



SEP

SES

TecNM

---

---

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

### **“TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE Cr, Ag Y Hg PRESENTES EN RESIDUALES LÍQUIDOS CONTAMINADOS”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

P R E S E N T A:

**ISABEL MONSERRAT GERÓN GARCÍA**  
No. CONTROL: 0702M1113

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**DRA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA**

**CODIRECTOR DE TESIS:**  
**DRA. GABRIELA ROA MORALES**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2021



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 21/enero/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-041/2021

C. ISABEL MONSERRAT GERÓN GARCÍA  
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA  
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL  
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **“TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE Cr, Ag y Hg PRESENTES EN RESIDUALES LÍQUIDOS CONTAMINADOS”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E  
“Ecelencia em Educación tecnológica”

*“Educación, integridad y ciencia”*

JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN



JLGR/IMAB



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149.  
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,  
Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206;  
Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00.  
e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx)





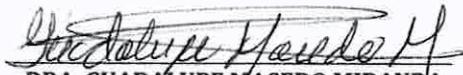
Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 21/Enero/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-038/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA LA REMOCIÓN DE Cr, Ag y Hg PRESENTES EN RESIDUALES LÍQUIDOS CONTAMINADOS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. ISABEL MONSERRAT GERÓN GARCÍA** con número de control **0702M1113** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

  
DRA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA  
DIRECTORA DE TESIS

  
DRA. GABRIELA ROA MORALES  
CODIRECTORA DE TESIS



  
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ  
REVISOR DE TESIS

  
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS  
REVISORA DE TESIS



## RESUMEN

En la presente investigación, se evaluó el tratamiento de residuales líquidos contaminados de los metales plata, cromo y mercurio, dichos residuales representan un problema ambiental grave porque contienen altas concentraciones de metales pesados; considerando que en un laboratorio ambiental se realizan 280 DQO (Demanda Química de Oxígeno), lo que genera un promedio de 8.5 L de los residuales líquidos contaminados, y tomando en cuenta que el único tratamiento actual disponible es el almacenamiento temporal con empresas autorizadas.

Por lo que los residuales reciben un tratamiento electroquímico, en el cual se utilizó una celda electroquímica con dos electrodos de cobre como ánodo y cátodo. La intensidad de corriente óptima fue de 0.7 A, a diferentes tiempos de tratamientos, con una densidad de corriente de 1.6470 A/m<sup>2</sup>. Para la cuantificación de remoción de los metales se utilizó voltamperometría cíclica y voltamperometría diferencial de pulso, se obtuvieron las caracterizaciones y concentraciones de los metales plata y mercurio, respectivamente. Para la voltamperometría cíclica se empleó un electrodo de referencia de Ag/ AgCl y un electrodo de trabajo de pasta de carbono (EPC) en un medio ácido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M obteniendo los picos anódicos del Cr VI, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Posteriormente, se realizó la voltamperometría diferencial de pulso para las muestras resultantes del tratamiento electroquímico. Se obtuvo una eficiencia de remoción para el tratamiento del 100% con respecto a la concentración inicial.

## ABSTRACT

In the present work, the treatment of contaminated liquid wastewater with the heavy metals silver, chromium and mercury was evaluated. These waste products represent a serious environmental problem because they contain high concentrations of heavy metals. Considering that 280 COD (Chemical Oxygen Demand) is carried out in an environmental laboratory, which generates an average of 8.5 L of contaminated liquid wastewater and taking into account that the only current treatment available is temporary storage with authorized companies.

Therefore, the residuals receive an electrochemical treatment, in which an electrochemical cell with two copper electrodes as anode and cathode was used. The optimal current intensity was 0.7A at different treatment times, with a current density of  $1.6470 \text{ A / m}^2$ . For the quantification of metal removal, cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry were used, the characterizations and concentrations of the metals silver and mercury, respectively, were obtained. For cyclic voltammetry, an Ag / AgCl reference electrode and a carbon paste working electrode (EPC) were used in an acidic medium of 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , obtaining the anodic peaks of Cr VI,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . Later, differential pulse voltammetry was performed for the samples resulting from the electrochemical treatment. A removal efficiency for the treatment of 100% was obtained with respect to the initial concentration.

# ÍNDICE

Dictamen de impresión	i
Oficio de autorización de impresión	ii
Agradecimiento	iii
Dedicatoria	iv
Resumen	1
Abstract	2
Índice	3
Índice de figuras	5
Índice de tablas	5
Introducción	7
<b>1. Fundamentos</b>	9
1.1. Contaminación del agua	9
1.2. Toxicidad de los metales cromo, mercurio y plata	9
1.2.1. Cromo	10
1.2.2. Mercurio	11
1.2.3. Plata	12
1.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	13
1.4. Legislación ambiental	14
1.5. Tratamientos convencionales	15
1.6. Alternativas de tratamiento	16
1.6.1. Electrodeposición	19
1.7. Reacciones electroquímicas	21
1.7.1. Potenciales estándar	22
1.7.2. Constante de equilibrio	22
1.7.3. Efecto de la concentración en el voltaje	23
1.8. Ecuación de Nernst	24
1.9. Celdas electrolíticas	24
1.10. Efecto del pH	25
1.11. Efecto de la conductividad	26

1.12. Efecto de la densidad corriente	26
1.13. Voltamperometría en la determinación de metales	27
1.13.1. Voltamperogramas	28
1.14. Instrumentación de voltamperometría	28
1.14.1. Electrodo de trabajo	29
1.14.2. Electrodo de referencia	30
1.14.3. Voltamperometría cíclica	30
1.14.4. Voltamperometría diferencial de pulso	31
2. Método	34
2.1. Tratamiento electroquímico	36
2.1.1. Tratamiento preliminar	36
2.1.2. Toma de muestra	38
2.2. Cuantificación de metales	38
2.2.1. Escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido	39
2.2.2. Caracterización por voltamperometría cíclica y diferencial de pulso	39
3. Resultados y discusión	40
3.1. Recolección de residuos y caracterización	40
3.2. Selección de electrodos	40
3.2.1. Escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido	40
3.3. Tratamiento preliminar	43
3.4. Tratamiento electroquímico	45
3.5. Caracterización por voltamperometría cíclica y diferencial de pulso	47
Conclusiones	58
Recomendaciones	59
Referencias bibliográficas	60

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de LMP en la NOM-001- SEMARNAT-1996.	14
Tabla 2. Concentraciones de LMP de descarga en la NOM-002- SEMARNAT-1996.	14
Tabla 3. Tratamientos electroquímicos	17
Tabla 4. Electrodeposición como tratamiento electroquímico	20
Tabla 5. Determinación de metales por voltamperometría.	32
Tabla 6. Caracterización inicial.	40
Tabla 7. Potenciales de celda y constantes de equilibrio del sistema.	42
Tabla 8. Resultados obtenidos de VDP de adición de estándar utilizando 15 mL de Electrolito soporte.	55
Tabla 9. Concentración del conjunto Ag y Hg a diferentes tiempos de tratamiento	55
Tabla 10. Trabajos de investigación para la remoción de metales usando tratamiento electroquímico.	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del electrodeposición.	19
Figura 2. Diseño de una celda electrolítica.	25
Figura 3. Señales de voltajes contra tiempo utilizadas (Skoog, 2015).	28
Figura 4. Celda electroquímica empleada para realizar voltamperometrías.	29
Figura 5. Señal de excitación voltamperométrica cíclica (Skoog, 2015).	30
Figura 6. Voltamperograma para una voltamperometría diferencial de pulso (Skoog, 2015).	32
Figura 7. Diagrama general de experimentación.	34
Figura 8. Esquema de los pasos del tratamiento electroquímico.	35
Figura 9. Inicio de tratamiento electroquímico.	37

Figura 10. Celda electroquímica de tratamiento.	38
Figura 11. Celda electrolítica rectangular.	43
Figura 12. Cambios en la coloración del residual tratado a diferentes tiempos del proceso electroquímico.	44
Figura 13. Tratamiento electroquímico al inicio. Condiciones: Volumen de 500 mL de residuales líquidos de DQO, agitación de 500 rpm, electrodos Cu-Cu	45
Figura 14. Tratamiento electroquímico al final. Condiciones: Volumen de 500 mL de residuales líquidos de DQO, agitación= 500 rpm, electrodos Cu-Cu.	46
Figura 15. Celda de caracterización para realizar los voltamperogramas.	47
Figura 16. Voltamperometría cíclica para el sistema 0.01 M HgCl <sub>2</sub> en un medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0.5 M con un programa de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> .	49
Figura 17. Voltamperometría cíclica para el sistema 0,01 M AgNO <sub>3</sub> en un medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0.5 M con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de 100 mVs <sup>-1</sup> .	50
Figura 18. Voltamperometría cíclica para el sistema 0.01 M CuSO <sub>4</sub> en un medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0.5 M con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de 100 mVs <sup>-1</sup> .	51
Figura 19. Voltamperometría diferencial de pulso para el sistema muestras de residuos líquidos contaminados después del tratamiento en un medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0.5 M con un programa de exploración sucesivo en el rango de -1.1 a -0.6 V a una velocidad de exploración de 10 mVs <sup>-1</sup> .	52
Figura 20. Voltamperometría diferencial de pulso para el sistema muestras de residuos líquidos contaminados con adición estándar de AgHg con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de 100 mVs <sup>-1</sup>	54
Figura 21. Voltamperometría diferencial de pulso con la técnica de adición estándar.	54

## INTRODUCCIÓN

La demanda a nivel mundial de agua se ha estimado en alrededor de 4,600 km<sup>3</sup>/año y se prevé que aumente entre un 20% y un 30% (de 5,500 a 6,000 km<sup>3</sup> /año) para 2050 (ONU, 2018). Sin embargo, el crecimiento industrial y los cambios en los procesos de fabricación han dado lugar a una mayor cantidad de volúmenes de aguas residuales. Muchos de los procesos tradicionales y novedosos se han modificado para eliminar la diversidad de compuestos químicos y metales contaminantes.

Los principales problemas encontrados en las descargas de aguas residuales industriales son temperaturas extremas, cantidades excesivas de aceite y grasas; constituyentes ácidos o alcalinos; sólidos suspendidos; contenidos inorgánicos u orgánicos y metales pesados (Yavuz y Ogütveren, 2017). Los metales más comunes que la industria genera dentro de sus procesos son: cromo, níquel, cobre, zinc, mercurio, cadmio, manganeso. Algunos de estos metales pesados son perjudiciales para la salud, aún a concentraciones mínimas (Al-Shannag *et al.*, 2015). Los metales pesados como Cd, Cr, Hg, entre otros no se degradan con los tratamientos convencionales, solo cambian de forma química las cuales pueden ser más tóxicas. Son bioacumulables y biomagnificables. Existen tratamientos de remoción de metales pesados como la precipitación química, electrodiálisis, adsorción, sin embargo, algunos de ellos solo son eficientes a bajas concentraciones de las especies metálicas, además, pueden ser costosos, por lo que es necesario realizar investigaciones sobre alternativas eficientes.

Debido a lo anterior, el objetivo general de la presente investigación fue evaluar el proceso electroquímico para la remoción de Cr (VI), Ag<sup>+</sup> y Hg<sup>2+</sup> presente en residuales líquidos peligrosos como un proceso alternativo de tratamiento. Los objetivos específicos fueron: establecer el efecto del pH y de la conductividad inicial en el proceso electroquímico; determinar la densidad de corriente óptima del proceso; establecer la influencia de la concentración de las especies metálicas en la eficiencia del tratamiento; determinar el tiempo óptimo del proceso y finalmente,

establecer la viabilidad del tratamiento a mayor escala. La hipótesis planteada fue: mediante el tratamiento electrolítico, se disminuirá la concentración de Cr, Ag, y Hg presente en residuales líquidos contaminados.

El alcance de la investigación radica en el establecimiento de un tratamiento alternativo de residuos líquidos contaminados con los metales Cr, Ag y Hg, considerándose de acuerdo la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece el proceso de caracterización, identificación, clasificación y listado de los residuos peligrosos, indica la característica CRETIB (Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable, Biológico-infeccioso) para la clasificación del residuo. Uno de los residuos peligrosos que se generan en el laboratorio es la demanda química de oxígeno (DQO).

En el resumen del presente trabajo se presenta una panorámica general del desarrollo de esta investigación. En la introducción se aborda la problemática de los residuos líquidos peligrosos, así como los objetivos de la investigación. En el apartado uno, se presentan los fundamentos teóricos en los cuales se basó el proyecto, incluyendo la legislación ambiental actual, conceptos de electrodeposición, voltamperometría y su instrumentación. En el apartado dos se describen las etapas experimentales, los métodos analíticos e instrumentales utilizados para el desarrollo de las actividades de los diferentes experimentos realizados. En el apartado tres se muestran los principales resultados y la discusión de estos, así como las voltamperometrías cíclicas para explicar el cambio de estado químico de los metales presentes en los residuales líquidos contaminados. Posteriormente se establecen las conclusiones de la presente investigación, basándose en los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las referencias citadas durante toda la investigación.

# **1. Fundamentos**

## **1.1. Contaminación del agua.**

Los contaminantes del agua se clasifican como microbiológicos (microorganismos de origen fecal), orgánicos (proteínas de residuos alimenticios, grasas y aceites) e inorgánicos (metales pesados como plomo, cromo, mercurio). Los metales pesados en general tienen una densidad superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  y pesos atómicos entre 63.5 y 200.6. La contaminación del agua por emisión de metales pesados en el ecosistema ha sido motivo de preocupación en todo el mundo.

Las principales fuentes de emisión de metales pesados en las aguas residuales son las industrias químicas que manejan procesos tales como instalaciones de metalizado, fabricación de baterías, fertilizantes, minería, papel y pesticidas, metalúrgica, minería, combustibles fósiles, curtiembres y producción de diferentes. La rápida industrialización durante los últimos años ha contribuido enormemente a la pesada liberación de metales en el medio ambiente (Srivastava y Majumder, 2007).

## **1.2. Toxicidad de los metales cromo, mercurio y plata**

Los metales pesados en general tienen una densidad superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  y pesos atómicos entre 63.5 u y 200.6 u . La contaminación del agua por emisión de metales pesados en el ecosistema ha sido motivo de preocupación en todo el mundo. Las principales fuentes de emisión de metales pesados en las aguas residuales son las industrias químicas que manejan procesos tales como instalaciones de metalizado, fabricación de baterías, fertilizantes, minería, papel y pesticidas, metalúrgica, minería, combustibles fósiles, curtiembres y producción de diferentes. La rápida industrialización durante los últimos años ha contribuido enormemente a la pesada liberación de metales en el medio ambiente (Srivastava y Majumder, 2007). Las plantas presentan cierta tolerancia a los metales pesados, por lo que tienden a acumularlos. A su vez, los consumidores primarios ingieren estas plantas y

determinados metales tiende a almacenarse principalmente en los huesos de estos organismos.

### 1.2.1. Cromo

El cromo es un metal que se encuentra en depósitos naturales como minerales que contienen otros elementos como la cromita férrica ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), la crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ), y el cromo ocre ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). El cromo es considerado uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre y se estima que es el sexto metal de transición más abundante. También es conocido por ser un metal altamente tóxico en el agua potable. El cromo naturalmente encontrado tiene diferentes estados de oxidación que van desde +2, +3 y +6, siendo la forma trivalente Cr (III) y hexavalente Cr (VI) las más estables en la naturaleza (Ihsanullah *et al.*, 2016).

El Cr (III) es mucho menos tóxico que el Cr (VI) y es un elemento esencial en el cuerpo humano. Por el contrario, el Cr (VI) es extremadamente tóxico y se encuentra en diversas aguas industriales; éste puede causar severos daños tales como diarrea, vómitos, congestiones pulmonares, y problemas en el hígado y el riñón, además de que es soluble en todas las soluciones con diferentes valores de pH lo que aumenta su peligrosidad. El cromo metálico se utiliza en las industrias textiles, galvanizado, curtido de cuero, acabado de metales y preparación de cromado. Por lo tanto, es una fuente potencial para la contaminación del agua potable en la descarga de aguas residuales industriales. El Cr (VI) está presente principalmente en forma como iones de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) y cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) dependiendo del pH (Ihsanullah *et al.*, 2016).

El Cr (VI), como ya se mencionó anteriormente, es un oxidante con alta solubilidad y movilidad en los suelos y los acuíferos, además de ser considerado muy tóxico para los humanos y los ecosistemas (Yaging *et al.*, 2007; Lacma, 2007).

### 1.2.2. Mercurio

Algunos datos y cifras sobre el mercurio (OMS, 2013):

- El mercurio es un elemento que está presente de forma natural en el aire, el agua y los suelos.
- La exposición al mercurio, incluso en pequeñas cantidades, puede causar graves problemas de salud y es peligroso para el desarrollo intrauterino y en las primeras etapas de vida.
- El mercurio puede ser tóxico para los sistemas nervioso e inmunitario, el aparato digestivo, la piel y los pulmones riñones y ojos.
- Para la OMS, el mercurio es uno de los diez productos o grupos de productos químicos que plantean especiales problemas de salud pública.
- La principal vía de exposición humana es el consumo de pescado y marisco contaminados con metilmercurio, compuesto orgánico presente en esos alimentos.

El mercurio puede cambiar entre diferentes estados y especies en su ciclo, pero su forma más simple es el mercurio elemental, que a su vez es el causante de mayor daño a los humanos y al medio ambiente. Después de la liberación de mercurio en depósitos minerales o combustibles fósiles, los posibles sitios de su acumulación son los sedimentos del fondo de los cuerpos de agua y los suelos superficiales. Este puede ser altamente móvil, pasando de la superficie de la tierra y la atmósfera. Aunque la mayor parte del mercurio ocurre en la forma inorgánica, el metilmercurio es el más tóxico y bioacumulable (Ihsanullah *et al.*, 2016).

Los cambios en especiación del mercurio inorgánico a metil mercurio es el primer paso de la biocumulacion en el ecosistema acuático. Como resultado de la biomagnificación de la cadena alimentaria, los niveles más altos se encuentran en los tejidos de especies depredadoras como la trucha de agua dulce, perca, lobina y el atún marino, el pez espada y el tiburón. El factor de bioconcentración, es decir, la relación entre la concentración de metilmercurio en el tejido de los peces y la del

agua, suele estar entre 10,000 y 100,000. Los niveles de selenio en el agua pueden afectar la disponibilidad de mercurio para su absorción en la biota acuática (World Health Organization, 1990).

Actualmente en México existen cuatro sitios de almacenamiento temporal con empresas autorizadas, las cuales pueden recibir residuos de mercurio, cuentan con una capacidad instalada para el confinamiento de 1,375,836 toneladas de residuos peligrosos, por lo que se estima que tienen el potencial para el confinamiento de residuos de mercurio estabilizado (Yarto, 2013).

### **1.2.3. Plata**

La plata (Ag) es un elemento que está presente naturalmente en la corteza terrestre como plata libre esparcida entre material rocoso, en depósitos minerales y tiene múltiples aplicaciones como tal o en aleaciones, por lo cual las actividades antrópicas constituyen una importante fuente de contaminación medioambiental. En tal sentido son de fundamental importancia, entre otras fuentes, las emisiones provenientes de fundiciones, la actividad minera, la quema de combustibles fósiles, la manufactura del cemento, del tratamiento de aguas residuales y de la fabricación y descarte de artículos que provienen de la industria fotográfica y de componentes eléctricos (Quiroga, 2015).

Debido a las propiedades de la plata, que son: gran estabilidad química, mejor conductor eléctrico y térmico en comparación con todos los metales, gran capacidad de resonancia acústica, capacidad de amortiguar grandes cambios de temperatura, y potencial uso como bactericida de amplio espectro, se les han dado muchos usos como pueden ser; su elevada resonancia acústica permite a la plata utilizarse en instrumentos musicales, los óxidos de plata toman parte en reacciones de óxido-reducción y almacenan energía en baterías, utilizado en sensores de radiofrecuencia para monitorear actividad metabólica en el ser humano, recubrimiento de plata crea superficies estériles como en este catéter (Morones, 2010).

### 1.3. Demanda química de oxígeno (DQO)

Para evaluar el grado de contaminación del agua por compuestos orgánicos se utilizan las determinaciones de carbono orgánico total (COT), demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO). La DQO, que se define como la cantidad de equivalentes de oxígeno consumidos en la oxidación de compuestos orgánicos por oxidantes fuertes (como dicromato, permanganato, etc.), representa la carga total de contaminantes de la mayoría de las descargas de aguas residuales (Domini, 2009; NMX-AA-030/1-SCFI-2012).

La materia orgánica en condiciones naturales puede ser biodegradada lentamente (oxidada) a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  mediante un proceso lento que puede tardar, desde unos pocos días hasta unos millones de años, dependiendo de las características de la materia orgánica presente y de las condiciones ambientales. En las pruebas de la técnica de la DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados (Carbajal, 2015).

El método empleado tradicionalmente para obtener el valor de la DQO es el denominado *Método Estandarizado*, en el cual el agente oxidante es el dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), es utilizado el sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) como catalizador para la oxidación de los compuestos alifáticos lineales, como en el medio se pueden encontrar sustancias inorgánicas susceptibles de oxidación las cuales provocan interferencias, se adiciona sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) como inhibidor de haluros sulfuros, sulfitos, etc., todo esto se lleva a cabo bajo condiciones ácidas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Carbajal, 2015).

La DQO es una prueba ampliamente usada en estos laboratorios de investigación, pese a ser un ensayo útil, genera un residuo líquido considerado como peligroso debido a su bajo pH y altas concentraciones de plata (Ag), mercurio (Hg) y cromo (Cr). Las altas concentraciones de Hg y Cr (VI) le confieren a este residuo características tóxicas y cancerígenas (Mañunga *et al.*, 2010).

## 1.4. Legislación ambiental

Dentro de la legislación ambiental mexicana se establecen los límites permisibles de los contaminantes, como los metales pesados. La NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales indica que las concentraciones de descarga son las siguientes:

Tabla 1. Concentraciones de LMP en la NOM-001- SEMARNAT-1996.

<b>Metal (mg/L)</b>	<b>Río</b>	<b>Embalse natural o artificial</b>	<b>Aguas costeras</b>
Cromo	0.5	1	1.5
Mercurio	0.002	0.005	0.005

La NOM-002-SEMARNAT-1996 indica que las concentraciones que deben tener los contaminantes para ser descargados son los siguientes:

Tabla 2. Concentraciones de LMP de descarga en la NOM-002-SEMARNAT-1996.

<b>Metal (mg/L)</b>	<b>Promedio mensual</b>	<b>Promedio diario</b>	<b>Instantáneo</b>
Cromo	0.5	0.75	1
Mercurio	0.01	0.015	0.02

La NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece el proceso de caracterización, identificación, clasificación y listado de los residuos peligrosos, indica la característica CRETIB (Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico, Inflamable, Biológico-infeccioso) para la clasificación del residuo, para de este modo realizar la disposición adecuada.

Esta NOM, establece que los contaminantes Ag, Cr y Hg son tóxicos, los dos últimos además son corrosivos. Adicionalmente, de acuerdo al pH, estos residuos se pueden clasificar como corrosivos.

## **1.5. Tratamientos convencionales**

Existen tecnologías para la remoción de metales pesados usadas en el tratamiento de aguas, algunas de las cuales son las que a continuación se describen (Roque Martínez J. 2015).

### ***Precipitación química***

El proceso de precipitación química consiste en la adición de una especie que reaccione con los iones de los metales pesados, dando lugar a un producto insoluble. El precipitado puede separarse del agua por sedimentación o filtración, mientras que el agua puede decantarse para ser descargada o reutilizada. En los procesos convencionales de precipitación química se busca la formación de un hidróxido o un sulfuro.

### ***Intercambio iónico***

El intercambio iónico es ampliamente utilizado en remoción de metales pesados debido a su capacidad de tratamiento, su alta eficiencia y la rapidez de sus reacciones. La eficiencia de este proceso puede ser afectada por variables como pH, temperatura, concentración inicial del metal, tiempo de contacto y carga iónica. Las resinas de intercambio requieren de un proceso de regeneración.

### ***Adsorción***

La adsorción es el proceso por el cual algunas sustancias que se encuentran en solución (sorbatos) se acumulan sobre una interface adecuada (sorbente), con la capacidad de regenerar el material adsorbente en la mayoría de los casos. Ejemplos de materiales sorbentes son el carbón activado, materiales naturales como arcillas, sedimentos y residuos de la agricultura o de la industria como adsorbentes alternativos de bajo costo para la remoción de metales. A pesar de la gran variedad de materiales estudiados, las principales desventajas de este tratamiento son la necesidad de un segundo tratamiento para reutilizar el adsorbente, el limitado número de ciclos en que puede regenerarse y la necesidad de un sistema de

disposición final para el material de desecho al final de su vida útil. Algunas de las tecnologías existentes presentan desventajas como el costo, solo son eficientes a bajas concentraciones de las especies metálicas, por lo que es necesario realizar investigaciones sobre alternativas eficientes.

## **Cementación**

Es el proceso por el cual se incorpora carbono en la capa superficial del acero. Con ello se logra una superficie de alta dureza que le proporciona resistencia al desgaste después de un temple, y aumenta el límite de fatiga. Como se realiza en aceros de no más de 0.35% de C, el núcleo conserva su capacidad de absorber energía de impacto.

### **1.6. Alternativas de tratamiento**

#### **Electroquímica ambiental**

La ingeniería electroquímica es una disciplina científica y tecnológica que tiene como objeto de estudio el diseño y la operación de los equipos y procesos en los que se produce interconversión entre energía química y eléctrica (Barrera, 2014). Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación/ reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química (Chang, 2002).

Las principales técnicas electroquímicas son la electrodiálisis, la electrocoagulación, la electrodeposición y la oxidación directa o indirecta, éstas son usadas en industrias como la metalúrgica, fabricación de pilas, tratamiento de aguas residuales y efluentes gaseosos debido a los bajos costos y las ventajas técnicas que presentan estos métodos (Gilpavas, 2008).

La electroquímica ambiental tiene las siguientes ventajas (Barrera, 2014):

- ❖ No se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado. Además, la degradación del agente oxidante no genera ningún tipo de residuos, como sucede en otras tecnologías de remediación.
- ❖ Los procesos electroquímicos se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente.
- ❖ El equipo que se requiere para el tratamiento es muy fácil de operar, en comparación con el que se utiliza en otras técnicas de remediación como, por ejemplo, la ozonización.

### Tratamiento de agua por métodos electroquímicos

Se han reportado investigaciones sobre tratamiento electroquímico para la remoción de metales. En la [Tabla 3](#), se muestra los reportes de investigaciones realizadas con métodos de electroquímica.

Tabla 3. Tratamientos electroquímicos

Referencia	Título	Tratamiento	Resumen
Martínez <i>et al.</i> , (2004)	Evaluación de desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales de la industria galvanoplastia.	Remoción del Cr (VI) mediante procesos electroquímicos.	Remoción del agua residual sintética con 130 mg/L de Cr(VI) a 47 mg/L en estado estacionario y con agua residual industrial con 273 mg/L de Cr(VI) a 181 mg/L.  Utilizando un reactor electroquímico de 16 L con electrodos rotatorios de acero al carbón a 150 rpm, con

			densidad de corriente máxima de 200 A/m <sup>2</sup> , pH a 7.5 durante 18.8 min.
Morales-Posada, 2010	Sistema de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales galvánicas	Optimización de un prototipo de electrocoagulación para remover los principales metales contaminantes: Cr, Cr (VI) , Ni, Pb y Zn.	Remoción en Cr del 51.65%, Ni del 18.09%, Pb del 50% y Zn del 47.37%. Con un voltaje en 31.8Vdc, conductividad de 19.4 mS/m, entre 0.27 y 2.40A, 48.5 °C y pH de 3.78 en el transcurso del tratamiento. Utilizando placas de hierro como ánodo y cobre como cátodo de 3.725 cm x 9.91 cm de largo y 3 mm de espesor, de 3 cm a 6 cm de distancia para 10 L.
Gil-Solano, 2012.	Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de	Electrodeposición para la remoción de Cr (VI) y Ag (I) presentes en soluciones sintéticas y muestras aproximadas de	Eficiencia de remociones entre 40 y 95%, con volumen de 2 L, con electrodos de cobre como cátodo y Zn como ánodo, y un área total 100 cm <sup>2</sup> . Soluciones sintéticas de dicromato de potasio y

	docencia de la universidad del cauca.	residuos líquidos peligrosos	nitrate de plata en agua destilada a concentraciones máximas y mínimas de 150 y 50 mg/L, respectivamente.
--	---------------------------------------	------------------------------	---

### 1.6.1. Electrodeposición

El proceso de reducción en el que la especie reducida se deposita como metal sobre la superficie catódica de una celda electroquímica (Figura 1) se denomina electrodeposición (Barrera, 2014). Únicamente una fracción del analito se deposita durante el paso de electrodeposición. Por lo tanto, los resultados cuantitativos dependen no solo de controlar el potencial de electrodo, sino también de factores como el tamaño del electrodo, el tiempo de depósito y la velocidad de agitación tanto para la muestra como para las disoluciones estándar que se utilizan para la calibración (Skoog, 2015).

Su principal aplicación en el tratamiento de efluentes industriales es la recuperación de metales. En estos procesos no es necesario añadir reactivos al agua residual, con lo que el agua tratada frecuentemente se vuelve a reciclar en el proceso. Además, los costos operativos son bajos, la producción de lodos residuales es mínima y es posible conseguir la deposición selectiva de un metal mediante el control de las condiciones operativas (Barrera, 2014).

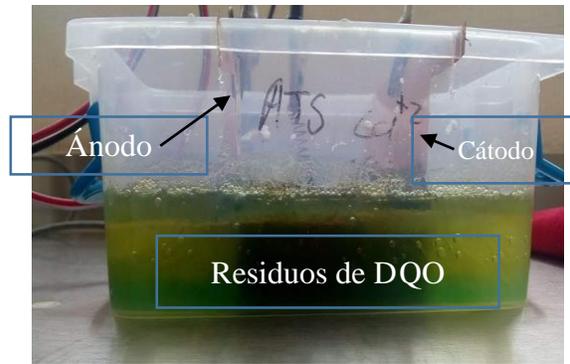


Figura 1. Esquema de electrodeposición.

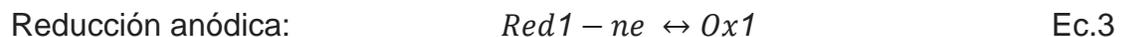
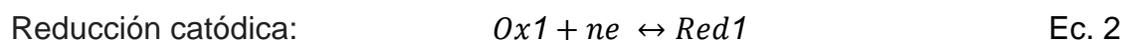
Un proceso de electrodeposición se basa en una reacción electroquímica denominada electrolisis que consiste en la descomposición de sustancias químicas en solución, conductoras de la corriente eléctrica, esta descomposición se lleva a cabo mediante reacciones de óxido reducción. Cuando a una disolución de una especie oxidante, se le adiciona un reductor, se produce una reacción química redox, Ec. 1 (Gil, 2012):



Ejemplo de una reacción química redox, es la oxidación de los iones de hierro (II) por parte de los iones cerio (IV):



Si en lugar de adicionar un reductor, en la disolución se introduce un conductor y éste cede electrones a la disolución, tiene lugar una reacción electroquímica, donde el cátodo es el electrodo que cede electrones a la disolución produciendo la reducción de la especie electroquímica y el ánodo es el electrodo que toma electrones originando la oxidación anódica, Ecuaciones 2 y 3 (Gil, 2012):



Al conductor se le denomina electrodo y al recipiente que contiene la disolución, celda electroquímica.

En la Tabla 4, se muestran diferentes trabajos con el uso de electrodeposición como tratamiento electroquímico para la recuperación de metales.

Tabla 4. Electrodeposición como tratamiento electroquímico

Referencia	Título	Tratamiento	Resumen
Palafox y Gamiño, 2016.	Recuperación de plata de radiografías dentales	Recuperación de plata de residuos de radiografías dentales usando electrodeposición como tratamiento.	Utilizando electrodeposición y tiourea como agente lixiviante, en la cual se obtuvieron 469.2 mg/L de plata, a partir de una solución de tiourea 0.2 mol/L con un pH=1. Se reportó que en un tiempo de 40 min se obtiene la mayor cantidad de plata. La eficiencia de recuperación fue de 69.84%.
Gil Solano, , 2012.	Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos	Electrodeposición para la remoción de Cr (VI) y Ag (I) presentes en soluciones sintéticas y muestras aproximadas de	Para la remoción de Cr (VI) se obtuvo una eficiencia del 95% de remoción y para Ag (I) un 34%.

	generados en los laboratorios de docencia de la universidad del cauca.	residuos líquidos peligrosos.	
--	--	-------------------------------	--

## 1.7. Reacciones electroquímicas

Las reacciones electroquímicas son las de oxidación-reducción conocidas como redox, las cuales se basan en transferencia de electrones entre un conjunto de especies químicas, en las cuales se presentará una especie oxidante y una reductora, que a su vez alcanzarán una forma reducida y una forma oxidada respectivamente (Hurley y Masterton, 1997).

Poseen las siguientes características (García, 2011):

- ❖ **Son reacciones en sistemas heterogéneos:** ocurren en una interface conductor sólido – disolución, donde ésta puede tener naturaleza acuosa o no, puede ser una membrana.
- ❖ **Están fuera del equilibrio:** dependen del tiempo ya que las concentraciones de las especies que participan cambian con éste en las cercanías de la interfase.
- ❖ **Son unidireccionales:** el intercambio de electrones va de una especie hacia la otra, por medio de conductores, y fluye del ánodo donde una especie cede electrones, y se oxida por consecuencia, al cátodo donde otra especie los recibe, y por tanto se reduce.

### 1.7.1. Potenciales estándar

Cualquier reacción redox se puede dividir en dos medias reacciones, una oxidación y una reducción. Es posible asociar potenciales estándar  $E_{ox}^0$  (potencial estándar de oxidación)  $E_{red}^0$  (potencial estándar de reducción) con la media reacción de oxidación y reducción. El potencial estándar para la reacción general  $E^0$ , es la suma de estas dos cantidades (Hurley y Masterton, 1997):

Ec. 4

$$E^0 = E_{red}^0 + E_{ox}^0$$

Los potenciales estándar de media celda se obtienen normalmente de una lista de potenciales estándar (Skoog, 2015). Los potenciales enumerados son los potenciales estándar para semirreacciones de reducción, es decir:

Ec. 5

$$\text{Potencial estándar} = E_{red}^0$$

### 1.7.2. Constante de equilibrio

Las reacciones redox, como todas las reacciones, eventualmente alcanzan un estado de equilibrio. Es posible calcular la constante de equilibrio para una reacción redox a partir del voltaje estándar. Para ello, se comienza con la relación obtenida (Hurley y Masterton, 1997).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$\Delta G^\circ$ : Cambio de energía libre estándar para la reacción [J/K·mol].

T: Temperatura [K]

R: Constante de los gases expresada en términos de energía [8,314 J/K·mol].

Sabiendo que  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ,

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{Ec. 7}$$

La relación  $\frac{RT}{F}$  evaluada a 25 °C, que es la temperatura a la cual los potenciales estándar son evaluados:

$$\frac{R}{T} = \frac{8.31 \frac{J}{mol \cdot K} \times 298 K}{\frac{9.648 \times 10^4 J}{mol \cdot V}} = 0.0257V \quad \text{Ec. 8}$$

Por lo tanto, a 25 °C

$$E^\circ = \frac{(0.0257 V)}{n} \ln K \quad \text{Ec. 9}$$

### 1.7.3. Efecto de la concentración en el voltaje de la celda

Cuando la concentración de un reactivo o productos cambia, los voltajes también cambian. Cualitativamente, la dirección en la que cambian los voltajes se predice fácilmente ya que el voltaje de la celda está directamente relacionado con la espontaneidad de la reacción (Hurley y Masterton, 1997).

- a) El voltaje aumentará si se aumenta la concentración de reactivo o bien si se reduce la del producto.
- b) El voltaje disminuirá si la concentración del reactivo disminuye o bien, si la de los productos aumenta.

### 1.8. Ecuación de Nernts

Para obtener una relación cuantitativa entre la tensión de la celda y la concentración, es conveniente considerar con la expresión general de la energía libre:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

Q: es el cociente de reacción en el que aparecen los productos en el numerador, los reactivos en el denominador. Pero  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  y  $\Delta G = -nFE$ ,

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad \text{Ec. 11}$$

Resolviendo para un voltaje de celda E,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Ec. 12}$$

Sabiendo que, a 25 °C, la cantidad RT/F es 0.0257 V,

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

E: Voltaje de la celda

E°: Voltaje estándar

n: número de moles de los electrones intercambiados en la reacción

Q: es la cantidad de reacción

## 1.9. Celdas electrolíticas

Una celda electroquímica consiste en dos conductores llamados **electrodos**, cada uno de los cuales está sumergido en una disolución de electrolito (Skoog *et al.*, 2015). El material y el modo de conexión de los electrodos juegan un papel importante en el análisis de costes del proceso de electrodeposición. Según estudios previos indican que el arreglo de los electrodos monopolares en paralelo (MP-P), divide la corriente entre todos los electrodos, además la conexión en paralelo necesita una menor diferencia de potencial en comparación con las conexiones en serie (MP-S) (Khandegar y Saroha, 2013).

En una celda electrolítica, se produce una reacción redox no espontánea y se necesita introducir energía eléctrica al sistema (Figura 2). La batería de almacenamiento a la izquierda proporciona una fuente de corriente eléctrica directa. Desde las terminales de la batería, dos cables conducen a la celda electrolítica. Consiste en que los dos electrodos se sumergen en una solución que contiene iones.

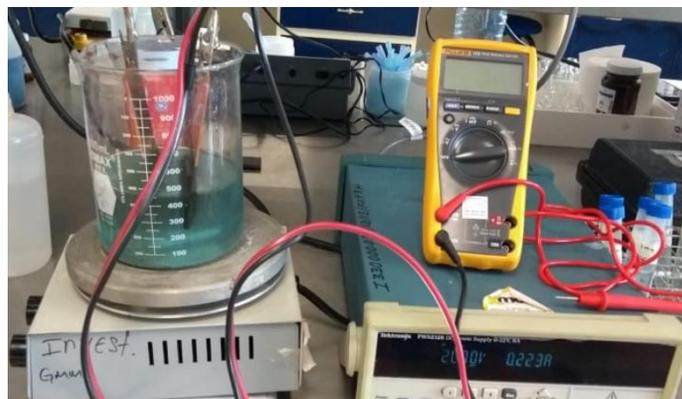


Figura 2. Diseño de una celda electrolítica.

La batería actúa como una bomba de electrones, empujando los electrones en el cátodo y retirándolos del ánodo. Para mantener la neutralidad eléctrica, algún proceso dentro de la celda debe consumir electrones en el cátodo y liberarlos en ánodo (proceso de reducción) cuando se lleva a cabo en una celda electrolítica, se llama electrólisis. En el cátodo, un ion o molécula sufre una reducción al aceptar electrones. En el ánodo, los electrones son producidos por la oxidación de un ion o molécula (Hurley y Masterton, 1997).

### 1.10. Efecto del pH

El pH de la solución es un importante parámetro operacional en electrodeposición. La máxima eficiencia de eliminación de contaminantes es obtenida a una solución óptima de pH para un contaminante particular. La precipitación de un contaminante comienza a un pH particular. La concentración del contaminante disminuye ya sea aumentando o disminuyendo el pH de la solución a partir del pH óptimo (Khandegar

y Saroha, 2013). El pH inicial de la solución es una variable importante por lo que determina la formación de especies iónicas durante el proceso y evita la adición de sustancias químicas durante el proceso, lo que reduce costos en la operación. Debido a que el pH natural dio buenos resultados en ensayos previos y además, coincidía con el reportado en la literatura, los ensayos fueron realizados sin cambios en el pH inicial de la muestra (Givalpas, 2008).

### **1.11. Efecto de la conductividad**

La conductividad de la solución es un parámetro muy importante en el proceso de electrodeposición que influye en la eficiencia de eliminación del contaminante y los costos operativos están directamente relacionados con la conductividad de la solución. La solución debe tener alguna conductividad mínima para que el flujo de la corriente eléctrica exista. Las aguas residuales se ajustan mediante la adición de una cantidad suficiente de sales tales como cloruro de sodio o sulfato de sodio. Hay un aumento en la densidad de corriente con aumento de la conductividad de la solución a voltaje de celda constante o reducción en el voltaje de celda a constante densidad de corriente. El consumo de energía disminuye con la solución de alta conductividad (Givalpas, 2008). Existen varios factores que incrementan la conductividad como son: la concentración del metal en el electrolito y la temperatura (Gil,2012).

### **1.12. Efecto de la densidad de corriente**

La diferencia de potencial sobre los electrodos del baño, o voltaje, expresado en voltios, es importante para que se produzcan en el electrolito una circulación de corriente, expresada en Amperes (A) y con la superficie de la pieza a electrodeponer se sabrá qué valor de corriente deberá aplicarse en función del baño electrolítico del que se trate. La densidad de corriente varía para cada proceso, pero por lo general, cuando es mayor la densidad de corriente, mayor será el riesgo de obtener quemado el borde de las piezas y las partes salientes. Para obtener

depósitos uniformes, es necesario que la densidad de corriente utilizada sea constante. Al aumentar la densidad de corriente hasta cierto límite se aumenta la velocidad de electrodeposición, sin embargo, cuando la densidad de corriente excede el valor límite de trabajo (densidad crítica) se presenta una marcada tendencia de depósitos rugosos, frágiles y mal adheridos (Gil,2012).

Para determinar la intensidad de corriente se utiliza la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\dot{A}}{A} \quad \text{Ec. 14}$$

Una forma de analizar la eficiencia de los procesos es utilizando técnicas espectrofotométricas, tal como absorción atómica y una alternativa son las técnicas electro analíticas como la voltamperometría.

### **1.13. Voltamperometría en la determinación de metales**

Es un conjunto de técnicas instrumentales basadas en la relación que existe entre corriente y voltaje durante un proceso electroquímico (Harris, 2007). También referido al reconocimiento de la información del analito al medir la corriente en una celda electroquímica en función del potencial aplicado (Skoog *et al.*, 2015). En voltamperometría, se imprime una señal de excitación de potencial variable a un electrodo de trabajo de una celda electroquímica. Esta señal de excitación produce una respuesta de corriente característica, la cual es la magnitud que se mide. Las formas de las ondas de las cuatro señales de excitación más utilizadas en voltamperometría se muestran en la siguiente Figura 3 (Skoog, 2015).

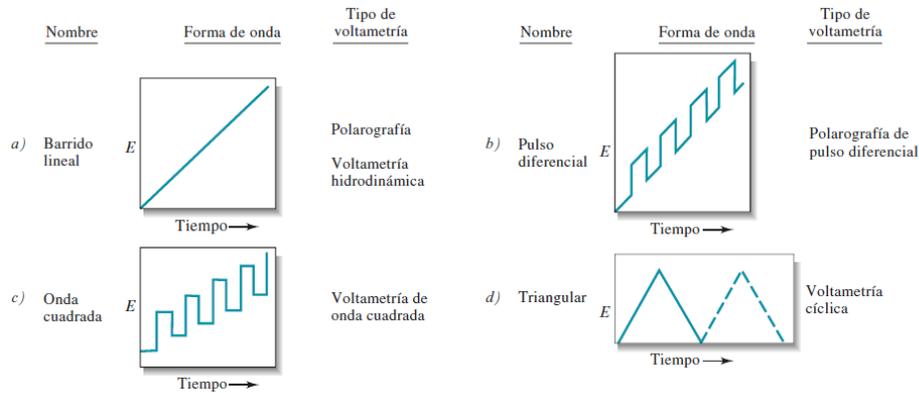


Figura 3. Señales de voltajes contra tiempo utilizadas (Skoog, 2015).

### 1.13.1. Voltamperogramas

Un voltamperograma es la representación gráfica de la corriente frente al potencial de un electrodo de trabajo (Harris, 2007). Los voltamperogramas se grafican con la corriente positiva en el hemisferio superior y la negativa en el inferior. Por razones básicamente históricas, el eje del potencial se acomoda de tal manera que los potenciales se hacen menos positivos (más negativos) de izquierda a derecha (Skoog, 2015).

### 1.14. Instrumentación de voltamperometría

Para realizar los estudios voltamperométricos se utiliza un potencióstato, el cual puede controlar la diferencia de potencial en uno, dos o más electrodos de trabajo, con ayuda de un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. La celda está constituida por tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene al analito y también un exceso de un electrolito no reactivo conocido como **electrolito de soporte**. Uno de los tres electrodos es el **electrodo de trabajo** ( $E_T$ ), cuyo potencial frente a un electrodo de referencia es variado linealmente con el tiempo. Las dimensiones del electrodo de trabajo son pequeñas para incrementar su tendencia a polarizarse. El **electrodo de referencia** ( $E_R$ ) tiene un potencial que permanece

constante a lo largo del experimento. El tercer electrodo es un **contraelectrodo** (CE), el cual generalmente es un alambre de platino enrollado o un depósito de mercurio. La corriente en la celda pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (Skoog, 2015). En la Figura 4, se muestra la instrumentación de voltamperometría donde el número 1 es el electrodo de trabajo, 2 electrodo auxiliar, 3 electrodo de referencia.

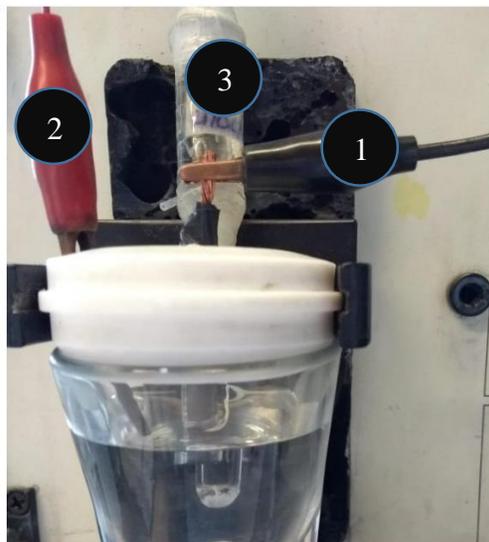


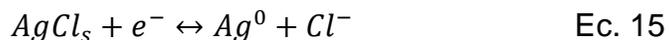
Figura 4. Celda electroquímica empleada para realizar voltamperometrías.

#### 1.14.1. Electrodo de trabajo

Los electrodos de trabajo utilizados en voltamperometría pueden variar en forma y tamaño. A menudo son pequeños discos planos de un conductor que se introducen a presión en una varilla de material inerte. El conductor puede ser un metal noble, como oro o platino; pasta de carbono, fibra de carbono, grafito pirolítico, carbono vitrificado, diamante o nanotubos de carbono; un semiconductor, como el estaño o el óxido de indio; o un metal recubierto de una película de mercurio (Skoog, 2015). Los electrodos de trabajo pueden estar hechos de carbono vidriado, pasta de carbono, oro, cobre, níquel, platino y de otros materiales adecuados (Harris, 2007).

### 1.14.2. Electrodo de referencia

El electrodo de referencia de **plata-cloruro de plata**. El potencial estándar de reducción del par  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  es 0.222 V a 25 °C, se ve en la siguiente reacción:



### 1.14.3. Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría cíclica (vc), la respuesta de corriente de un pequeño electrodo estacionario en una disolución no agitada se excita por medio de una onda triangular de voltaje, como la que se muestra en la Figura 5.

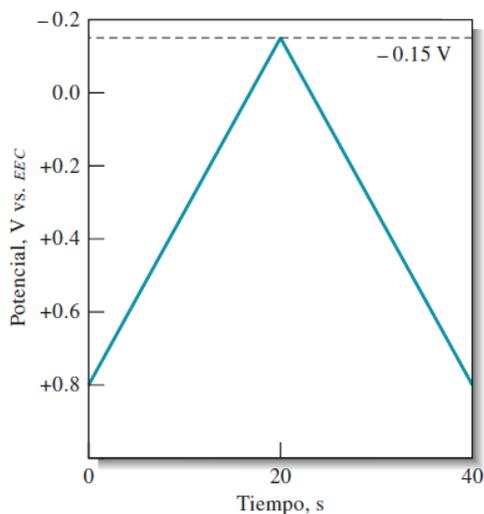


Figura 5. Señal de excitación voltamétrica cíclica (Skoog, 2015).

Algunas variables importantes en el voltamperograma cíclico son el potencial de pico catódico  $E_{pc}$ , el potencial de pico anódico  $E_{pa}$ , la corriente de pico catódica  $i_{pc}$  y la corriente de pico anódica  $i_{pa}$ . Las definiciones y la medición de estos parámetros se observan en la figura 5. Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales en valor absoluto, pero de signo contrario (Skoog, 2015).

Para una reacción de electrodo reversible a 25 °C, se espera que la diferencia de potenciales pico,  $\Delta E_p$ , sea:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \frac{0.059}{n} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

$n$ = número de electrones involucrados en la semireacción.

La irreversibilidad debida a la lenta cinética de transferencia de electrones provoca que  $\Delta E_p$  exceda el valor esperado. Cuando una reacción de transferencia de electrones parece reversible a bajas velocidades de barrido, aumentar la velocidad de barrido podría provocar un aumento en los valores de  $\Delta E_p$ , lo cual es una señal inequívoca de irreversibilidad. Por lo tanto, para detectar cinéticas de transferencia de electrones lentas y obtener constantes de velocidad,  $\Delta E_p$  se mide a diferentes velocidades de barrido. Los picos de corriente en  $vc$  son directamente proporcionales a la concentración del analito (Skoog, 2015). El uso primario de la  $vc$  es como herramienta para estudios fundamentales y de diagnóstico que proporcionan información cualitativa sobre procesos electroquímicos bajo diversas condiciones (Skoog, 2015).

#### **1.14.4. Voltamperometría diferencial de pulso**

La diferencia de corriente por pulso ( $\Delta i$ ) se registra en función del voltaje de excitación que aumenta de manera lineal. Esto da como resultado una curva diferencial, que consiste en un pico (Figura 6) cuya altura es directamente proporcional a la concentración. Para una reacción reversible, el pico de potencial es casi igual al potencial estándar para la semirreacción.

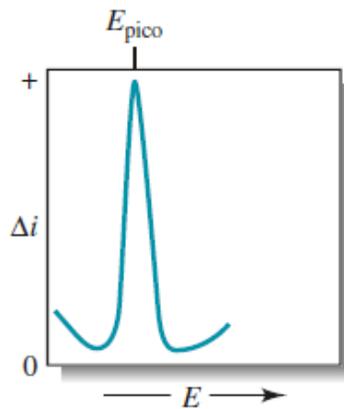


Figura 6. Voltamperograma para una voltamperometría diferencial de pulso (Skoog,2015).

La voltamperotría de pulso diferencial aumenta la sensibilidad de la voltamperotría. Por lo general, la voltamperotría de pulso diferencial produce picos bien definidos a un nivel de concentración que es  $2 \times 10^{-3}$  que para la onda voltamétrica clásica. Esta sensibilidad, se puede atribuir a dos fuentes principalmente; La primera es el incremento de la corriente farádica y la segunda es una disminución en la corriente de carga no farádica (Skoog, 2015).

En la [Tabla 3](#), se muestran diferentes trabajos con el uso de la técnica de voltamperometría para la determinación de metales.

Tabla 5. Determinación de metales por voltamperometría.

Referencia	Título	Resumen
Tafur Salazar, 2016.	Determinación de metales pesados Cd (III), Pb (II) y Hg (II) mediante voltamperometría de redisolución anódica, en aguas residuales mineras (Distrito minero portavelo_Zamura).	Se llevó a cabo la validación de los metales Cd (III), Pb (II) y Hg (II) mediante voltamperometría de redisolución anódica en cuatro niveles de concentración (5, 10, 15 y 20 ppb) utilizando un electrodo de trabajo de

		diamante dopado de Boro (DDB).
Romero <i>et al.</i> , 2019.	Aplicación de voltamperometría de redisolución anódica para la determinación de antimonio.	Se validó un método voltamétrico para determinar la concentración de antimonio en medio acuoso. Se aplicó una voltametría de barrido lineal con potenciales entre $E = -1.2$ V y $E = 0.5$ V a una velocidad de 20 mV/s. Esto se llevó a cabo en solución electrolítica H PO 0.5 M.

## 2. Método

En la Figura 7, se muestra el diagrama general sobre las principales actividades de esta investigación.

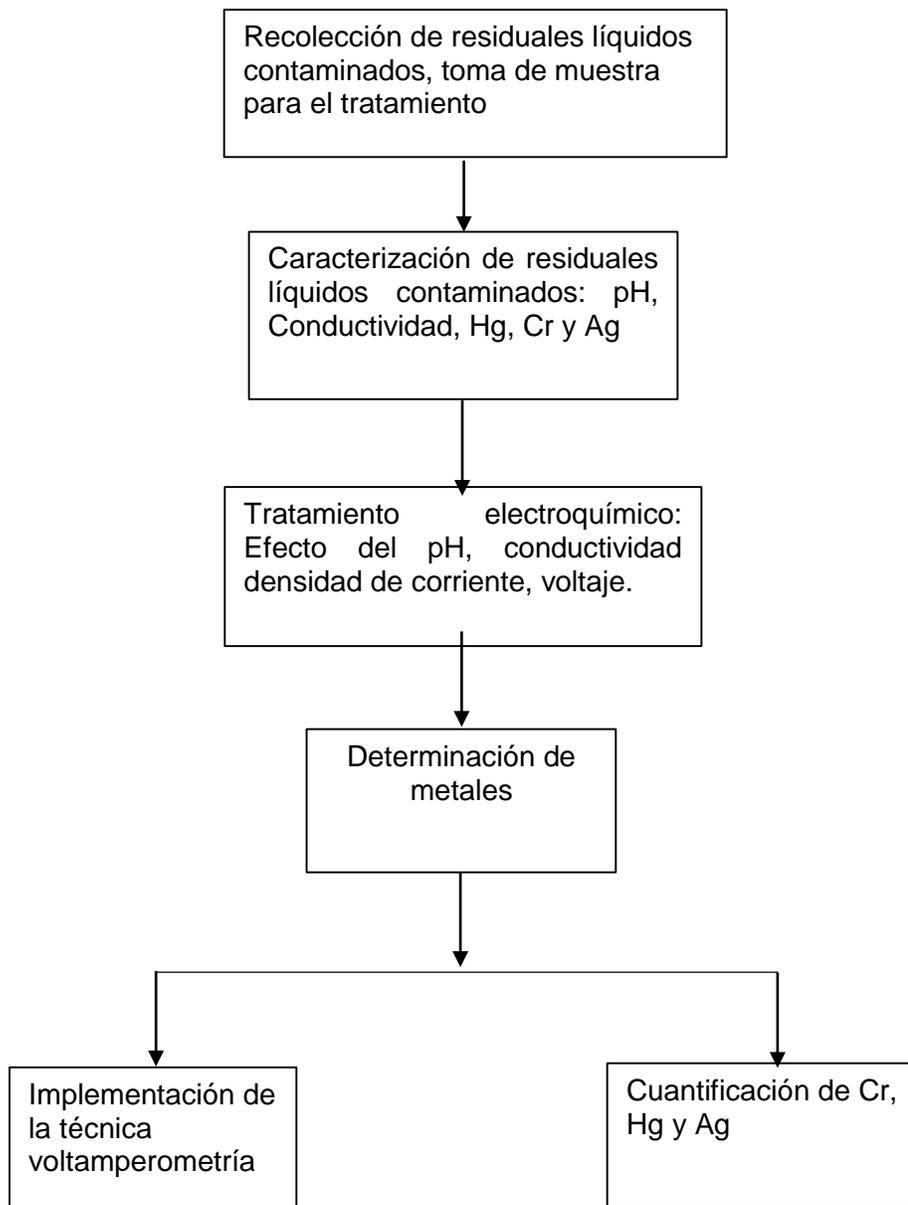


Figura 7. Diagrama general de experimentación.

El método se divide en dos etapas las cuales son:

- 2.1. Tratamiento electroquímico que consta de caracterizar los residuales líquidos contaminados y las modificaciones que se realizaron a la celda electrolítica.
- 2.2. Determinación de metales, en esta etapa se realiza la caracterización y cuantificación de los compuestos químicos presentes en el residual líquido contaminado usando las técnicas de voltamperometría cíclica y diferencial de pulso respectivamente.

En la Figura 8 se muestran los diferentes pasos de las dos etapas del proyecto de investigación:

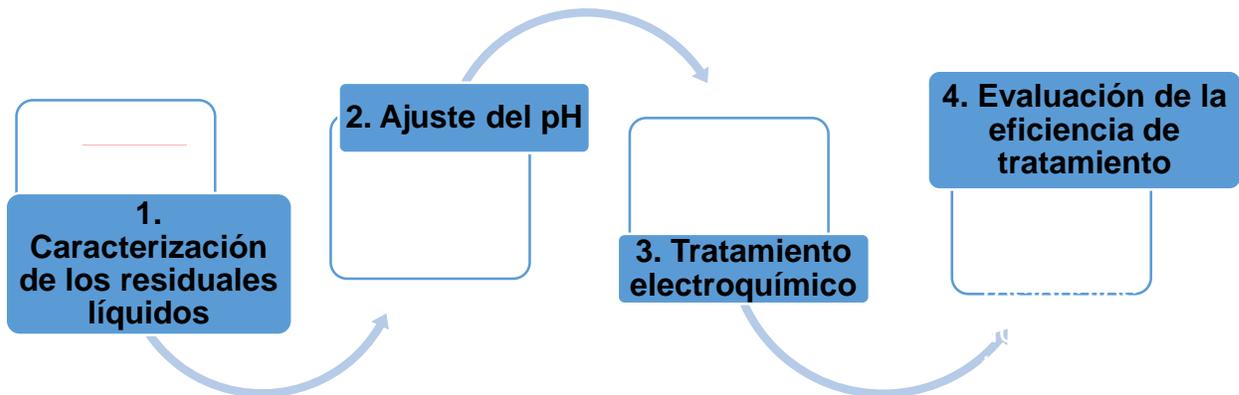


Figura 8. Esquema de los pasos del tratamiento electroquímico.

## **2.1 Tratamiento electroquímico**

### **2.1.1 Tratamiento preliminar**

Se caracterizaron los residuales líquidos a tratar:

#### ***Determinación de pH***

El pH se determinó de acuerdo con la NMX-AA-008-SCFI-2011, utilizando un pH-metro Denver (modelo 250) con electrodo de vidrio. La conductividad de la muestra se realizó de acuerdo con la NMX-AA-093-SCFI-2000, utilizando un pH-metro Denver (modelo 250) con una celda de conductividad.

#### ***Cuantificación de Cr y Ag por Espectrofotometría de Absorción Atómica***

Se cuantificó la concentración inicial de Cr y Ag, mediante análisis por Absorción atómica (método por flama) en un espectrofotómetro Perkin Elmer (modelo 3110), utilizando la longitud de onda de 328.1 nanómetro (nm) para Ag y de 357.9 nm para Cr. Se utilizó una curva de calibración con 5 estándares para cada uno de los elementos metálicos: Para Ag de 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4 mg/L y para Cr de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L.

#### ***Tratamiento Electroquímico Preliminar***

Se realizaron pruebas preliminares en el laboratorio, se colocaron 500 mL de residuales líquidos de DQO, con previo ajuste de pH a 1, utilizando una celda rectangular (Figura 9), cabe mencionar que la forma de esta celda no permitía que todo el residual líquido contaminado estuviera en contacto con los electrodos, por lo que se realizaron modificaciones que se describen a continuación:



Figura 9. Inicio de tratamiento electroquímico.

### ***Modificaciones del tratamiento electroquímico***

De acuerdo con los resultados de tratamiento obtenidos en el tratamiento preeliminar, se realizaron las siguientes modificaciones:

- a) La celda electrolítica de tratamiento se cambió a una forma cilíndrica de vidrio (Figura 10) con un diámetro de 11.5 cm y una altura de 14.5 cm.
- b) Se utilizaron electrodos con un ánodo y un cátodo de cobre de forma rectangular con las medidas 8.5 x 10.5 cm y un espesor de 2 mm, los cuales se colocaron en la celda electrolítica en posición vertical con un área de contacto de 42.5 cm<sup>2</sup> y se conectaron a una fuente de energía externa a una corriente de 20 V y una intensidad de corriente de 0.7 A.

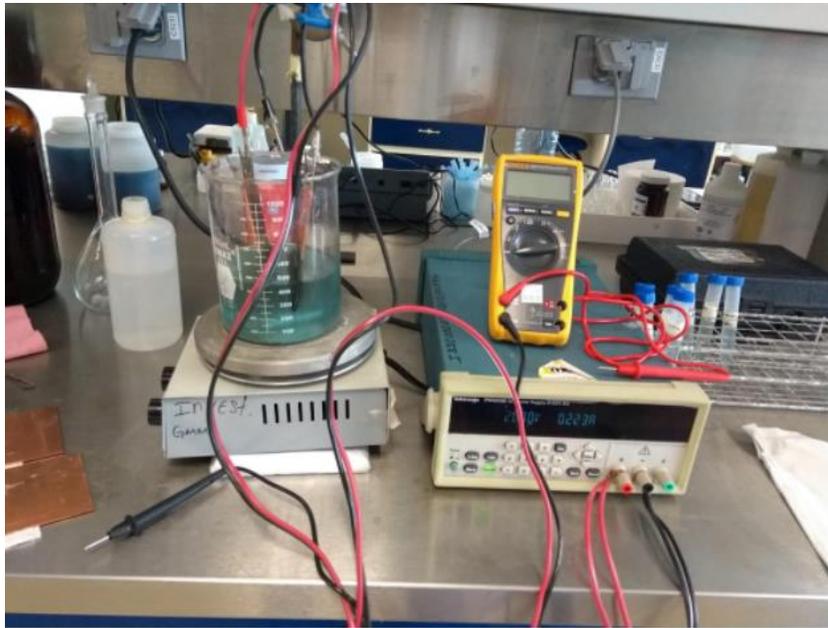


Figura 10. Celda electroquímica de tratamiento.

### 2.1.2. Toma de muestra

El tratamiento se llevó a cabo utilizando un volumen de 500 mL de los residuales líquidos contaminados de DQO, esta solución se colocó en un reactor batch con las características mencionadas en la sección 2.2. Se tomaron muestras de 10 mL, de la solución tratada cada cinco minutos en el intervalo de 0 a 30 min.

## 2.2 Cuantificación de metales

La etapa de la determinación de metales se divide a su vez en dos: caracterización mediante voltamperometría cíclica y la cuantificación por voltamperometría diferencial de pulso; en voltamperometría cíclica se localizaron los picos de oxidación de los diferentes metales basados en un estándar de concentración conocida; en voltamperometría diferencial de pulso usando la técnica de adición de estándar, determinándose el porcentaje de remoción respecto al tiempo de los picos de los metales Ag, Hg y Cu encontrados en el voltamperograma.

### **2.2.1. Escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido**

De acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012 análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, se realizó una escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido los cuales fueron:

- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )
- Sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ )
- Dicromato de potasio ( $K_2CrO_7$ )
- Sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ )

### **2.2.2. Caracterización por voltamperometría cíclica y diferencial de pulso**

Los reactivos y soluciones utilizadas para realizar las caracterizaciones mediante voltamperometría fueron las siguientes:

- Electrolito soporte de  $H_2SO_4$  con una concentración de 0.5 M.
- Se prepararon soluciones 0.01 M de  $Cr^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Hg^{2+}$  a partir de sales metálicas de  $AgNO_3$  (Baker),  $CrCl_3$  (Meyer),  $CuSO_4$  (Baker) y  $HgCl_2$  (Baker).

Se ocupó el equipo potencióstato Basi Epsilon para hacer las lecturas de las dos voltamperometrías.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Recolección de residuos y caracterización

En los laboratorios de análisis de calidad del agua se generan alrededor de 20 L anuales de residuos de DQO, los cuales fueron recolectados y caracterizados de inicial de los residuales líquidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 6. Caracterización inicial.

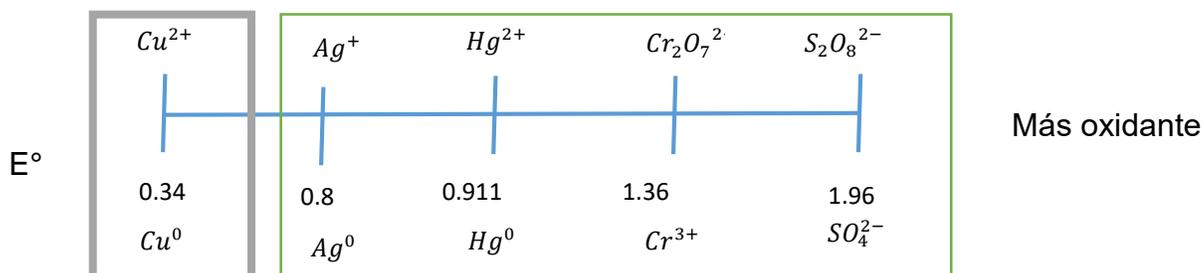
Parámetro	pH	Conductividad (S/m)	Cr (mg/L)	Ag (mg/L)
	1	4058	275.4	1429.5

Una vez obtenidos y caracterizados los residuos, se realizó la selección de los electrodos, basados en la escala de predicción de reacciones con los compuestos químicos presentes en los residuales líquidos contaminado, se utilizó Cu para evaluar la efectividad como electrodos.

#### 3.2. Selección de electrodos

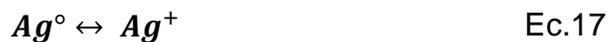
##### 3.2.1. Escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido

La escala de predicción de reacciones de los compuestos químicos presentes en el residual líquido se determinó basándose en referencias bibliográficas, la escala de predicción de reacciones quedó de la siguiente manera:



Las posibles semi-reacciones que se pueden llevar a cabo están de acuerdo con la escala de predicción, y son las siguientes:

### Plata



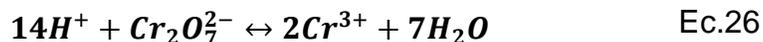
### Mercurio



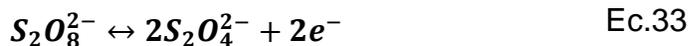
### Cobre



### Cromo



### Sulfatos



Las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas que indican si las reacciones son espontaneas cuando estas son mayores a uno, Tabla 7.

Tabla 7. Potenciales de celda y constantes de equilibrio del sistema.

Reacción redox	Potencial de celda	Constante de equilibrio
Plata		
$2Ag^+ + Cu^{\circ} \leftrightarrow 2Ag^{\circ} + Cu^{2+}$	$E^0 = 0.8 - 0.34 = 0.766$	$K_{eq} = 10^{\frac{(2 \times 1)(0.766)}{0.059}} = 10^{25.96}$
Mercurio		
$Hg^{2+} + Cu^{\circ} \leftrightarrow Hg^{\circ} + Cu^{2+}$	$E^0 = 0.911 - 0.34 = 0.571$	$K_{eq} = 10^{\frac{(2 \times 2)(0.571)}{0.059}} = 10^{38.71}$
Cromo		
$14H^+ + Cr_2O_7^{-2} + 3Cu^{\circ} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3Cu^{2+} + 7H_2O$	$E^0 = 1.36 - 0.34 = 1.02$	$K_{eq} = 10^{\frac{(2 \times 6)(1.02)}{0.059}} = 10^{207.45}$

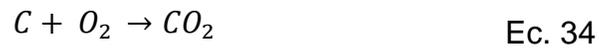
### 3.3. Tratamiento preliminar

La celda electroquímica que se utilizó fue con un arreglo bipolar con un par de electrodos de Cu como cátodo y una barra de grafito como ánodo. Las condiciones de trabajo fueron  $i = 0.7 \text{ A}$  y el tiempo del tratamiento de 30 min.

Al utilizar una celda rectangular, fue difícil mantener una agitación constante y eficiente para obtener una eficiencia adecuada de remoción de los metales pesados.

Las reacciones ocurridas fueron las siguientes:

Ánodo



Cátodo



Adicionalmente se observó que los electrodos de Cu sufrieron desgaste asociado al proceso de oxidación de  $Cu^0$  a  $Cu^{2+}$  debido a que el residuo contiene  $Cr_2O_7^{2-}$  y reacciona químicamente (Ec. 22) con el electrodo por lo que se disolvió aumentando la concentración de  $Cu^{2+}$  en el medio tratado como se observa en la Figura 11.



Figura 11. Celda electrolítica rectangular.

Se observaron también cambios en la coloración al inicio y final del tratamiento electroquímico aplicado (Figura 12), asociado a la presencia de Cu (II) proveniente de la oxidación de los cátodos.



Figura 12. Cambios en la coloración del residual tratado a diferentes tiempos del proceso electroquímico.

De los resultados de la cuantificación de metales, se determinó que no se estaba logrando una adecuada transferencia de masa de Cr y Ag. El uso de una celda rectangular, en conjunto con una insuficiente agitación del residual líquido en el tratamiento, se reflejó en la baja eficiencia de transferencia de masa de Cr y Ag. Adicionalmente, el espesor de la lámina de cobre (1 mm) utilizada como electrodo no resistió las condiciones del tratamiento ocasionando la solubilización del Cu en el residual en tratamiento. La transferencia de masa fue por convección la cual fue ineficiente debido a la geometría del reactor. Debido a los inconvenientes del reactor anterior se cambió a una geometría cilíndrica y el arreglo de electrodos de modo que quedaran cátodo y ánodo con Cu para así aumentar la eficiencia del tratamiento electroquímico.

### 3.4. Tratamiento electroquímico

Se trabajó con muestras de residuales líquidos del análisis de DQO estas fueron sometidas al tratamiento electroquímico en un sistema reactor Batch de 500 mL con una agitación constante de 500 rpm tomando muestras del residual tratado a

diferentes tiempos (0, 5, 10, 15, 20 25 y 30 min). En las Figuras 13 y 14 se observa el arreglo de electrodos, en la celda electroquímica, utilizando una intensidad de corriente (i) constante de 0.7 A y un pH inicial de -0.33, asociado a la escala de pH de un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La reacción que se lleva a cabo en el ánodo es la oxidación del Cu<sup>0</sup> como se describe en la siguiente reacción:



Por otra parte, en el cátodo se lleva a cabo la reducción de los metales Ag, Hg y Cr, como se muestra en las siguientes reacciones.

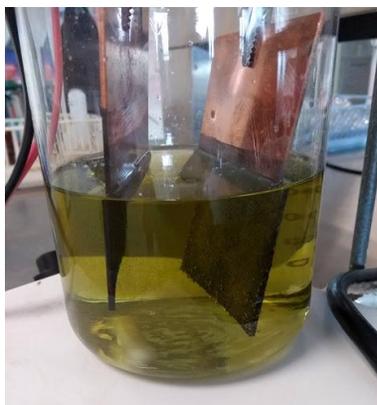
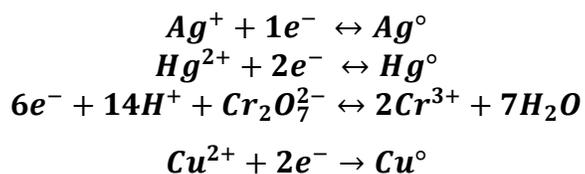


Figura 13. Tratamiento electroquímico al inicio. Condiciones: volumen de 500 mL de residuales líquidos de DQO, agitación de 500 rpm, electrodos Cu-Cu.



Figura 14. Tratamiento electroquímico al final. Condiciones: volumen de 500 mL de residuales líquidos de DQO, agitación= 500 rpm, electrodos Cu-Cu.

Se observó que después del tratamiento se realizó la electrodeposición de los metales Ag, Hg y Cr en el cátodo. Así como la oxidación del Cu en el ánodo. El cambio del color de los residuales líquidos contaminados a tono azul debido a la oxidación del Cu de los electrodos. Esto es debido a que el material anódico se corroe eléctricamente debido a la oxidación, mientras que el cátodo permanece pasivo. Una vez obtenidas las muestras después del tratamiento electroquímico se procede a realizar el análisis de los iones residuales en la muestra mediante las técnicas voltamperométricas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltamperometría de Redisolución Anódica (VRA).

### **3.5. Caracterización por voltamperometría cíclica y diferencial de pulso**

El equipo utilizado para realizar las caracterizaciones y voltamperogramas fue el pontenciostato Basi Epsilon, con las siguientes condiciones de operación:

- Electrolito soporte  $H_2SO_4$
- Electrodo de trabajo (Electro de Pasta de Carbono)
- Electrodo de referencia Ag/AgCl

- Contraelectrodo (grafito)

En la Figura 15 se observa la celda de caracterización con los tres electrodos conectados con el cual se obtienen los voltamperogramas donde se observan las ondas de identificación de los metales.



Figura 15. Celda de caracterización para realizar los voltamperogramas.

### **Identificación de Ag, Hg, Cr y Cu.**

Las caracterizaciones de los metales Cr, Cu, Ag y Hg se realizaron con voltamperometría cíclica, obteniendo como resultado lo observado en las Figuras 11,12 y 13.

- ❖ Voltamperometría cíclica del mercurio

Para realizar la voltamperometría cíclica del estándar de mercurio se preparó una solución de  $\text{HgCl}_2$  0.01 M, en la celda de caracterización se colocaron 15 mL del electrolito soporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) y 400  $\mu\text{L}$  de la solución estándar.

Usando la ecuación  $C_1V_1 = C_2V_2$  se despeja el valor de  $C_2$  para conocer la concentración del  $\text{Hg}^{2+}$  dentro de la solución en la celda de caracterización.

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{(0.01 \text{ M}) * 4 \times 10^{-4} \text{ L}}{(0.015 \text{ L})} = 2.66 \times 10^{-4} \text{ M Hg(II)}$$

En la Figura 16 se presenta el voltamperograma cíclico de Hg (II) aplicando un programa de potencial iniciando de potencial corriente nula  $E_{i=0} = 0$  y realizando el barrido catódico a -1300 mV e invirtiendo el potencial en 800 mV con una velocidad de barrido ( $v$ ) de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Se observa que los picos de oxidación y reducción del mercurio tienen un  $E_{pa} = 0.445 \text{ V}$  en el pico de la oxidación y un  $E_{pc} = -0.55 \text{ V}$  para el de reducción.

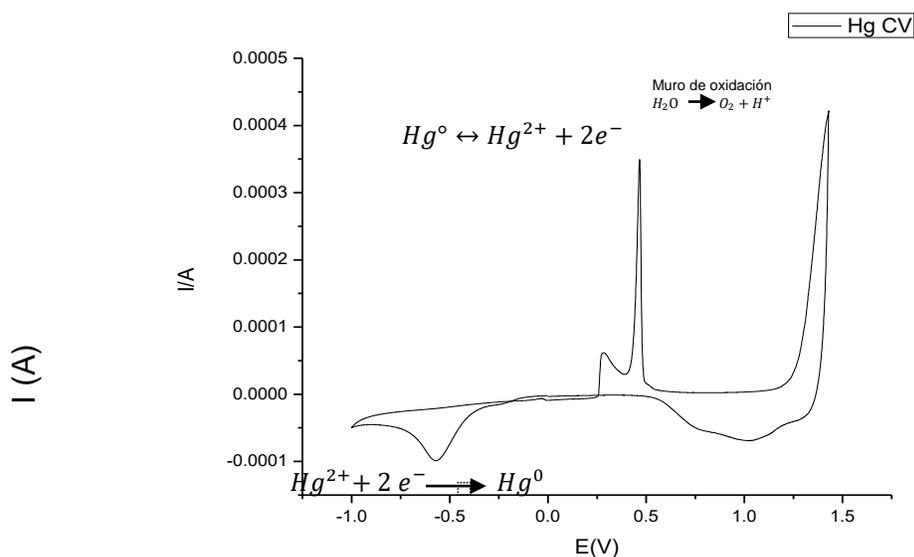


Figura 16. Voltamperometría cíclica para el sistema 0.01 M  $\text{HgCl}_2$  en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0.5 M con un programa de potencial en un intervalo de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### ❖ Voltamperometría cíclica de la plata

Para realizar la voltamperometría cíclica del estándar de la plata se preparó una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.01 M. En la celda de caracterización se colocaron 15 mL del electrolito soporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) y 400  $\mu\text{L}$  de la solución estándar, los rangos de operación del equipo Basil, un rango de exploración sucesivo de -1300 a 800 V con una velocidad de exploración de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Usando la ecuación  $C_1V_1 = C_2V_2$  se despeja el valor de  $C_2$  para conocer la concentración del estándar dentro de la solución en la celda de caracterización.

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{(0.01 \text{ M}) * 4 \times 10^{-4} \text{ L}}{(0.015 \text{ L})} = 2.66 \times 10^{-4} \text{ M}$$

En el diagrama de corriente (I) en función de los potenciales aplicados (E) de la solución estándar de la plata mostrado en la Figura 17, este inicia en  $E_i=0$  y se observa el pico de oxidación de la plata, este tiene un  $E_{pa} = 0.455 \text{ V}$  en el pico de la oxidación.

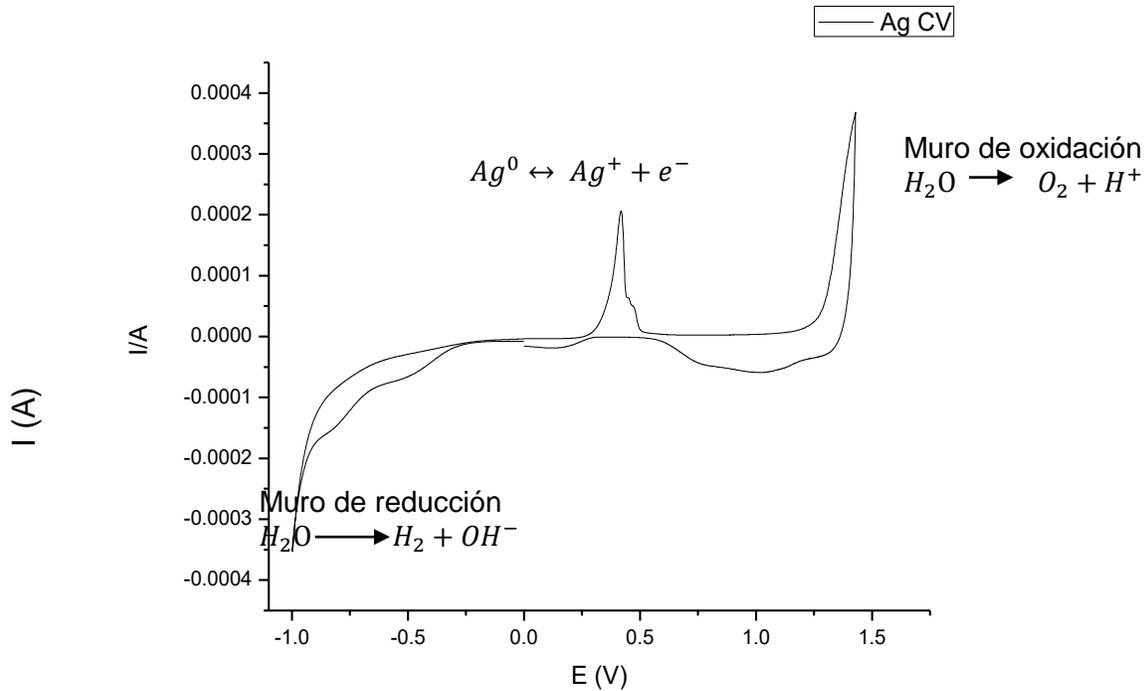


Figura 17. Voltamperometría cíclica para el sistema 0.01 M AgNO<sub>3</sub> en un medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0.5 M con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de 100 mVs<sup>-1</sup>.

#### ❖ Voltamperometría cíclica del cobre

Para realizar la voltamperometría cíclica del estándar se preparó una solución de CuSO<sub>4</sub> 0.01 M, en la celda de caracterización se colocaron 15 mL del electrolito soporte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M) y 400 μL de la solución estándar, los rangos de operación del equipo Basil, un rango de exploración sucesivo de -1300 a 800 V con una velocidad de exploración de 100 mVs<sup>-1</sup>. Usando la ecuación  $C_1V_1 = C_2V_2$  se despeja el valor de  $C_2$  para conocer la concentración del estándar dentro de la solución en la celda de caracterización.

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{(0.01 M) * 4 \times 10^{-4} L}{(0.015 L)} = 2.66 \times 10^{-4} M$$

En el diagrama de corriente (I) en función de los potenciales aplicados (E) de la solución estándar del cobre, mostrado en la Figura 18, este inicia en  $E_i=0$  y se observa el pico de oxidación del cobre, este tiene un  $E_{pa} = 0.125$  V en el pico de la oxidación.

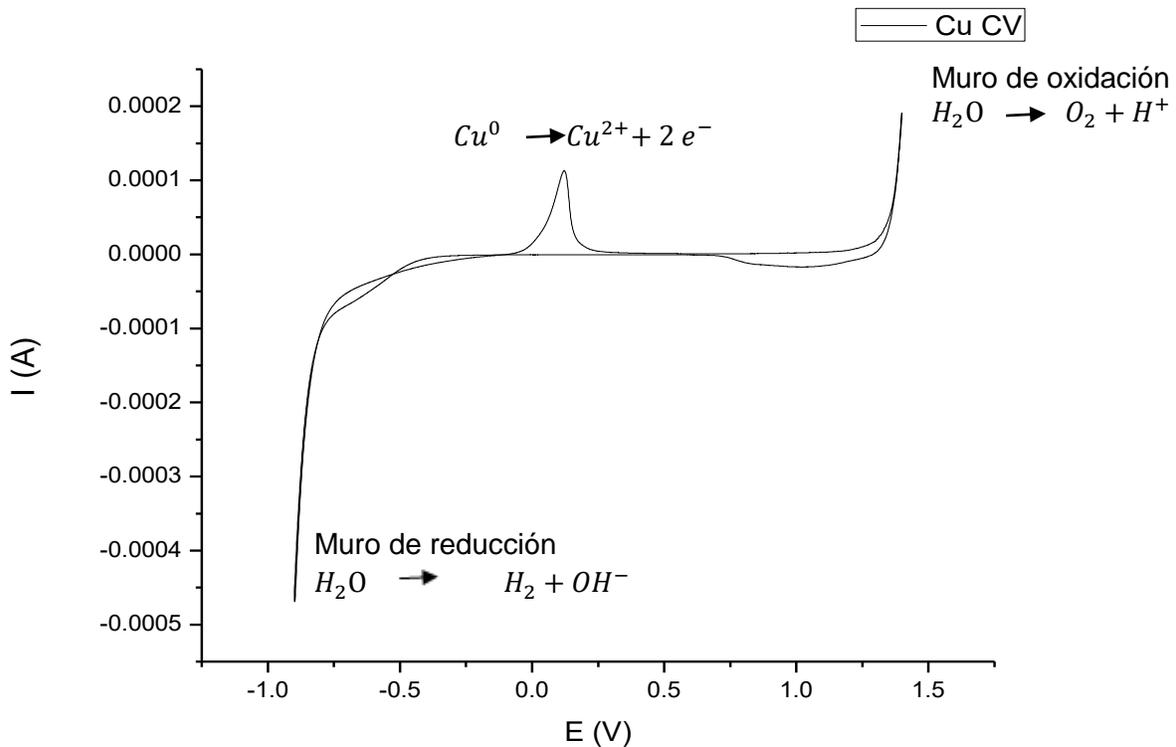


Figura 18. Voltamperometría cíclica para el sistema 0.01 M  $CuSO_4$  en un medio  $H_2SO_4$  de 0.5 M con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Conociendo los intervalos de potencial en el que aparecen los procesos de reducción y oxidación de los iones metálicos en estudio se procedió a realizar la cuantificación mediante la técnica de VRA.

## ❖ Voltamperogramas de muestras

En la Figura 19 se muestra el voltamperograma de redisolución anódica (VRA) por diferencial de pulso donde se aplicó un potencial de depósito ( $E_d$ ) de  $-1.1$  V durante un  $10$  s ( $t_d$ = tiempo de depósito) a una  $v = 10$  mV/s; donde la onda identificada a  $0.38$  V se asocia a la presencia de Hg y Ag, ya que se observa que en VC el  $E_{pa}$  de estos iones son muy similares ( $E_{pa}$   $0.445$  Hg y  $E_{pa}$   $0.455$  Ag) para la muestra de residuos originales (línea negra). Se observa cómo disminuye la intensidad del Hg y Ag debido a la electrodeposición de los mismo en el cátodo, e incrementa la onda del cobre en  $1.5$  V por la oxidación de los electrodos.

Para realizar el sistema, se colocaron  $20$   $\mu$ L de las muestras obtenidas después del tratamiento electroquímico de los residuos líquidos después del tratamiento en  $15$  mL del electrolito soporte. Usando la técnica diferencial de pulso.

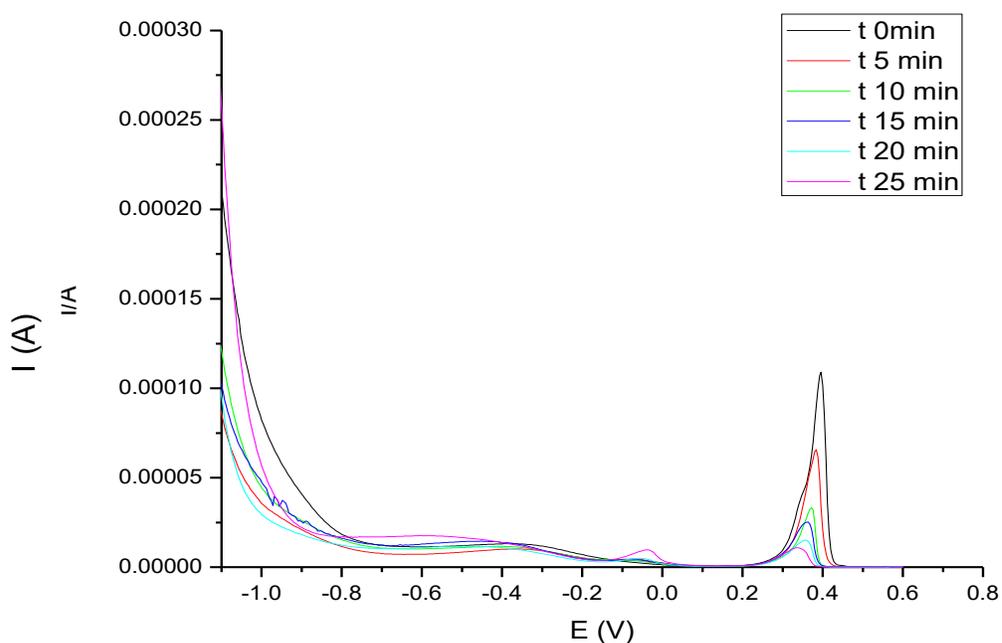


Figura 19. Voltamperometría diferencial de pulso para el sistema muestras de residuos líquidos contaminados después del tratamiento en un medio  $H_2SO_4$  de  $0.5$  M con un programa de exploración sucesivo en el rango de  $-1.1$  a  $-0.6$  V a una velocidad de exploración de  $10$  mVs $^{-1}$ .

Por otro lado, la presencia de Cu(II) en  $E_{pa} = -0.04$  V es incrementada conforme avanza el tiempo asociado a la oxidación de los electrodos durante el tratamiento electroquímico.

#### ❖ **Determinación de las concentraciones de los metales (Adición estándar)**

Se determinaron las concentraciones de los compuestos químicos presentes en los residuales químicos contaminados, utilizando la siguiente ecuación (Skoog, 2015):

$$\frac{X_i}{S_f + X_f} = \frac{I_x}{I_s + X}$$

Donde:

$X_i$ : Concentración del analito

$X_f$ : Concentración diluida del analito

$I_x$ : Intensidad del analito

$S_f$ : Estándar concentración conocida

$I_s + X$ : Alícuota de muestra más estándar

Se realizaron los voltamperogramas diferenciales de pulso para la determinación de Ag, Cu y Hg, como se puede observar en la Figura 20 la onda identificada como AgHg se ve disminuida conforme avanza el tratamiento.

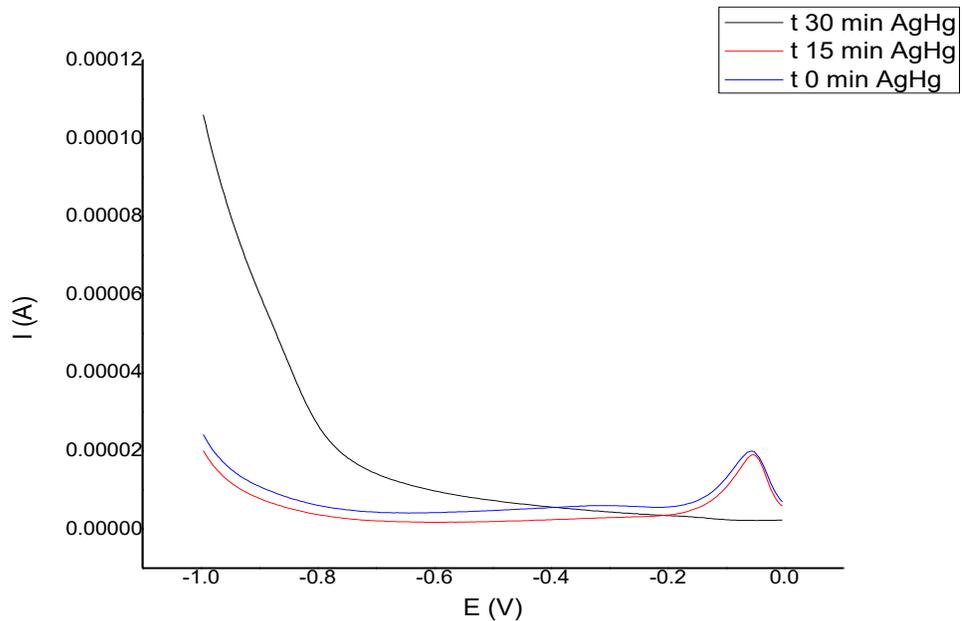


Figura 20. Voltamperometría diferencial de pulso para el sistema muestras de residuos líquidos contaminados con adición estándar de AgHg con un programa de exploración sucesivo en el rango de 1.35 a -0.8 V a una velocidad de exploración de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

### **Voltamperograma de adición de estándar**

La Figura 21 se observa el voltamperograma de la técnica de adición estándar en el cual la curva color negro es la muestra para tratar y la roja el estándar adicionado.

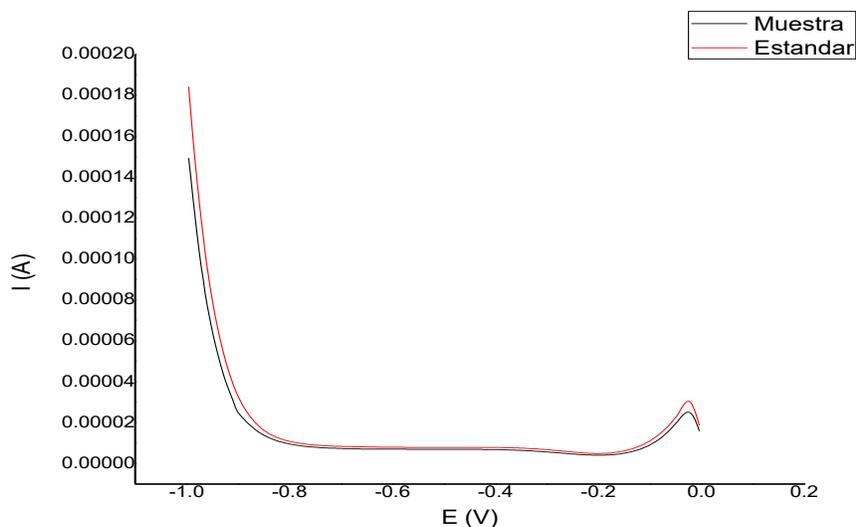


Figura 21. Voltamperometría diferencial de pulso con la técnica de adición estándar.

Una vez obtenidos los voltamperogramas (VRA) se realizó la determinación de las concentraciones de los diferentes tiempos como se muestra en la Tabla 8 con los datos ocupados dentro de la ecuación de la técnica de adición estándar en voltamperometría diferencial de pulso.

Tabla 8. Resultados obtenidos de VDP de adición de estándar utilizando 15 mL de Electrolito soporte y una concentración de estándar de 0.01M.

Metal	Tiempo (min)	V <sub>muestra</sub> (μL)	V <sub>s</sub> , (μL)	[S] <sub>f</sub> (M)	[X] <sub>f</sub> (M)	I <sub>m</sub> (mA)	i <sub>s+m</sub> (mA)
Ag E <sub>pa</sub> =0.455	0	40	20	2.652x10 <sup>-6</sup>	0.000265	0.019958	0.02508
	15	60	20	2.652x10 <sup>-6</sup>	0.000397	0.020538	0.02538
Hg E <sub>pa</sub> =0.445	30	40	20	2.652x10 <sup>-6</sup>	0.000265	0.0000	0.00198

En la Tabla 9 se muestran la concentración para los diferentes tiempos de tratamiento del conjunto de AgHg:

Tabla 9. Concentración del conjunto AgHg a diferentes tiempos de tratamiento

Tiempo (min)	Concentración de la dilución (M)	Factor de dilución	Concentración de la muestra original, (M)	Concentración (mg/L)
0	$2.11125 \times 10^{-6}$	3770	0.00796	2.45443
15	$2.14432 \times 10^{-6}$	2516.67	0.00540	1.66412
30	0	3770	0	0

Las concentraciones para el complejo AgHg quedan dentro de los parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal que es para el mercurio de 0.005 mg/L . La eficiencia de remoción al inicio y final del tratamiento queda de la siguiente manera:

$$\text{Eficiencia de tratamiento} = \frac{2.45443 - 0}{2.45443} \times 100 = 100 \%$$

Esto se comprueba con los voltamperogramas de diferencial de pulso de las muestras donde no se observa que haya un pico para el tiempo de tratamiento de 30 min, por lo tanto, no hay corriente registrada al minuto 30.

Las variables críticas del tratamiento electroquímico fueron:

- **La agitación** ya que la transferencia de masa es mayor y se favorece el electrodepósito en los electrodos.
- El **pH óptimo fue de 1** y la **conductividad 4058 S/m** ya que Givalpas, 2008, determinó que debe ser mayor a 1000 S/m para que la eficiencia de la remoción del contaminante sea alta.

- La densidad de corriente óptima del proceso fue de  $1.6470 \text{ A/m}^2$
- Establecer la influencia de la concentración de las especies metálicas en la eficiencia del tratamiento.
- Determinar el tiempo óptimo del proceso que es de 30 min y finalmente,
- El proceso es viable llevarlo a mayor escala ya que el tiempo de tratamiento no es muy prolongado y los electrodos tienen una eficiencia de remoción alta.
- El Cr (VI) del proceso fue reducido a su estado de Cr (III).
- Es importante mencionar que el tratamiento puede continuar en una etapa de precipitación química para remover el Cu que queda en los residuales líquidos.

Existen otros trabajos relacionados con la remoción de metales en aguas residuales contaminadas usando distintos tratamientos electroquímicos como es la electrocoagulación, en la Tabla 10 se describen dichos trabajos.

Tabla 10. Trabajos de investigación para la remoción de metales usando tratamiento electroquímico.

Nombre	Año	Título	Descripción
Akbal y Camci	2010	Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation	Cu, Cr y Ni, electrocoagulación. Electroodos Fe- Fe y Fe- Al en un tiempo óptimo de 20 min.
Al- Shannag <i>et al.</i>	2015	Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance.	Cu, Cr, Ni y Zn, electrocoagulación utilizando seis electrodos de acero al carbón.

Gatsios <i>et al.</i>	2015	Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance.	Mn, Cu y Zn, en concentraciones de 5.5 y 10 mg/L. Se utilizaron cuatro combinaciones de electrodos Fe-Fe, Al-Al, Al-Fe y Fe-Al.
Ceballah <i>et al.</i>	2015	Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation	Cr, reactor electroquímico con electrodos de sacrificio de aluminio. El efluente, tenía una concentración inicial del metal de 75 mg/L y pH de 6.32.

Por lo tanto y en comparación con otros trabajos de investigación el tratamiento electroquímico de electrodeposición es una buena alternativa para remover metales de los residuales líquidos contaminados.

## Conclusiones

De acuerdo resultado de las constantes de equilibrio calculadas se determina que el proceso dentro de la celda electroquímica es espontáneo.

La variable crítica del tratamiento electroquímico es la agitación ya que la transferencia de masa es mayor y se favorece el electrodeposición en los electrodos.

Empleando las técnicas electroquímicas de caracterización se identifican los picos de Hg, Ag y Cu a través de voltamperometría cíclica en un medio ácido, y con la voltamperometría de diferencial de pulso se observó la disminución de Hg y Ag durante los diferentes tiempos atribuida al electrodeposición de dichos metales en los electrodos de la celda electroquímica; a su vez, se nota el incremento de la onda del Cu por la oxidación que se lleva a cabo.

El cromo por el contrario es reducido a su estado Cr (III) que a diferencia del Cr (VI) es menos tóxico y dañino tanto para el medio ambiente como la salud humana.

Finalmente, el arreglo de electrodos Cu-Cu resultó tener una eficiencia de remoción para los compuestos AgHg del 100%.

## Recomendaciones

- Comparar con otros métodos analíticos para corroborar los resultados.
- Desarrollar la técnica analítica de VRA para resolver los picos de Ag y Hg.
- Continuar con el proceso de precipitación química para remover el Cu y Cr.

## Fuentes consultadas

Al-Shannag et al., (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>.

Barrera Díaz Carlos Eduardo, (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de agua residuales. Universidad Autónoma del Estado de México. Editorial Reverte. Pp 1- 181.4

Carbajal Palacios Patricia, (2015). Sustitución y cambio del agente oxidante en la demanda química de oxígeno (DQO) y tratamiento de los residuos generados: hacia un análisis sustentable. Universidad Autónoma del Estado de México. Tesis doctoral.

Chang, (2009). Química. Pp 765 -784.

Chang et al., (2009). The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA–copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. *Separation and Purification Technology* 68 (2009) 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.014>.

Domini, Claudia; *et al.* (2009). Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave- and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 686–691.

García Mendoza Arturo de Jesús, (2011). Principios de electroquímica analítica. Universidad Autónoma de México. 36-45

Gil, J. 2012. Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad del Cauca. Tesis de Maestría, Universidad del Valle, Cali, Santiago de Cali Colombia,

Gilpavas, (2008). Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales. Universidad EAFIT.

Harris Daniel C., (2007). Análisis químico cuantitativo. Tercera Edición. Editorial Reverté.

Hurley y Masterton, (1997). Chemistry principal reactions. Pp 480 – 501.

Ihsanullah, (2015). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology* 157 (2016) 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.08.007>.

Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>

Lacma, J. Iannacone, J. y G. Vera. (2007). Toxicidad del cromo en sedimento usando *Donaxobsulus Reeve 1854* (pelecypoda: Donacidae). *Ecología aplicada*. 6(1,2). pp.93-99.

Martínez, et al., 2004. Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales. *Ingeniería Hidráulica en México*. Vol XIX-(4):97-103

Morales Posada. 2010. Sistema de electrocoagulación como tratamiento de aguas residuales galvánicas. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Vol. 20 (1): 33-44. ISSN 0124-8170.

Morones Ramírez, Rubén. (2010). Historia de la plata: su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. *Revista Digital Universitaria* Volumen 11 Número 7,ISSN: 1067-6079.

NMX-AA-008-SCFI-, 2011. Análisis de Agua - Determinación del pH - Método

de prueba. *Norma Mexicana*, pp.1–26.

Norma NMX-AA-030/1-SCFI-2012 análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas

NMX-AA-038-SCFI-, 2001. Análisis de Agua - Determinación de Turbiedad en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba. *Norma Mexicana*, pp.1–20.

NMX-AA-093-SCFI-, 2000. Análisis de Agua - Determinación de la Conductividad Electrolítica - Método de prueba. *Norma Mexicana*, pp.1–27.

NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de metales por Absorción atómica en aguas naturales, potables, Residuales y residuales tratadas - método de Prueba.

NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Organización de las Naciones Unidas. (2018). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018.

Organización mundial de la salud (2013). Mercurio- Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local.

Quiroga Patricia, (2015). Evaluación del potencial tóxico del proteinato débil de plata. Cátedra de Toxicología y química Legal. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956, 7º, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Roa Morales Gabriela, *et al.* (2003). Carbon paste electrodes electrochemically modified.

Roque Martínez J. (2015). Estudio comparativo de la electrodeposición de Pb (II) sobre carbón vítreo y acero inoxidable como propuesta para el tratamiento de soluciones complejantes de acetato. Tesis de Grado. Centro de Investigación Y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Querétaro, México.

Skoog Douglas A, *et al* (2015). Fundamentos de química analítica. Novena edición. Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc.

Srivastava y Majumder, (2007). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.101>.

Tafur Salazar, Jorge Luis. (2016). Determinación de metales pesados Cd (II), Pb (II), Hg (II), mediante voltamperometría de redisolución anódica, en aguas residuales mineras. Escuela Politecnica Nacional.

World Health Organization. 1990. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 101. (Online). Recuperado de: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm#SectionNumber:1.3>

Yaging L., et. al., (2007). "Influencia de los minerales del suelo en cromo (VI) la reducción de sulfuro bajo condiciones anóxicas ", *Geochemical Transactions, BioMed Central*, vo.8, pp. 1-4.

Yarto, Mario, (2013). "Almacenamiento y disposición de mercurio en México". Universidad Nacional Autónoma de México. Pp 45-56.

Yavuz y Ogütveren, (2017). Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of Environmental Management* 207 (2018) 151 -158.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.034>.