*Condiciones de trabajo (mezcla)*

- Lámpara: Zinc.
- Corriente de Lámpara: 5mA.
- Combustible: Acetileno.
- Soporte: Aire.
- Flama: Oxidante

*Condiciones de trabajo (mezcla)*

Longitud de Onda nm	Abertura nm	Rango óptimo de trabajo $\mu\text{g/mL}$
213.9	1	0.01-2
307.6	1	100-14000

*Emisión de la Flama*

- Longitud de onda: 213.9 nm.
- Abertura: 0.1 nm.
- Combustible: Acetileno.
- Soporte: Óxido nitroso.

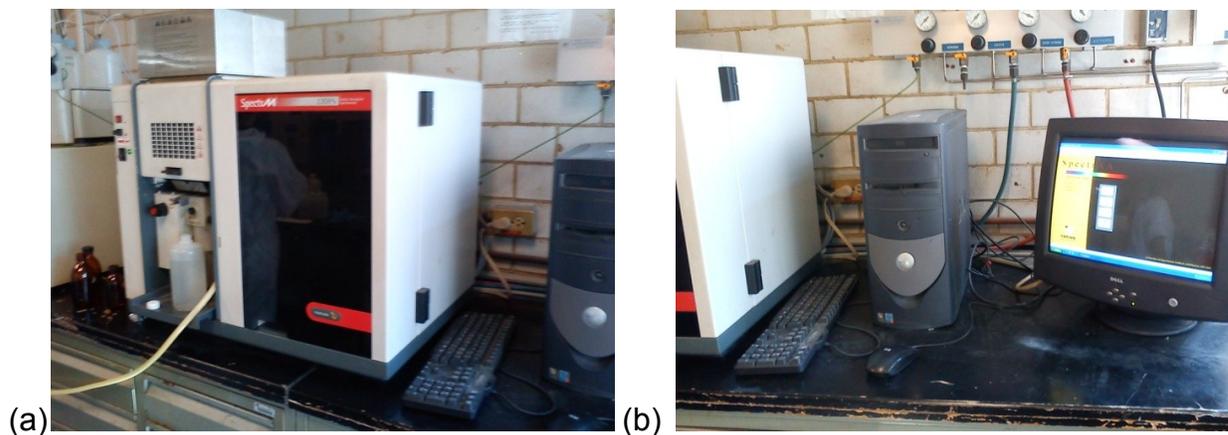


Figura 17. Espectrofotómetro de Absorción Atómica. (a) Equipo en donde se realiza la absorción de la solución. (b) Equipo de lectura de la concentración de la solución

De acuerdo a las concentraciones que manejábamos como concentración inicial de 50 ppm (50 µg/mL) de Zn II, debemos basarnos en el rango óptimo de trabajo de 0.01-2 ppm por lo que es necesario realizar diluciones (Di) de 1/10 y 0.1/10, es decir, que si tenemos en solución inicial una concentración de 50 ppm por el factor de dilución 0.01 (0.1/10) la solución quedaría en 0.5 ppm el cual entra en el rango en el que lee el espectrofotómetro, y de la misma manera se realiza para todas las muestras tanto iniciales como finales.

Las soluciones estándar se prepararan de acuerdo a la cantidad que se pensaba tener en las soluciones diluidas por lo que se trabaja con 3 soluciones patrón de concentraciones de 0.3 ppm, 0.6 ppm y 1 ppm y las cuales se prepararan de la siguiente manera:

- De una solución stock de 1000 ppm de Zn, con ayuda de una micropipeta tomar una alícuota de acuerdo a los siguientes cálculos.

#### *Solución patrón 0.3 ppm*

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_{\text{Stock}} C_{\text{Stock}} = V_{\text{Patrón}} C_{\text{Patrón}}$$

$$V_{\text{Stock}} (1000 \text{ ppm}) = (100 \text{ mL})(0.3 \text{ ppm})$$

$$V_{\text{Stock}} = \frac{(100 \text{ mL})(0.3 \text{ ppm})}{(1000 \text{ ppm})}$$

$$V_{\text{Stock}} = 0.03 \text{ mL}$$

#### *Solución patrón 0.6 ppm*

$$V_{\text{Stock}} = \frac{(100 \text{ mL})(0.6 \text{ ppm})}{(1000 \text{ ppm})}$$

$$V_{\text{Stock}} = 0.06 \text{ mL}$$

#### *Solución patrón 1 ppm*

$$V_{\text{Stock}} = \frac{(100 \text{ mL})(1 \text{ ppm})}{(1000 \text{ ppm})}$$

$$V_{\text{Stock}} = 0.1 \text{ mL}$$

Donde:  $V_1 = V_{\text{Stock}}$  = Volumen de la alícuota de la solución stock.

$C_1 = C_{\text{Stock}}$  = Concentración de la solución stock.

$V_2 = V_{\text{Patrón}}$  = Volumen de la solución a la que se desea aforar.

$C_2 = C_{\text{Patrón}}$  = Concentración de la solución patrón que se pretende preparar.

Cada alícuota aforar a 100 mL con una solución de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.1M + KCl 0.1M.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación así como el análisis de los mismos, se explicarán cada uno de los parámetros a seguir y los tipos de pruebas que se realizaron.

### 4.1 Prueba de electrólisis en un Reactor Estático

Como se mencionó en el capítulo anterior se realizaron pruebas de recuperación de cinc en un reactor estático simulado, de una solución de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  [Zn(II) 50ppm], el cual se trabajó a 3 densidades de corriente,  $0.013 A/cm^2$ ,  $0.021 A/cm^2$  y  $0.029 A/cm^2$  para conocer el rango adecuado en el que se obtiene la mayor cantidad del metal.

Como se mencionó en el tema 2.1.2, la densidad de corriente está definida por la ecuación (2)  $i=I/A$  donde  $I$  es la intensidad de la corriente eléctrica y  $A$  es el área en donde se da la deposición del metal en el electrodo.

Ya que el área de la placa de acero inoxidable está implícita en la ecuación (2), esta debe ser determinada; el electrodo fue considerado como un ortoedro ya que el alto ( $a$ ), el largo ( $b$ ) y el ancho ( $c$ ) de sus lados son de diferentes medidas como se observa en la Figura 18.

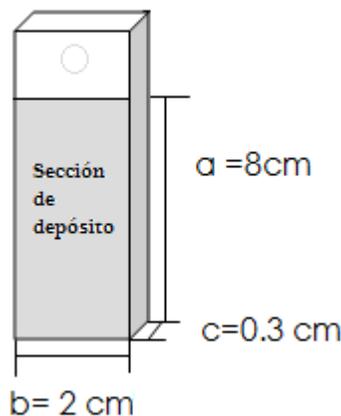


Figura 18. Dimensiones de la placa de acero inoxidable utilizada durante la experimentación en el reactor estático simulado

La parte superior de la placa no está en contacto con la solución, por lo que sólo se considera la sección de depósito tanto de las caras frontales, laterales y la parte inferior de esta, tal que el área del ortoedro se calcula de la siguiente manera:

$$A = 2 \cdot a \cdot b + 2 \cdot a \cdot c + 1 \cdot b \cdot c$$

$$A = 2 (8\text{cm} \cdot 2\text{cm}) + 2 (8\text{cm} \cdot 0.3\text{cm}) + (2\text{cm} \cdot 0.3\text{cm})$$

$$A = 32 \text{ cm}^2 + 4.8 \text{ cm}^2 + 0.6 \text{ cm}^2$$

$$A = 37.4 \text{ cm}^2$$

En el caso de  $a$  es la medida del largo hasta donde llega el nivel de la solución en la placa de acero inoxidable para 450 mL, si cambia el volumen, el valor de  $a$  deberá cambiar y por lo tanto el área de la sección del depósito también cambiará.

Ya que conocemos la intensidad de corriente y el área, aplicamos la ecuación (2) para calcular la corriente eléctrica que le vamos suministrar a la solución para efectuar la electro-recuperación del cinc.

$$i = \frac{I}{A} \quad (2) \quad ; \quad I = i \times A$$

✓ Para  $i = 0.013 \text{ A/cm}^2$

$$I = 0.013 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 37.4 \text{ cm}^2$$

$$I = 0.48$$

✓ Para  $i = 0.021 \text{ A/cm}^2$

$$I = 0.021 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 37.4 \text{ cm}^2$$

$$I = 0.78$$

✓ Para  $i = 0.029 \text{ A/cm}^2$

$$I = 0.029 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 37.4 \text{ cm}^2$$

$$I = 1.08$$

De cada una de las soluciones se reportaron, el volumen, el potencial eléctrico, la intensidad y la densidad de corriente a la que se trabajó, la concentración de la solución y el tiempo de electrólisis, que fue la misma para todas las soluciones, así como el resultado de los análisis de cada muestra reportando la cantidad de cinc antes y después de la electrólisis, con sus respectivos porcentajes de extracción.

El porcentaje de extracción se refiere a la cantidad extraída de cinc de la solución al finalizar la electrólisis y se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Extracción} = 100 - \left[ \frac{(\text{ppm}/\text{Di})_{\text{inicial}} \times 100}{(\text{ppm}/\text{Di})_{\text{final}}} \right] \quad (16)$$

Donde: ppm = es la concentración de la solución que lee el espectrofotómetro de absorción atómica.

Di = es la dilución de la muestra.

ppm/Di = es la concentración real de la solución.

Las diluciones (Di) son las diluciones realizadas en el análisis de las soluciones para el uso del espectrofotómetro de absorción atómica (ver 3.6) con lo cual se presenta la tabla de resultados a continuación:

*Tabla 9. Resultados de la electro- recuperación de cinc en un reactor estático a densidad de corriente variable en una solución de ZnCl<sub>2</sub>*

<b>Condiciones</b>	<b>Electrolito 1</b>	<b>Electrolito 2</b>	<b>Electrolito 3</b>
<b>Volumen (mL)</b>	450	450	450
<b>[ZnCl<sub>2</sub>] ppm</b>	50	104.2	104.2
<b>[H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] M</b>	0.1	0.1	0.1
<b>[KCl]M</b>	0.1	0.1	0.1
<b>P. E. (V)</b>	7.7	10.0	12.8
<b>I (A)</b>	0.48	0.78	1.08
<b>Área Superficie de Contacto (cm<sup>2</sup>)</b>	37.4	37.4	37.4
<b>Tiempo de electrólisis (min)</b>	50	50	50
<b>Densidad de Corriente (A/cm<sup>2</sup>)</b>	0.013	0.021	0.029
<b>Análisis de Muestras</b>			
<b>Zinc Antes de la electrólisis (ppm)</b>	26.51	38.65	38.65
<b>Zinc Después de la electrólisis (ppm)</b>	19.50	17.76	24.22
<b>% Extracción</b>	26.44	54.04	37.33

En la tabla 9 se muestran las concentraciones resultantes, leídas en el espectrofotómetro de absorción atómica, en la cual se puede observar que ante densidades de corrientes bajas ( $i=0.013 \text{ A/cm}^2$ ), no se logra recuperar gran parte del zinc de la solución, dándonos un 26.44% de zinc extraído, también se observa que para densidades de corriente altas ( $i=0.029 \text{ A/cm}^2$ ), se logra recuperar un poco más de cinc, sin embargo sigue estando debajo del 50 %, por lo que claramente se puede observar que la mejor densidad de corriente en la que se recuperó gran parte del cinc fue a una densidad de corriente de  $0.021 \text{ A/cm}^2$  obteniendo un 54.04% de cinc depositado en el electrodo.

Al raspar el electrodo de acero inoxidable una vez terminada la electrólisis, nos dimos cuenta que efectivamente el cinc se recuperó en forma de polvo y fue fácil de obtener, es decir, que se desprendía fácilmente de la superficie del cátodo.

Con esto podemos decir que es posible la electro-recuperación del cinc; la obtención del polvo del metal se da por medio de un raspado en la superficie del electrodo siendo la densidad de corriente adecuada alrededor de  $0.021 \text{ A/cm}^2$ .

#### *4.2 Prueba de electrólisis en un Reactor Electroquímico de RCE*

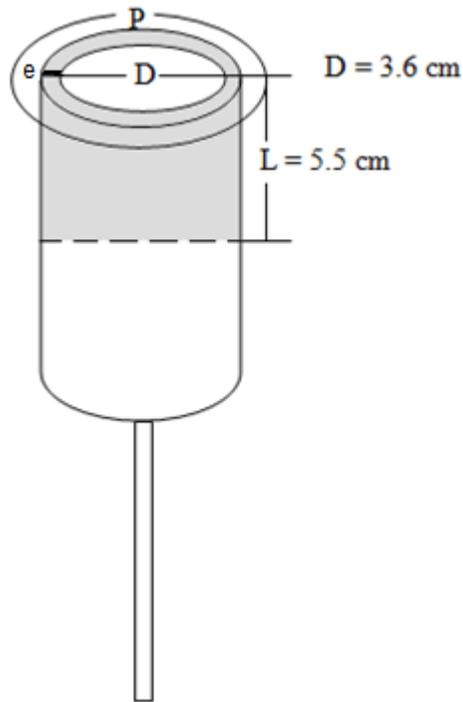
Una vez que hemos comprobado la electrodeposición del cinc en el electrodo, procedemos a realizar las pruebas en el reactor electroquímico de RCE, manejando densidades de corriente cercanas y superiores a  $0.021 \text{ A/cm}^2$  y experimentando con la velocidad de rotación del electrodo giratorio.

Para el reactor electroquímico de RCE, los ánodos adecuados son los electrodos DSA  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  preparados mediante el método Pechini explicado anteriormente (ver 3.4), del cual el electrodo giratorio es el cátodo de acero inoxidable.

La experimentación se dividió en 2 partes, la primera parte se realizó con soluciones de cloruro de cinc  $\text{ZnCl}_2$  y la segunda parte se trabajó con sulfato de cinc heptahidratado  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ambas con concentraciones de  $\text{Zn(II)}$  50 ppm.

*Primera parte. Solución de  $ZnCl_2$*

Se calculó el área de la sección en donde se deposita el cinc y se consideró solo la parte externa de un cilindro sin contar las tapas, y la forma de un aro para la parte superior según se muestra en la siguiente imagen (Figura 19):



*Figura 19. Dimensiones del electrodo de acero inoxidable utilizado durante la experimentación en el reactor electroquímico de RCE.*

En donde  $P = \text{Perímetro del círculo} = D \cdot \pi$   
 $D = \text{Diámetro del aro}$   
 $e = \text{espesor del aro} = 0.2 \text{ cm}$   
 $L = \text{Longitud (nivel de la solución)}$

Calculamos 2 áreas las cuales llamamos  $A_1$  y  $A_2$ , la primera es para definir el área del aro, y la segunda es para definir el área de la parte externa del electrodo, una vez calculadas ambas se suman y las definiremos como  $A_S = \text{área de la sección del depósito}$ , que consideraremos de la siguiente manera:

$$P = D \cdot \pi$$

$$P = 3.6 \text{ cm} \cdot 3.1416$$

$$P = 11.3097 \text{ cm}$$

$$A_1 = P \times e$$

$$A_1 = 11.3097 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$$

$$A_1 = 2.2619 \text{ cm}^2$$

$$A_2 = P \times L$$

$$A_2 = 11.3097 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$$

$$A_2 = 62.2033 \text{ cm}^2$$

$$A_S = A_1 + A_2$$

$$A_S = 62.2033 \text{ cm}^2 + 2.2619 \text{ cm}^2$$

$$A_S = 64.4652 \text{ cm}^2$$

En el caso de la longitud L, es el nivel hasta donde llega la solución en el electrodo a un volumen de 300 mL, si el volumen de la solución cambia, la longitud L también deberá cambiar y por lo tanto el área de la sección cambiará.

Con ésta área se calculó la intensidad de corriente que se necesitará suministrar a la solución para efectuarse la electro-recuperación del metal como ya se ha explicado anteriormente.

$$i = \frac{I}{A} \quad ; \quad I = i \times A$$

$$\checkmark \text{ Para } i = 0.021 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$I = 0.021 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 64.4652 \text{ cm}^2$$

$$I = 1.35 \text{ A}$$

✓ Para  $i = 0.024 \frac{A}{cm^2}$

$$I = 0.024 \frac{A}{cm^2} \times 64.4652 \text{ cm}^2$$

$$I = 1.54 \text{ A}$$

✓ Para  $i = 0.026 \frac{A}{cm^2}$

$$I = 0.026 \frac{A}{cm^2} \times 64.4652 \text{ cm}^2$$

$$I = 1.72 \text{ A}$$

En esta parte se experimentó a densidades de corriente cercanas a  $0.021 \text{ A/cm}^2$  esperando obtener mayores porcentajes de extracción, los valores fueron  $0.021$ ,  $0.024$  y  $0.026 \text{ A/cm}^2$ . También se trabajó con la velocidad de rotación del electrodo partiendo de  $300 \text{ rpm}$ ,  $400 \text{ rpm}$  y  $500 \text{ rpm}$  para cada una de las densidades de corriente elegidas, esto se realizó para observar como variaba la concentración final en la solución después de cada electrólisis, todas las demás variables fueron las mismas.

De cada una de las soluciones se reportaron, el volumen, el potencial eléctrico, la intensidad de corriente, la velocidad de rotación del electrodo y la densidad de corriente a la que se trabajó, la concentración de la solución y el tiempo de electrólisis fue la misma para todas las soluciones, también el resultado de los análisis de cada muestra reportándose la cantidad de cinc antes de la electrólisis y después de la electrólisis con sus respectivos % de extracción.

Tabla 10. Resultados de la electro- recuperación de cinc en un reactor electroquímico de RCE a RPM variable en el electrodo de acero inoxidable en una solución de  $ZnCl_2$ .

Condiciones	Electrolito 4	Electrolito 5	Electrolito 6	Electrolito 7	Electrolito 8	Electrolito 9	Electrolito 10	Electrolito 11	Electrolito 12
Volumen (mL)	250	300	300	300	250	300	300	300	300
$[ZnCl_2]$ ppm	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2	104.2
$[H_3BO_3]$ M	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$[KCl]$ M	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P. E. (V)	8.3	8.4	8.2	9.1	8.9	9	9.7	9.5	9.4
I (A)	1.14	1.35	1.35	1.55	1.3	1.54	1.76	1.76	1.76
Area Superficie de Contacto (cm <sup>2</sup> )	54.2865	64.4652	64.4652	64.4652	54.9865	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652
Tiempo de electrólisis (min)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Densidad de Corriente (A/cm <sup>2</sup> )	0.021	0.021	0.021	0.024	0.024	0.024	0.026	0.026	0.026
Velocidad de rotación (RPM)	300	400	500	300	400	500	300	400	500
<b>Análisis de Muestras</b>									
Zinc Antes de la electrólisis (ppm)	39	36	45.07	43	39	45.07	43	36	36
Zinc Después de la electrólisis (ppm)	6	6	2.551	4	3	1.653	5	6	1.9
% Extracción	84.6453	83.33	94.33	90.6976	92.3076	96.33	88.3720	83.33	94.72

Como se puede observar en la tabla 10 en algunos casos el área de superficie de contacto varía, ya que en ciertas soluciones el volumen de las mismas es menor, por lo tanto el área disminuye.

También podemos observar que a velocidades de 500 RPM se presenta un mayor porcentaje de extracción en las soluciones para las 3 diferentes densidades de corriente, por lo que se considerarán solo los resultados que son sometidos a 500 RPM en el electrodo para cada una de ellas; es decir que para una densidad de corriente de  $0.021 \text{ A/cm}^2$  tenemos el 94.33% de extracción, de la misma manera que para  $0.024 \text{ A/cm}^2$  tenemos 96.33% y para  $0.026 \text{ A/cm}^2$  tenemos 94.72%

Ahora, si analizamos estos resultados nos damos cuenta que las condiciones óptimas para extraer la mayor cantidad de cinc es a una densidad de corriente de  $0.024 \text{ A/cm}^2$  y 500 RPM ya que obtuvimos un porcentaje de extracción de 96.33 % de cinc depositado en el electrodo.

#### *Segunda parte. Solución de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$*

En esta parte se trabajó con una solución de sulfato de cinc heptahidratado  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [Zn(II) 50ppm], se establecieron 7 diferentes densidades de corriente y se eligió la velocidad de rotación del electrodo a 500 RPM para todas las densidades tomando como referencia el comportamiento de la extracción de la primera parte, es decir tomando en cuenta que en la primera parte de la experimentación se obtuvieron mejores resultados a 500 RPM para todas las densidades de corriente, se consideró como óptima esta variable.

Las densidades de corriente que se eligieron fueron de  $0.018 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.021 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.024 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.026 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.028 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.030 \text{ A/cm}^2$  y  $0.032 \text{ A/cm}^2$ , de cada una de las soluciones se reportaron, el potencial eléctrico, la intensidad y la densidad de corriente a la que se trabajó, el volumen, la concentración de la solución, la velocidad de rotación del electrodo y el tiempo de electrólisis que fue la misma para todas las soluciones, así como el resultado de los análisis de cada muestra reportando la cantidad de cinc antes de la electrólisis y después de la electrólisis con sus respectivos porcentajes de extracción.

Tabla 11. Resultados de la electro- recuperación de cinc en un reactor electroquímico de RCE a intensidad de corriente variable en una solución de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Condiciones	Elect 13	Elect 14	Elect 15	Elect 16	Elect 17	Elect 18	Elect 19
Volumen (mL)	300	300	300	300	300	300	300
[ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ] ppm	219.8	219.8	219.8	219.8	219.8	219.8	219.8
[ $H_3BO_3$ ] M	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[KCl]M	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P. E. (V)	7.6	8.7	9.2	9.5	9.7	10.3	10.8
I (A)	1.16	1.35	1.54	1.67	1.8	1.93	2.06
Área Superficie de Contacto ( $cm^2$ )	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652
Tiempo de electrólisis (min)	50	50	50	50	50	50	50
Densidad de Corriente ( $A/cm^2$ )	0.018	0.021	0.024	0.026	0.028	0.030	0.032
Velocidad de rotación (RPM)	500	500	500	500	500	500	500
<b>Análisis de Muestras</b>							
Zinc Antes de la electrólisis (ppm)	44	41.9	46.2	46.2	44	41.9	41.9
Zinc Después de la electrólisis (ppm)	3.6	2.18	2.8	3.28	4.6	2.62	2.99
% Extracción	91.8	94.79	93.93	92.90	89.54	93.74	92.86

La mejor extracción que podemos observar en la Tabla 11 es a una densidad de corriente de  $0.021 A/cm^2$  que nos da un valor de 94.79% de cinc extraído, seguida de una densidad de corriente de  $0.024 A/cm^2$  con un porcentaje de extracción de 93.93%, por lo que se puede decir que estas son las densidades óptimas para efectuar la electro-recuperación del cinc.

También se puede ver que esta solución de sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , sigue un comportamiento similar a la solución de cloruro de cinc  $ZnCl_2$ , ya que alrededor de  $0.021 A/cm^2$  se obtienen mejores porcentajes de extracción, con lo que se procede a comprobar el comportamiento de la velocidad de rotación en el electrodo para corroborar que a 500 RPM se obtiene una mayor cantidad de cinc.

Se seleccionaron las 2 mejores densidades de corriente de 0.021 A/cm<sup>2</sup> y 0.024 A/cm<sup>2</sup> como se acaba de mencionar y se experimentó con la velocidad de rotación partiendo de 300 RPM y 400 RPM para cada una, y se reportaron los resultados a 500 RPM que se tenía anteriormente para completar la tabla comparativa.

Se reportó el potencial eléctrico, la intensidad y la velocidad de rotación en el electrodo, la densidad de corriente a la que se trabajó, el volumen, la concentración de la solución, y el tiempo de electrólisis que fue la misma para todas las soluciones, así como el resultado de los análisis de cada muestra reportando la cantidad de cinc antes y después de la electrólisis con sus respectivos porcentajes de extracción.

*Tabla 12. Resultados de la electro- recuperación de cinc en un reactor electroquímico de RCE a velocidad de rotación del electrodo RPM variable en una solución de ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O*

Condiciones	Electrolito 20	Electrolito 21	Electrolito 14	Electrolito 22	Electrolito 23	Electrolito 15
Volumen (mL)	300	300	300	300	300	300
[ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O] ppm	219.8			219.8		
[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] M	0.1			0.1		
[KCl]M	0.1			0.1		
P. E. (V)	8.5	8.4	8.7	8.4	9.5	9.2
I (A)	1.35	1.35	1.35	1.54	1.54	1.54
Area Superficie de Contacto (cm <sup>2</sup> )	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652	64.4652
Tiempo de electrólisis (min)	50	50	50	50	50	50
Densidad de Corriente (A/cm <sup>2</sup> )	0.021	0.021	0.021	0.024	0.024	0.024
Velocidad de rotación (RPM)	300	400	500	300	400	500
<b>Análisis de Muestras</b>						
Zinc Antes de la electrólisis (ppm)	43	46	41.9	46	46	46.2
Zinc Después de la electrólisis (ppm)	14	9.4	2.18	22	11	2.8
% Extracción	67.44	79.56	94.79	52.17	76.08	93.93

Como vemos en la Tabla 12 efectivamente el aumento en la velocidad del electrodo mejora notablemente en la extracción del metal en el sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , por lo que se dice que a 500 RPM la electro-recuperación del cinc es mejor.

#### 4.3 Eficiencia de Corriente y Consumo de energía

##### *Eficiencia de Corriente*

El análisis de las eficiencias de corriente de cada electro-recuperación de cinc, son únicamente para comprobar que después del tiempo establecido (50 min) se había llegado al punto en el que ya no había depósito de cinc en el electrodo.

Si tomamos como ejemplo el mejor resultado que fue el Electrolito 9 de  $i=0.024$  de la Tabla 10 tenemos que:

<b>Datos Electrolito 9</b>
V= 300 mL= 300 cm <sup>3</sup>
t = 50 min
$i = 0.024 \frac{A}{cm^3}$
I = 1.5 A
P.E. = 9 V
C inicial Zn = 45.07 $\frac{mg}{L}$
C final Zn = 1.653 $\frac{mg}{L}$

De acuerdo a la fórmula 7 del capítulo II (ver 2.1)

$$\phi = \frac{z F \Delta C V r}{Q t} \quad (7)$$

## Análisis dimensional

$$\varphi = \frac{\left(\frac{C}{mol}\right)\left(\frac{mol}{cm^3}\right)cm^3}{C} = \text{adimensional}$$

$$z = 2e^-$$

$$F = 96500 \frac{C}{mol}$$

$$\Delta C = C_i - C_f = (45.07 - 1.653) \frac{mg}{L} = 43.417 \frac{mg}{L} \left| \frac{1g}{1000mg} \right| = 43.417 \times 10^{-3} \frac{g}{L}$$

$$PPM Zn = 65.4 \frac{g}{mol}$$

$$\Delta C = 43.417 \times 10^{-3} \frac{g}{L} \left| \frac{1mol}{65.4g} \right| = 6.6386 \times 10^{-4} \frac{mol}{L} \left| \frac{1L}{1000cm^3} \right| = 6.6386 \times 10^{-7} \frac{mol}{cm^3}$$

$$V_r = 300 cm^3$$

$$Q_t = (I) (t) = \left(1.54 \frac{C}{s}\right) \left(50 \text{ min} \left| \frac{60s}{1 \text{ min}} \right|\right) = 4620 C$$

Sustituyendo valores en la ecuación 7

$$\varphi = \frac{2(96500)(6.6386 \times 10^{-7})(300)}{4620} = 0.0083$$

Este valor como puede observarse es muy pequeño, lo cual indica que al minuto 50 de la electro-recuperación, ya no existía una cantidad considerable de cinc en la solución, por lo que se puede decir que a esa densidad de corriente y a ese tiempo, se logro llegar al punto en el que se extrajo la mayor cantidad del metal. Lo mismo se realizó para todos los resultados.

### *Consumo de energía*

El consumo de energía se calculará para tener una idea de la energía eléctrica que estamos consumiendo, en este punto, se esperará que el valor calculado sea alto ya que se está analizando el último punto de la electrólisis

Tomando los mismos datos que se utilizaron para calcular la eficiencia de energía (electrolito 9) y con la ecuación 8 del capítulo II (ver 2.1) tenemos que:

$$E_{\text{cons}} = \frac{z F E_{\text{cell}} \Delta C}{\phi (3.6 \times 10^6)} \quad (8)$$

Análisis dimensional

$$E_{\text{cons}} [=] \frac{\text{As}}{\text{mol}} \times \text{V} \times \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} [=] \frac{\text{Ws}}{\text{m}^3} (*)^{-1} [=] \frac{\text{Kw h}}{\text{m}^3}$$

$$(*) = (3.6 \times 10^6)^{-1} = \text{factor de conversión de ws} \rightarrow \text{Kwh}$$

$$z = 2 e^-$$

$$F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} [=] \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

$$E_{\text{cell}} = 9\text{V}$$

$$\Delta C = 6.6386 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \left| \frac{(100)^3 \text{cm}^3}{1 \text{m}^3} \right| = 6.6386 \times 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\phi = 0.0083$$

Sustituyendo valores en la ecuación 8

$$E_{\text{cons}} = \frac{2 (96500) (9) (6.6386 \times 10^{-1})}{(0.0083) (3.6 \times 10^6)} = 38.5 \frac{\text{Kw h}}{\text{m}^3}$$

Este valor nos indica que en los últimos segundos, quizá minutos, de la electro-recuperación de cinc, se estaba gastando mucha energía eléctrica por la ausencia del metal en la solución, por lo que se propone realizar un estudio para hacer más eficiente el proceso, analizar el tiempo en el que se llega a estos valores de eficiencia y así tener menos consumo de energía.

En la Tabla 13 se muestran los valores calculados de la eficiencia de corriente y consumo energético para cada electrolito.

Tabla 13. Eficiencias de corriente y consumo energético para cada electro-recuperación realizada.

<b>Nombre</b>	<b>Eficiencia de Corriente</b>	<b>Consumo Energético</b>
Electrolito 1	0.0065	6.8444
Electrolito 2	0.0119	14.4444
Electrolito 3	0.0059	25.6000
Electrolito 4	0.0071	31.5400
Electrolito 5	0.0066	31.5000
Electrolito 6	0.0093	30.7500
Electrolito 7	0.0085	34.1250
Electrolito 8	0.0068	38.5667
Electrolito 9	0.0083	38.5000
Electrolito 10	0.0064	47.4222
Electrolito 11	0.0050	46.4444
Electrolito 12	0.0057	45.9556
Electrolito 13	0.0103	24.4889
Electrolito 14	0.0087	32.6250
Electrolito 15	0.0083	39.3556
Electrolito 16	0.0076	44.0694
Electrolito 17	0.0065	48.5000
Electrolito 18	0.0060	55.2194
Electrolito 19	0.0056	61.8000
Electrolito 20	0.0063	31.8750
Electrolito 21	0.0080	31.5000
Electrolito 22	0.0046	35.9333
Electrolito 23	0.0067	40.6389

#### 4.4 Métodos analíticos en las soluciones resultantes de la electro-recuperación de Zn

##### Método 1° Electrólisis de la solución ligeramente alcalina

Como se mencionó anteriormente (ver 3.5), se realizaron análisis de las soluciones después de la electro-recuperación del cinc. En este primer análisis únicamente se pretendía observar si había algún precipitado de cinc.

Se agregaron 10 mL de Sulfuro de Amonio con lo cual no se logro distinguir precipitado blanco, por lo que se dedujo que se había logrado separar el Zn en la solución y se procedió al siguiente método.

### *Método 2° Precipitación como sulfuro*

El objetivo de este método fue precipitar el cinc como sulfuro de cinc, calcinarlo y pesarlo como óxido de cinc, se realizaron muchas repeticiones de este análisis para corroborar los resultados y comprobar si este método realmente era eficiente y confiable. Aquí solo se mostrarán los resultados de 2 repeticiones de este método.

#### *Prueba 1*

En un vaso de precipitados de 500 mL se agregaron 2 mL de la muestra añadiéndole 10 mL de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes.

De acuerdo a la fórmula:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Se realizó la dilución de peróxido de 30 volúmenes a 20 volúmenes

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(30 \text{ Vol.}) (50\text{mL}) = (20\text{vol}) V_2$$

$$V_2 = \frac{(30 \text{ Vol.}) (50\text{mL})}{(20\text{vol})} = 75 \text{ mL}$$

Se agregaron 10 g de cloruro amónico y se diluyó a 200 mL con agua destilada, esta solución se presentaba incolora, se calentó en una parrilla a 70 °C y se agregaron 40 mL de Amoniaco el cual dio un pH alcalino de 9.62.

Después, en un tubo sulfhidrador se agregó pirita adicionándole 10 mL de Ácido Clorhídrico 50% y tapamos con el corcho.

La solución de Ácido Clorhídrico se preparó añadiendo 50 mL de ácido concentrado + 50 mL de agua destilada.

Se burbujeó la solución durante 30 min manteniendo la temperatura a 70°C observándose un precipitado de Zn color gris, posteriormente se filtro el precipitado en papel Whatman núm. 40 con un peso de 1.1871g y se lavó con 150 mL de sulfuro de amonio 10%.

Se realizó la dilución de sulfuro de amonio de 20% a 10%.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(20\%) (50\text{mL}) = (10\%) V_2$$

$$V_2 = \frac{(20\%) (50\text{mL})}{(10\%)} = 100 \text{ mL}$$

Se secó el papel Whatman dentro de un crisol en la estufa a 60 °C para retirar la humedad por 20 min.

Se calcinó el Papel Whatman con el precipitado a 400°C durante 40 min.

Finalmente se pesó el calcinado (Óxido de Zn) el cual dio un peso de 0.1021 g y según la ecuación (12) (ver 3.5.2):

$$\text{ZnO} \times 0.8034 = \text{Zn} \quad (12)$$

$$\text{ZnO} = 0.1021 \text{ g}$$

$$0.1021 \text{ g} \times 0.8034 = 0.082\text{g} = 82.0271 \text{ mg Zn}$$

Obtuvimos 82.0271 mg de Zn, para calcular la concentración de Zn en un baño utilizamos la ecuación (13) (ver 3.5):

$$\text{Gramos de ZnO encontrados} \times 401.7 = \text{gramos / litro de Zn en el baño} \quad (13)$$

$$0.1021 \text{ g} \times 401.7 = 41.01357 \text{ g / litro de Zn}$$

El dato que nos proporciona no puede ser considerado confiable ya que el resultado queda fuera del rango en cuanto a la concentración inicial de la solución antes de la electrólisis el cual es aproximadamente 50 mg/L.

Debido a que no se obtuvieron los resultados esperados se procedió a repetir el método para detectar el error.

### *Prueba 2*

Después de realizar el mismo procedimiento anterior obtuvimos un peso en el calcinado (Óxido de Zn) el cual fue de 0.3544 g y según las ecuaciones 12 y 13:

$$\text{ZnO} \times 0.8034 = \text{Zn}$$

$$\text{ZnO} = 0.3544 \text{ g}$$

$$0.3544 \text{ g} \times 0.8034 = 0.2847 \text{ g} = 284.7249 \text{ mg Zn}$$

Obtuvimos 284.7249 mg de Zn, para calcular la concentración de Zn en un baño utilizamos la siguiente fórmula:

$$\text{Gramos de ZnO encontrados} \times 401.7 = \text{gramos / litro de Zn en el baño}$$

$$0.3544 \text{ g} \times 401.7 = 142.3624 \text{ g / litro de Zn}$$

Como podemos observar los resultados anteriores están muy alejados de la concentración inicial de la solución, y entre ellos se encuentran muy distanciados en sus valores:

$$\text{Prueba 1: } 41.01357 \text{ g / litro de Zn}$$

$$\text{Prueba 2: } 142.3624 \text{ g / litro de Zn}$$

Estos resultados no son confiables ya que el método tiene un error que no pudimos detectar por lo que proseguimos a realizar un método analítico diferente

### Método 3° Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa

Después de haberse depositado el  $Zn^0$  en el electrodo, se diluyó con  $HNO_3$  y se aforó con agua desionizada. Las concentraciones de este método deben ser altas en Zn por lo que se recomienda aforar de 10 mL a 50 mL

Es importante definir el volumen de aforo ya que de esto dependerá el volumen de punto de equivalencia al realizar la titulación de la solución de  $HNO_3 + Zn$ , esto se calculó de la siguiente manera de acuerdo con las fórmulas 14 y 15 definidas en el capítulo 3 (ver 3.5.3):

Se sabe que aproximadamente se tenían 50 mg de Cinc en la solución inicial.

$$50 \text{ mg}_{Zn} \div 65 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0.7692 \text{ mmol}_{Zn} \quad (14)$$

$$M_{Zn} = \frac{0.7692 \text{ mmol}_{Zn}}{25 \text{ mL}} = 0.0307 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

$$C_{Zn} \cdot V_{\text{alícuota}} = C_{EDTA} \cdot V_{PE}$$

$$V_{PE} = \frac{0.0307 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times 10 \text{ mL}}{0.110 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}} = 2.79 \text{ mL} \quad (15)$$

En este caso se agregaron 12.5 mL  $HNO_3 + Zn$  y se aforo a 25 mL con  $H_2O$  desionizada, se tomó una alícuota de 10 mL de la muestra.

Después se agregó la solución amortiguadora con el par Acético/Acetato hasta llegar a un pH aproximado a 5.5. La solución amortiguadora se preparó disolviendo 7.7g de acetato de sodio y 6g de ácido acético glacial (o hasta llegar al punto en el que el pH ya no cambia considerablemente) y aforar a 100 mL con agua destilada.

Para convertir gramos de ácido acético glacial a mL, se realizó el siguiente cálculo:

$$\rho_{\text{Ácido Acético}} = 1.05 \text{ g/mL}$$

$$6.0 \text{ g} \left| \frac{1 \text{ mL}}{1.05 \text{ g}} \right| = 5.7 \text{ mL}$$

Posteriormente se agregó el indicador de Naranja de Xilenol hasta obtener una coloración anaranjada y se preparó con 0.05 g de indicador en 50 g de NaCl. La cantidad de indicador que se utilizó para obtener la coloración fue excesiva, pero aun así, se prosiguió el método.

Para poder realizar el método de titulación del cinc previamente se valoró el EDTA, según lo siguiente:

*Valoración de la sal disódica de EDTA con hidróxido de Sodio*

- 1 Tomar de la disolución de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  0.1 M una alícuota de 5mL y colocar en un matraz erlenmeyer.
- 2 Titular potenciométricamente con NaOH 0.1M y realizar adiciones de titulante en incrementos de 0.2mL.
- 3 Detener la valoración hasta añadir un volumen total de 10 mL, aproximadamente.
- 4 Construir el gráfico  $\text{pH}=\text{f}(\text{Vol. de titulante añadido})$ .

Para preparar las soluciones de EDTA y NaOH se pesaron las siguientes cantidades y se aforo a 100 mL cada una.

*EDTA (Ácido Etilendiamintetraacético)*

PM = 336.2 g/mol

PP = 99.6%

$$g_{\text{EDTA}} = 336.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{99.6 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\text{mL} = 3.34 \text{ g}$$

$$g_{\text{NaOH}} = 40.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{99 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\text{mL} = 0.3960 \text{ g}$$

### Curva de valoración

Se obtuvieron los siguientes valores (Tabla 14):

Tabla 14. Tabla de valores para la construcción de la curva de valoración del EDTA

<b>V</b>	<b>pH</b>	<b>V</b>	<b>pH</b>	<b>V</b>	<b>pH</b>
0	4.65	5.1	7.02	9.4	9.81
0.2	4.89	5.2	7.08	9.5	9.84
0.4	5.09	5.3	7.16	9.6	9.87
0.6	5.23	5.45	7.22	9.7	9.9
0.8	5.32	5.5	7.35	9.8	9.93
1	5.41	5.65	7.44	9.9	9.95
1.2	5.52	5.7	7.51	10	9.98
1.4	5.6	5.8	7.77	10.1	10
1.6	5.69	5.95	8.01	10.2	10.05
1.8	5.78	6.1	8.22	10.3	10.08
2	5.83	6.25	8.33	10.4	10.1
2.2	5.88	6.3	8.5	10.5	10.12
2.4	5.96	6.4	8.6	10.6	10.14
2.6	6	6.5	8.69	10.7	10.17
2.8	6.07	6.6	8.78	10.8	10.21
3	6.15	6.7	8.83	10.9	10.24
3.2	6.2	6.8	8.91	11	10.26
3.4	6.27	6.9	8.95	11.1	10.28
3.6	6.32	7	9.06	11.2	10.32
3.8	6.39	7.2	9.16	11.3	10.34
4	6.46	7.4	9.24	11.4	10.36
4.2	6.53	7.6	9.32	11.5	10.39
4.35	6.6	7.8	9.4	11.6	10.45
4.4	6.66	8	9.4	11.7	10.47
4.5	6.7	8.2	9.48	11.8	10.49
4.6	6.74	8.4	9.53	11.9	10.51
4.7	6.77	8.6	9.59	12	10.55
4.8	6.89	8.8	9.65	12.5	10.74
4.9	6.93	9	9.72	13	11.04
5	6.97	9.2	9.76	13.1	11.07

Graficando los valores (V vs pH) obtenemos:

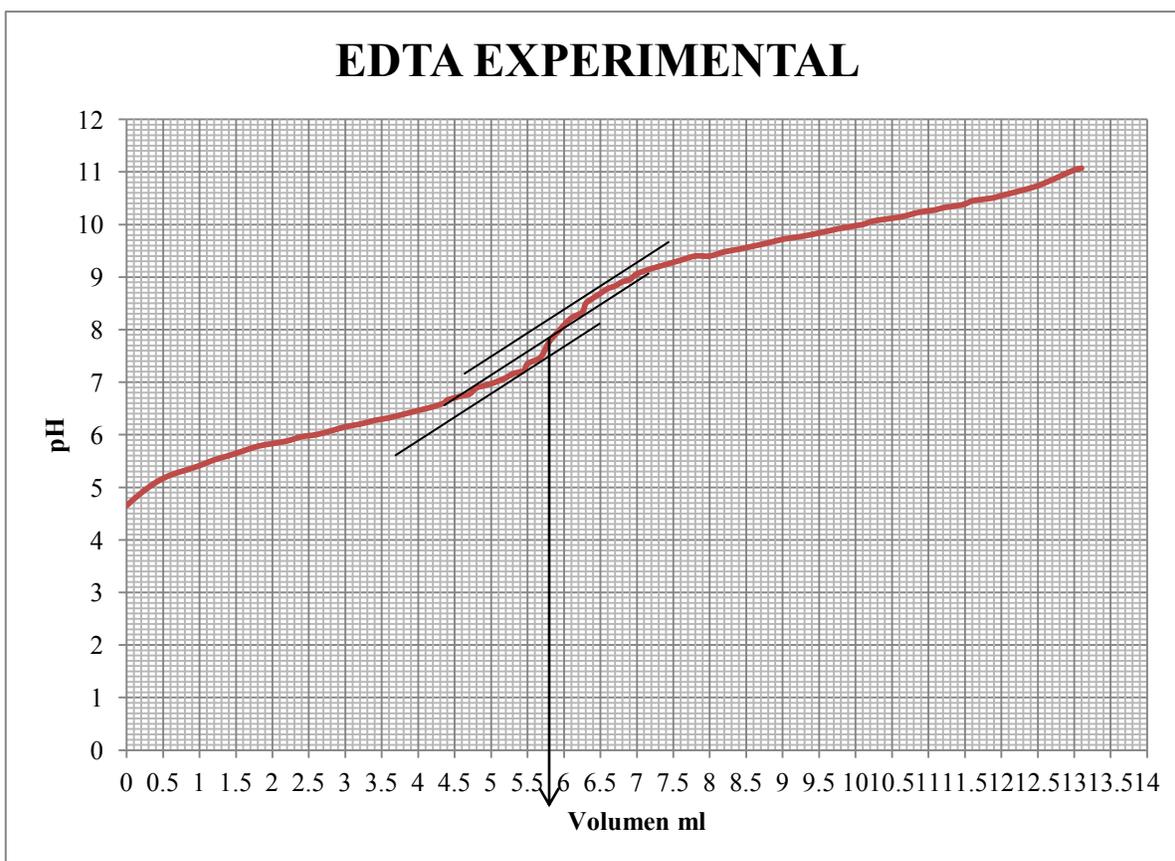


Figura 20. Gráfica de la curva de valoración del EDTA. V vs pH

Según la gráfica (Figura 20) tenemos un punto de equivalencia aproximado de 5.8 mL por lo que se procede a utilizar la siguiente fórmula:

$$M_{1\text{NaOH}} = 0.1 \text{ M}$$

$$V_{1\text{NaOH}} = V_{\text{PE}} = \text{Agregado al p. equivalencia}$$

$$V_{2\text{EDTA}} = \text{alícuota} = 5 \text{ mL}$$

$$M_1 V_{\text{PE}} = M_2 V_2$$

$$M_2 = \frac{M_1 V_{\text{PE}}}{V_2} = \left[ \text{M mol/L} \right]$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{0.1 \text{ M} \times 5.8 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 0.116 \text{ M}$$

Si queremos leer en la gráfica un valor más exacto utilizamos el método de la 2da Derivada con las fórmulas correspondientes de la siguiente manera:

$$V_{\text{prom}} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$V_{\text{promprom}} = \frac{V_{\text{prom1}} + V_{\text{prom2}}}{2}$$

$$1^\circ \text{ Derivada} = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{V_2 - V_1}$$

$$2^\circ \text{ Derivada} = \frac{1^\circ \text{ Derivada } 2 - 1^\circ \text{ Derivada } 1}{V_2 - V_1}$$

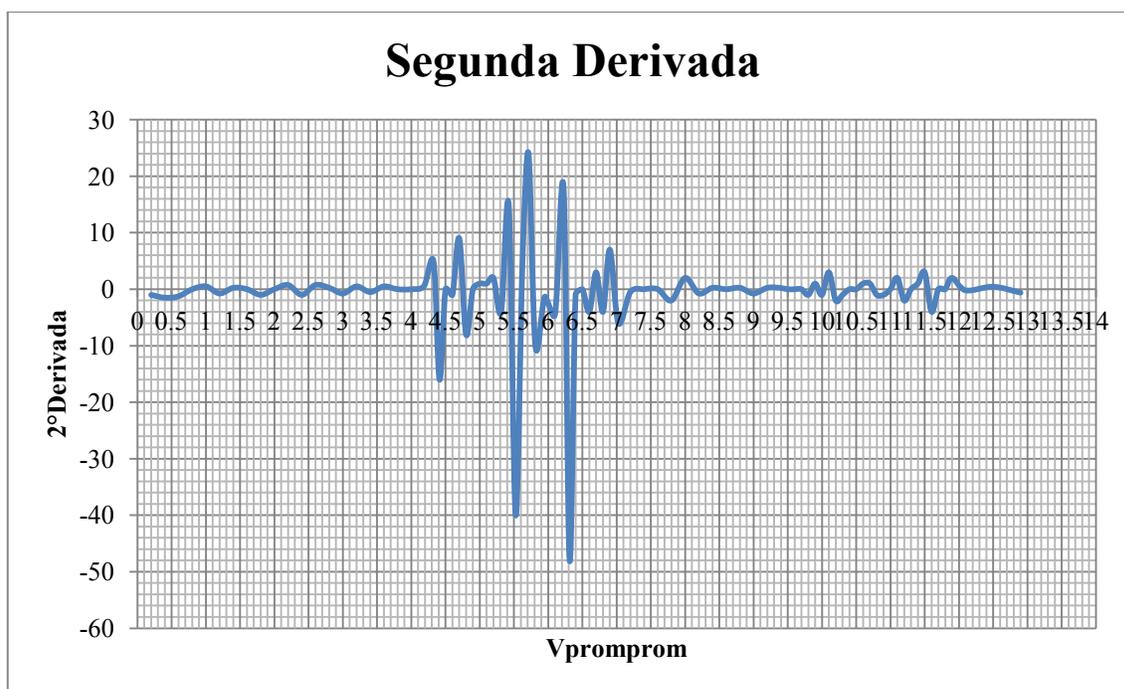


Figura 21. Gráfica de la Segunda Derivada para la determinación de la concentración real del EDTA, Vpromprom vs 2º Derivada

En la gráfica (Figura 21) se muestran 2 saltos grandes, en V promprom de 5.5 y 6.3 mL, sin embargo el primero es proporcional hacia ambos lados (arriba y abajo), y el segundo pierde altura hacia arriba por lo que se tomará el primer valor de 5.525mL como punto de equivalencia

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{0.1\text{M} \times 5.525 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 0.110 \text{ M}$$

Una vez teniendo ésto procedimos a realizar la titulación de la solución con EDTA obteniendo valores no tan precisos ya que la coloración era muy tenue y el punto de vire no se veía claramente, por lo que este método no es práctico, y no nos da resultados precisos además de consumir una gran cantidad de indicador, ya que para ver mejor la coloración tendríamos que aumentar la concentración de éste, mismo que tiene un alto costo, por lo que no es factible consumir grandes cantidades de indicador. Después de comprobar que los métodos analíticos no eran muy confiables se procedió a conseguir el equipo de absorción atómica para realizar el análisis de todas las soluciones.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

---

Los electrodos DSA mejoraron la recuperación del cinc en comparación con el electrodo de grafito, podemos concluir que sus propiedades son adecuadas para llevar a cabo la reacción, también se puede decir que el método Pechini se realizó correctamente durante la elaboración de los ánodos. El cloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$  es soluble en etilenglicol pero se recomienda dejarlo en agitación el tiempo que sea necesario hasta su total dilución.

En el reactor estático se pudo observar la presencia de cinc metálico en la barra de acero inoxidable, el cual fue el objetivo principal de simular este tipo de reactor, aunque no se pudo observar valores altos de extracción del metal, pudimos darnos cuenta que a densidades de corriente alrededor de  $0.021 \text{ A/cm}^2$  se obtenían valores de extracción mayores al 50% por lo que se optó por buscar mejores ánodos y un reactor más eficiente.

El reactor electroquímico de Electrodo Cilíndrico Rotatorio (RCE), mejoró también la deposición del cinc, debido a la turbulencia controlada que proporcionaba el electrodo en la solución, la recuperación del metal fue directamente proporcional a las revoluciones por minuto RPM que se establecían en el cátodo, puesto que a la velocidad más alta que fue de 500 RPM se obtuvieron los mejores resultados en todos los casos; el mejor resultado en soluciones de cloruro de cinc  $\text{ZnCl}_2$  fue a una densidad de corriente de  $0.024 \text{ A/cm}^2$  y 500 RPM obteniendo 96.33% de extracción. Para el sulfato de cinc heptahidratado  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  obtuvimos porcentajes de extracción de 94.79% y 93.93% con densidades de corriente de  $0.021$  y  $0.024 \text{ A/cm}^2$  respectivamente, con estos valores se puede observar que a densidades de corriente de alrededor de  $0.024$  y  $0.021 \text{ A/cm}^2$  se puede recuperar gran parte del metal.

De acuerdo a los cálculos de eficiencia de corriente se obtuvieron valores muy pequeños, puesto que se consideró el último valor de la electro-recuperación, esto nos indica que al final de la electrólisis, estábamos en el punto en el que ya no podía llevarse a cabo la deposición del cinc ya que los niveles de concentración del metal eran muy bajos. Para tener una idea más clara de la eficiencia del proceso se recomienda realizar un análisis más detallado acerca de la eficiencia de corriente para así saber hasta qué momento la electrodeposición se debe dejar de efectuar, con esto podríamos disminuir el tiempo de la electro-recuperación y hacer más eficiente el proceso, también es necesario realizar un análisis del consumo energético del mismo ya que obtuvimos valores altos por la misma razón.

Los métodos analíticos para analizar las muestras resultantes de cada electrorecuperación, fueron ineficientes; en el Método 1° Electrólisis de la solución ligeramente alcalina, no se logró observar el precipitado blanco que nos indicaría la presencia del metal en la solución, por lo que dedujimos que se había separado completamente el cinc de la misma, sin embargo no nos proporcionó las cantidades o los valores que se requerían conocer. Debido a esto, se procedió a realizar el Método 2° Precipitación como sulfuro, que además de ser un largo proceso de análisis en la solución y a pesar de consumir una gran cantidad de reactivo, no dio resultados coherentes o confiables para todas las experimentaciones que se realizaron, así que se optó por descartar totalmente este método. Se intentó pesar la cantidad del metal que estaba depositado en la barra de acero inoxidable, sin embargo no fue posible leer los datos en la balanza analítica ya que teníamos una cantidad muy pequeña de cinc, siendo esta la razón por la que se decidió probar el Método 3° Cuantificación de Zn en polvo depositado en la placa, este método aunque parecía que si nos daría resultados confiables, el consumo excesivo del indicador que daba la coloración apropiada, hizo ineficiente el método. Por lo que la mejor vía de análisis de los resultados fue el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, el cual nos dio siempre resultados coherentes y debido a que utilizamos este equipo para todas las muestras, sus resultados fueron confiables.

El cinc es un elemento esencial para la mayoría de los organismos, pero en exceso resulta ser muy dañino, por lo que es necesario tratar los efluentes que contengan este metal para minimizar sus concentraciones y poder desecharlos sin dañar la vida marina. Se demostró que es posible la recuperación del metal en efluentes simulados provenientes de baños de cincado de la industria de galvanoplastia mediante un reactor electroquímico sin generar residuos secundarios, y obteniendo porcentajes altos de extracción, logrando minimizar las concentraciones hasta valores de 1.6 ppm en el caso de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  y 2.1 ppm en el caso de sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Se mostró que en soluciones de cloruro de cinc  $ZnCl_2$  se lograron porcentajes mayores de extracción del metal respecto a las de sulfato de cinc heptahidratado  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , esto puede deberse a la composición del electrolito, o a las propiedades del compuesto, sin embargo el comportamiento es muy similar. Por lo que la propuesta que se planteó al principio de este trabajo, fue adecuada y se puede decir que los métodos electroquímicos, bien llamados “métodos limpios” son buenas alternativas para el tratamiento de los efluentes, sustituyendo a los métodos fisicoquímicos, así como la sustitución de los baños cianurados por los baños alcalinos en el recubrimiento de los materiales metálicos con cinc para protegerlos de la corrosión.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

---

1. Lanza M. y Bertazzoli R., "Removal of Zn(II) from Chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 61-70, 2000.
2. Recendiz A., León S., Nava J. L. y Rivera F. F., "Mass transport studies at rotating cylinder electrode during zinc removal from dilute solutions", *Electrochimica Acta*, 56, 1455-1459, 2011.
3. "Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Publicado en el diario Oficial de la federación el 23 de Abril de 2003.  
[http://www.sma.df.gob.mx/padla/index.php?option=com\\_content&view=article&id=208:nom-002-semarnat-1996&catid=54:normas-oficiales-mexicanas&Itemid=88](http://www.sma.df.gob.mx/padla/index.php?option=com_content&view=article&id=208:nom-002-semarnat-1996&catid=54:normas-oficiales-mexicanas&Itemid=88)
4. Guía de utilización: "Productos de acero con recubrimiento metálico", Editorial Arcelor, Luxemburgo 2006.  
[http://www.arcelormittal.com/fce/repository/fce/Brochures/Metalliccoated\\_user\\_manual\\_ES.pdf](http://www.arcelormittal.com/fce/repository/fce/Brochures/Metalliccoated_user_manual_ES.pdf)
5. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino. Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas <http://www.prtr-es.es/Data/images//MTD-SUPERFICIES-METALICAS.pdf>. (08/06/13)
6. Mantell C. L., "Ingeniería Electroquímica", Editorial Reverté, 4° Edición, España 1962
7. Rodríguez J., Castro L. y del Real J.C., "Procesos Industriales para materiales no metálicos", Editorial visión NET, 2° Edición, España 2006.
8. Coeuret F., "Introducción a la Ingeniería Electroquímica", Editorial Reverté, España 1992.
9. Bockris J. O. M y Reddy A. K. N., "Electroquímica Moderna Volumen 2", Editorial Reverté, España 2003.

10. Vassos B. H. y Ewing G. W., "Electroquímica Analítica", Editorial Limusa, Primera Edición, México 1987.
11. Skoog D. y Leary J., "Análisis Instrumental", Editorial Mc Graw Hill Interamericana de España, 4° Edición 1994.
12. Harris D., "Análisis Químico Cuantitativo", Editorial Reverté, 2ª edición, España 2001.
13. Pérez M. R., Trabajo de tesis, "Preparación, caracterización y utilización de electrodos catalizadores de evolución de oxígeno en una celda de electroflotación", para obtener el grado de maestro en ciencias en química, Instituto Tecnológico de Tijuana, 2008.
14. Alonso B. y Tesillo M., Trabajo de tesis, "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", para obtener el título de ingeniero químico, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
15. Ortega J. A., "Corrosión Industrial Volumen 37 Series Productiva", Editorial Marcombo, España, 1990.
16. Ramos P., Troitiño M., Del amo A., Rosa J., Rodríguez A., Izquierdo J., Galán M., Flores J., Pinacho j., Cabrero V., García G., Fernández J., Lang J., Vázquez A., Gonzales N., Velázquez F., Santos F. y Marón C., "Medio Ambiente, calidad ambiental", Editorial Universidad de Salamanca, España, 2002.
17. Manahan S.E., "Introducción a la Química Ambiental", Editorial Reverté, España, 2007.