



TÍTULO DE PATENTE NO. 337890

Titular(es): UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
Domicilio: Lascuráin de Retana No. 5, Col. Centro, 36000, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO
Denominación: PROCESO ASISTIDO POR ENERGIA SOLAR PARA TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR CROMO HEXAVALENTE
Clasificación: Int.Cl.8: C02F1/46; C02F1/62; C02F1/70
Inventor(es): ALEJANDRO ALATORRE ORDAZ; SILVIA GUTIERREZ GRANADOS; ISRAEL RODRÍGUEZ TORRES; GUILLERMO VELASCO MARTÍNEZ; SALVADOR ARTURO LÓPEZ ESTRADA; RAMIRO RAZO HERNÁNDEZ

Número: MX/a/2007/013111	Fecha de presentación: 19 de octubre de 2007	Hora: 16:32
País:	Fecha:	Número:

SOLICITUD

PRIORIDAD

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 19 de octubre de 2027

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

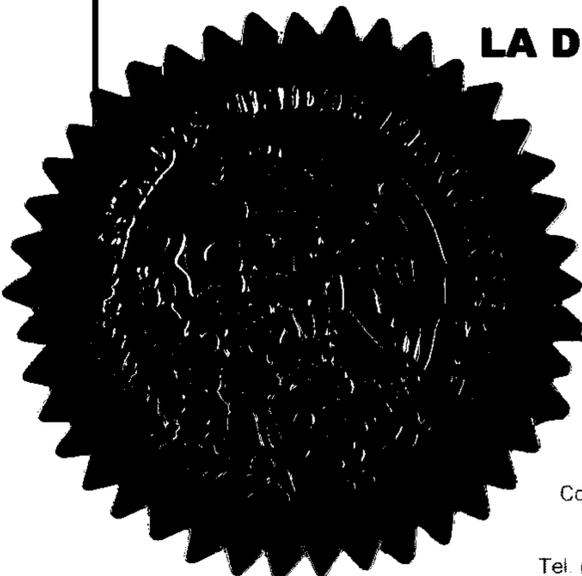
De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/02/2010, 28/06/2010, 27/01/2012 y 03/04/2012); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 18 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

Fecha de expedición: 10 de marzo de 2016

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES

NAHANNY CANAL REYES



ANTECEDENTES

La contaminación de efluentes por metales se genera en diferentes actividades industriales tales como la minería, tratamiento de superficies, electrónica, metalmeccánica e industrias que los utilizan en alguna parte de su proceso. En la actualidad, el concepto “vertido cero” ha llegado a los procesos industriales, lo que conlleva a la necesidad de limpiar y acondicionar las corrientes, para que sea posible reciclarlas dentro de los procesos de fabricación. En particular, la industria de los recubrimientos metálicos comprende diversos métodos y tratamientos según la aplicación posterior del material tratado. El principal objetivo de un recubrimiento metálico es proteger la superficie contra la corrosión o el desgaste, variar la conductividad eléctrica o la reflectividad a la luz, dar un acabado decorativo, etc. Las propiedades específicas de los recubrimientos dependen de los componentes del baño electrolítico utilizado, pudiendo aplicar depósitos de cromo, cobre, zinc, níquel, cadmio, plomo, plata, estaño u oro, así como aleaciones de latones, bronce, zinc aleado y oro aleado.

Dentro de la industria de recubrimientos, el cromado se emplea ampliamente, principalmente como recubrimiento final, luego de una serie de operaciones unitarias de pretratamiento y adecuación de la superficie a recubrir. Generalmente, la pieza a cromar pasa por un proceso de limpieza y decapado de la pieza, así como por la aplicación de recubrimientos como el niquelado y/o cobrizado, que confieren al material un mayor efecto metálico y protección frente a agentes externos. Los cromados se caracterizan porque confieren a las piezas brillo, dureza y poder anticorrosivo. De las operaciones arriba descritas, el principal problema es la generación de efluentes residuales, con un alto

contenido de presencia de cromo hexavalente de alta toxicidad e impacto al medio ambiente y salud pública.

En efecto, en los procesos electrolíticos, el agua es uno de los elementos básicos para que los procesos de electrorrecubrimiento y enjuague de piezas se lleven de manera adecuada; a consecuencia de ello se generan por un lado cargas contaminantes con altas concentraciones, en volúmenes relativamente pequeños (que pueden recircularse a los baños electrolíticos) y por otro, efluentes con cargas contaminantes de concentraciones diluidas en grandes volúmenes de agua, los cuales generalmente se eliminan a sistemas de alcantarillado municipales o cuerpos de agua; dichos concentrados líquidos y enjuagues considerados como tóxicos y corrosivos, requieren tratamiento antes de poder ser descargados. En este sentido, la legislación, en materia de descargas a cuerpos de agua y/o redes de alcantarillado es cada vez mas severa, y aunque muchas grandes empresas están realizando acciones para obtener certificaciones de calidad y respeto al medio ambiente, existen una gran cantidad de microempresas-talleres artesanales, -que pueden agruparse en las denominadas micro, pequeñas y medianas empresas (MIPYMES)-, muchas de las cuales no cuentan con los medios suficientes para implementar un proceso adecuado de tratamiento de sus efluentes. Al enfrentarse a una inspección rutinaria o por denuncia, estas MIPYMES son clausuradas, representando en muchas ocasiones la única fuente de empleo para varias familias.

20 Análisis realizados a muestras de soluciones acuosas de los baños de enjuague arrojan que las aguas del segundo enjuague contienen concentraciones de Cr(VI) por arriba de 1000 ppm, mientras que las aguas del tercer enjuague oscilan entre 50 y 250 ppm.

Dentro de la normatividad que compete a la operación de las empresas cromadoras

está la que regula las condiciones que deben tener los efluentes antes de ~~descargarlos~~, tanto a cuerpos receptores de agua, como a sistemas de alcantarillado municipal; la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 [Diario Oficial de la Federación (6 de Enero de 1997)], establece los valores máximos permisibles de contaminantes que puede contener una descarga cuando se vierte directamente a un cuerpo de agua; los valores permitidos de cromo total en descargas a ríos con destino a uso público urbano son 0.5 mg/L como promedio mensual y 1.0 mg/L como promedio diario. La Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 [Diario Oficial de la Federación (3 de Junio de 1998)] establece los límites máximos permisibles para descargas directas a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (donde generalmente se descargan las aguas de talleres de electrocromado); en esta norma, el cromo está especificado como Cr(VI), siendo el valor límite permitido de 0.5 mg/L. Estas regulaciones demandan la necesidad de tratar los efluentes generados en las industrias del electrocromado con tecnologías de vertido cero, es decir, sin generar otros residuos que también sean un riesgo para el equilibrio del entorno, y permitir así, la valorización de los productos obtenidos.

A este respecto la electroquímica, combinada con la ingeniería de procesos ofrece la posibilidad de desarrollar e implementar reactores altamente eficientes para el tratamiento de efluentes contaminados por sustancias tóxicas [D. Pletcher, F. Walsh, Industrial Electrochemistry. Second Edition. Chapman Hill, (1990) Cambridge.]. Una gran cantidad de reportes y ejemplos reales han demostrado la eficacia de estos procesos [K. Rajeshwar, J: Ibanez; Environmental electrochemistry; Academic Press, (1997) USA]. En el caso

específico del cromo hexavalente, existe la posibilidad de reducirlo electroquímicamente en medio ácido y concentraciones diluidas, mediante la siguiente reacción:



5

Esta reacción es la base para la detección electroquímica, dado que se produce una corriente proporcional a la concentración de Cr(VI), y también para el tratamiento de efluentes de cromo hexavalente. En efecto, el Cr(III) es de 100 a 1000 veces menos tóxico que el Cr(VI), y su remoción mucho más sencilla, ya que se pueden aplicar métodos químicos o electroquímicos de precipitación. La mayor parte de los procesos fisicoquímicos de tratamiento de efluentes contaminados por cromo hexavalente implican el uso en grandes excesos de reactivos químicos (reductores) que significan un gasto continuo para tratar un residuo, generando además lodos poco valorizables [I. B. Singh, D. R. Singh, Environmental Technology, Vol. 23, (2002) 1347; C. Barrera-Díaz, M. Palomar-Pardave, M. Romero-Romo, S. Martínez, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 33, (2003) 61].

La ventaja de proponer un método electroquímico para el tratamiento de efluentes contaminados por Cr(VI) deriva del hecho que la infraestructura necesaria para implementar este tipo de procesos se tiene en los talleres y empresas cromadoras, a saber, rectificadores de poder, electrodos y cubas (artesas), así como cierto grado de conocimiento en el manejo de procesos electroquímicos, lo que representaría una menor inversión para la adecuación de este tipo de procesos, comparado con otras tecnologías.

Sin embargo, frecuentemente una limitante para los procesos electroquímicos es el costo de la energía eléctrica necesaria para la operación y mantenimiento del proceso,

especialmente en el caso del tratamiento de efluentes contaminados, en donde generalmente

no se obtienen productos valorizables. A este respecto, la combinación de energía solar-

paneles fotovoltaicos con reactores electroquímicos representan una opción viable y

sustentable para resolver el problema, dado que los reactores electroquímicos son fáciles de

5 implementar y las celdas fotovoltaicas han alcanzado un nivel de desarrollo y tiempo de

vida útil, que permite recuperar la inversión inicial a mediano plazo, haciendo accesible el

proceso de tratamiento de efluentes [F.C. Walsh, Pure App. Chem. V73, No. 12 (2001)

1819]. Además, en muchas ocasiones los sub-productos derivados del proceso pueden

“valorizarse”, y el agua ser recirculada, por lo que el principio de “vertido cero” resulta

10 atractivo a nivel ambiental y económico.

Algunos procesos han sido patentados para remover cromo hexavalente de efluentes

industriales. Por ejemplo, la remoción por reducción química de cromo hexavalente a

cromo trivalente agregando los reactivos en solución homogénea ha sido ampliamente

revisada y objeto de patentes a nivel laboratorio [US5427692], así como a nivel industrial

15 [US5415848, US5380441]. Este método produce una gran cantidad de lodos y se requiere

del aporte continuo y en exceso de reactivos químicos.

También se han reportado métodos electroquímicos para la reducción de cromo

hexavalente, donde se emplean diferentes materiales como cátodos, principalmente a base

de carbón [K. N. Njau, L. J. J. Janssen, Journal Applied of Electrochemistry, Vol. 29 (1999)

20 411; D. Golub, Y. Oren, Journal Applied of Electrochemistry, Vol. 19 (1989) 311; E. P. L.

Roberts, H. Yu, Journal Applied of Electrochemistry, 32 (2002) 1091; F. Rodríguez-

Valadez, C. Ortiz-Éxiga, J. G. Ibáñez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutiérrez-Granados,

Environmental Science and Technology, 39 (2005) 1875], plomo [A. Radwan, A. El-Kiar,

H. A. Farag, G. H. Sedahmed, *Journal Applied of Electrochemistry*, 22 (1992) 1161], acero inoxidable [A. J. Chaundary, N. C. Goswami, S. M. Grimes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (2003) 877], titanio [N. Njau, L. J. J. Janssen, *Journal Applied of Electrochemistry*, Vol. 29 (1999) 411; A. J. Chaundary, N. C. Goswami, S. M. Grimes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (2003) 877], y níquel [C. Carlsson Sanders, *Waste Management*, 16 (1996) 683].

Njau y col. [N. Njau, L. J. J. Janssen, *Journal Applied of Electrochemistry*, Vol. 29 (1999) 411] realizaron un estudio comparativo de la reducción de Cr(VI), empleando diferentes materiales catódicos: partículas de grafito (1-2 mm), carbón activado, fieltro de grafito, carbón vítreo reticulado (100 ppp) y titanio (apilamiento de mallas) en un reactor electroquímico a nivel laboratorio y con soluciones sintéticas con 20 mg L^{-1} de Cr(VI) y H_2SO_4 1M, encontrando que la velocidad de la reacción de reducción de cromo hexavalente para algunos materiales es demasiado lenta y es atribuida a la pasivación de la superficie del electrodo.

Roberts y col. [E. P. L. Roberts, H. Yu, *Journal Applied of Electrochemistry*, 32 (2002) 1091] estudiaron la remoción de Cr(VI) usando fieltro de grafito como cátodo en una celda electroquímica de laboratorio. Evaluaron la posibilidad de remover la totalidad del cromo en una sola etapa, es decir, depositando en el fieltro de grafito el $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ producto de la reducción de Cr(VI). La concentración final de cromo (total) fue de 5 mg L^{-1} , después de 230 min de operación y con una eficiencia de corriente aproximadamente de 12%, representando tiempos largos y baja eficiencia de corriente (desperdicio de energía).

Rodríguez-Valadez y col. [F. Rodríguez-Valadez, C. Ortiz-Éxiga, J. G. Ibáñez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutiérrez-Granados, *Environmental Science and Technology*, 39 (2005)

1875] estudiaron la reducción de Cr(VI) en un reactor de placas paralelas, empleando como cátodo carbón vítreo reticulado y como ánodo una placa de titanio recubierta con óxidos de rutenio y titanio, obteniendo la reducción del Cr(VI) cercana al 100%, luego de 25 min y con 13% de eficiencia de corriente para soluciones sintéticas. Emplearon las mismas condiciones en soluciones reales de Cr(VI) (80 mg L⁻¹) para obtener resultados similares en 43 min y 11% de eficiencia de corriente; nuevamente la eficiencia de corriente es baja, y se requirió del uso de una membrana intercambiadora de cationes en el reactor.

Radwan y col. [A. Radwan, A. El-Kiar, H. A. Farag, G. H. Sedahmed, Journal Applied of Electrochemistry, 22 (1992) 1161], estudiaron la cinética de reducción de Cr(VI) de soluciones ácidas (H₂SO₄), empleando un electrodo tipo cilindro rotatorio de Pb. Determinaron que la eficiencia de corriente decrece considerablemente al disminuir la concentración de Cr(VI) y la velocidad de rotación. Aunado a esto, la concentración final de Cr(VI) no cumple con el límite establecido en la normatividad ambiental.

Chaundary y col. [A. J. Chaundary, N. C. Goswami, S. M. Grimes, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78 (2003) 877], reportaron el uso de una celda electrolítica con 5 electrodos, 3 ánodos (malla de titanio platinizado) y 2 cátodos. Los cátodos empleados fueron dos placas de acero inoxidable y en otro experimento dos mallas de titanio, determinando que la eficiencia del proceso es similar en los dos casos. Empleando soluciones reales que contenían impurezas (Ni, Cu, Zn), obtuvieron resultados similares a las soluciones sintéticas; sin embargo, fue necesario realizar un tratamiento ulterior para eliminar estos metales. Realizaron una comparación, con la reducción química con iones ferroso y la electro-coagulación (generación de Fe²⁺ por oxidación de ánodos de Fe). Estos autores observaron que el tiempo requerido para la reducción del Cr(VI), es

mayor en la electro-reducción directa (300 min), con respecto a la electro-coagulación (30 min) y la reducción química (pocos min).

Carlsson [C. Carlsson Sanders, Waste Management, 16 (1996) 683] realizó un estudio para la reducción de Cr(VI) empleando un cátodo poroso de níquel. Sin embargo, no se reporta la concentración final de cromo hexavalente y los tiempos de residencia son mayores a 5 hr

La solicitud de patente MXPA05009944 describe un proceso electroquímico a nivel planta piloto para la reducción de Cr(VI), empleando para ello 3 reactores de tipo tanque agitado en serie, con electrodos de hierro de tipo anillo. En este proceso se tiene como reacción anódica la disolución del electrodo (de sacrificio) para producir iones Fe(II), los cuales reaccionan químicamente con el Cr(VI). Al final de este proceso se generan lodos que contienen Cr y Fe principalmente, los cuales deben ser confinados por ser considerados peligrosos. Aunado a esto, la reposición de los ánodos de sacrificio aumenta el costo global de operación del proceso.

En base al análisis de los diferentes casos reportados en la bibliografía, se sabe que existen ya varios procesos electroquímicos propuestos para tratamiento de efluentes contaminados por cromo hexavalente; sin embargo, en la mayoría de los casos se utilizan electrodos de carbono (algunos de alto costo) sin la realización de estudios fundamentales para optimizar los procesos; esto trae como consecuencia que los tiempos de operación de los reactores sean muy largos (de varias horas) [K. N. Njau, L. J. J. Janssen, Journal Applied of Electrochemistry, Vol. 29 (1999) 411; D. Golub, Y. Oren, Journal Applied of Electrochemistry, Vol. 19 (1989) 311; E. P. L. Roberts, H. Yu, Journal Applied of Electrochemistry, 32 (2002) 1091; F. Rodríguez-Valadez, C. Ortiz-Éxiga, J. G. Ibáñez, A.

Alatorre-Ordaz, S. Gutiérrez-Granados, Environmental Science and Technology, 39 (2005)

1875], así como a la existencia de bajas eficiencias de corrientes, que ~~afectan al consumo~~ de energía eléctrica.

Como antecedentes a esta propuesta, hemos iniciado en el grupo el estudio de reactores electroquímicos de tipo filtro-prensa, estudiando en particular la distribución de corriente, la disposición de los electrodos y la influencia del material de electrodo. De esta manera se ha logrado aumentar la eficiencia del proceso, y optimizar la cinética de la reacción, para aprovechar al máximo la energía alimentada en la reducción del cromo hexavalente.

Del estudio fundamental realizado en el grupo, el cobre se ha revelado como un material de electrodo excelente, para realizar la reacción de reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente de forma altamente eficiente [Velasco-Martínez G., Gutiérrez-Granados S., Alatorre-Ordaz A., Rodríguez-Torres I.; “Estudio de la reducción electroquímica de Cr(VI) en un reactor de placas paralelas: análisis de diferentes materiales de electrodo”; XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica; La Plata, Argentina; abril 2006.], el cual se puede obtener fácilmente en forma de mallas, para fabricar electrodos tridimensionales, con los cuales el tiempo de operación del reactor disminuye considerablemente, impactando directamente en el consumo de energía.

Con estos resultados, se ha adaptado un reactor de tipo filtro-prensa de placas paralelas, utilizando ánodos de plomo y cátodos de cobre, con una configuración de reactor que permite alcanzar altas eficiencias de corriente, minimizando el consumo de energía eléctrica, y permitiendo el tratamiento, tanto de soluciones sintéticas de cromo hexavalente, así como de soluciones reales, provenientes de efluentes de empresas-talleres de

electrocromado. El reactor es operado en un sistema hidráulico a base de bomba centrífuga, válvulas y medidores de flujo, que permiten modificar la hidrodinámica y el tiempo de residencia al interior del reactor, modificando el desempeño del mismo. Dado que el mayor consumidor de energía del proceso es el dispositivo de bombeo, representando incluso mas del 90% del total de energía eléctrica requerida, el sistema se integra a un modulo generador de energía fotovoltaica, y un dispositivo-transformador de corriente directa en corriente alterna para la operación de la bomba, y regulador de la corriente directa al valor de potencial de operación del reactor, requerido entre ánodo y cátodo. Adicionalmente, el proceso puede ser controlado por una celda de análisis por inyección en flujo, en donde se monitorea la corriente farádica generada por la reducción del cromo hexavalente, la cual esta relacionada con la concentración de la especie contaminante, permitiendo detener el proceso cuando la concentración de cromo hexavalente alcanza los valores límite permisibles requeridos por las normas ambientales.

De esta manera, se propone un proceso integral de tratamiento de efluentes de cromo hexavalente, operado por energía fotovoltaica, que permite la recuperación de la inversión en infraestructura, con una mínima necesidad de intervención durante la operación del proceso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Voltamperograma cíclico de un disco de cobre (0.07 cm^2), (1) en medio acuoso, H_2SO_4 0.1 M, (2) misma solución, en presencia de $\text{Cr(VI)} 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Figura 2. Voltamperogramas lineales en régimen hidrodinámico, mostrando el efecto de la rotación del electrodo en la transferencia de masa sobre un electrodo de cobre (0.07 cm^2), en medio H_2SO_4 0.1 M , + Cr(VI) $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. (3) 200 rpm, (4) 3600 rpm

- 5 Figura 3. Diagrama del reactor electroquímico tipo filtro-prensa de placas paralelas, (5) placa de acero, (6) ánodo, (7) cátodo, (8) placa de acrílico (9) difusor, (10) empaques, (11) contacto eléctrico ánodo, (12) contacto eléctrico cátodo, (13) flujo de entrada, (14) flujo de salida
- 10 Figura 4. Banco de ensayos; del proceso químico-electroquímico: (15) reactor electroquímico tipo filtro-prensa, (16) tanque contenedor del efluente a tratar, (17) bomba centrífuga, (18) válvula general, (19) válvula reguladora de recirculación, (20) válvula reguladora de flujo de entrada, (21) rotámetro, (22) fuente de poder, (13) entrada al reactor del efluente a tratar, (14) salida del reactor del efluente a tratar, (23) dispositivo de
- 15 medición, (24) Computadora PC de registro y control del proceso.

Figura 5. Curvas de polarización obtenidas en un reactor electroquímico de placas paralelas con una placa de cobre (64 cm^2) como cátodo; (25) flujo de solución (Q) = 0.63 L/min , (26) $Q = 5.68 \text{ L/min}$.

20

Figura 6. Resultados del proceso electroasistido; (27) 1 celda con electrodo de placa, (28) 1 celda con electrodo de malla, (29) 2 celdas con electrodo de malla, pH 1, 60 min, 6.31 L/min , 1.5 L de solución conteniendo Cr(VI) 100 mg/L , 2.0 V , 25° C ,

Figura 7. Acoplamiento con modulo generador de energía fotovoltaica y dispositivo de análisis; (15) Reactor electroquímico de placas paralelas, (16) tanque contenedor de efluente a tratar, (17) bomba centrífuga, (30) panel fotovoltaico, (31) batería de almacenamiento de energía, (32) unidad central de control (UCC), conmutador-regulador para corriente alterna y corriente directa, (33) inversor de corriente directa a corriente alterna, (34) dispositivo FIA para análisis.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10

La figura 1 muestra un ejemplo de los estudios fundamentales realizados en el marco del desarrollo del proceso, objeto de la invención, utilizando un potencióstato para el control del potencial del electrodo de trabajo de cobre (área geométrica 0.07 cm^2) con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, y un electrodo auxiliar de platino.

15

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se observa en primer lugar, la respuesta del electrodo de cobre en electrolito de H_2SO_4 0.1 M (curva 1), presentándose dos picos catódicos, con máximos centrados en -120 mV (reducción de cobre disuelto por la acción del medio ácido) y hacia -360 mV (reducción del oxígeno disuelto en la solución). Cuando se agrega Cr(VI) a la disolución, la presencia de un pico catódico con potencial de pico en -

20

220 mV indica la reacción de reducción electroquímica de la especie cromo hexavalente a cromo trivalente (curva 2). La densidad de corriente desarrollada es directamente proporcional a la cinética de la reacción.

En la bibliografía, únicamente se ha propuesto al cobre como reductor químico sin posibilidad de regeneración “in situ”, en el lugar mismo donde ocurre la reacción [S. Goeringer, N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 891]. El proceso propuesto resulta en un método químico-electroquímico, al permitir el electrodeposición del cobre que reacciona de forma espontánea con el Cr(VI). La gran ventaja del cobre como material de electrodo, con respecto a los electrodos de carbono tradicionalmente utilizados en reactores electroquímicos para la reducción de cromo hexavalente, reside en la excelente conductividad eléctrica, costo moderado, y fácil maquinado para obtener electrodos tridimensionales con el uso de mallas (que permite incrementar la transferencia de masa), permitiendo llegar a las concentraciones requeridas en la normatividad ambiental en menor tiempo, con respecto a un electrodo bidimensional (placa), a un costo considerablemente menor que los electrodos de carbono tridimensionales (carbón vítreo reticulado o fieltros de grafito).

La figura 2 muestra el efecto de la rotación de un electrodo de cobre (0.07 cm^2) sobre la transferencia de masa, comparando una velocidad de rotación lenta (curva 3) con una rápida (curva 4). El incremento en la densidad de corriente (reacción de cromo hexavalente) es directamente proporcional a la velocidad de rotación del electrodo. Al girar el electrodo con mayor velocidad atrae una mayor cantidad de cromo hexavalente hacia la superficie del cobre, incrementando la cinética de la reacción, y el tipo de curva obtenida indica que la reacción está controlada por la transferencia de masa, y no por la transferencia de carga, aspecto importante a considerar en el diseño del proceso, para lograr reducir el contenido de Cr(VI).

Tomando en cuenta el control de la reacción por transferencia de masa, y la influencia que la distancia entre ánodo y cátodo tiene en la caída del potencial impuesto entre ambos electrodos (tensión de electrólisis), en la presente invención se propone el uso un reactor de tipo filtro-prensa, en el cual se pueden utilizar electrodos bidimensionales (placas) o tridimensionales (mallas, fieltros, espumas, materiales reticulados) [D. Pletcher, F. Walsh, Industrial Electrochemistry. Second Edition. Chapman Hill, (1990) Cambridge]. Este tipo de reactores se acopla a un sistema hidráulico de bombeo, permitiendo la variación del flujo, y en combinación con difusores, promotores de turbulencia y/o electrodos tridimensionales, se favorece la transferencia de masa para mejorar la cinética de la reacción (proceso) de interés.

La figura 3 muestra un diagrama del reactor tipo filtro-prensa desarrollado en la presente invención (17), el cual puede ser operado con electrodos bi y tridimensionales. Con fundamento en el principio general de una celda electrolítica, el reactor consta de un ánodo (6) (plomo, titanio platinizado, etc.) y un cátodo de cobre (7), materiales en donde se lleva a cabo las reacciones de transferencia de electrones, siendo para el ánodo la reacción de oxidación del agua, y para el cátodo la reacción de reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la reacción de reducción de Cu(II) a Cu metálico. El reactor se construye con placas-soporte de acrílico (8) y de acero (5), este último material permite el uso de tornillos para ensamblar el reactor, proporcionándole la resistencia mecánica necesaria para soportar las presiones que se generan por el flujo del efluente al interior del reactor. La cámara de reacción se forma intercalando difusores (9) y empaques (10) de teflón o neopreno entre las placas-soporte y los electrodos, permitiendo al mismo tiempo la separación entre el ánodo y

el cátodo, para evitar un corto-circuito. La separación entre ánodo y cátodo puede ser controlada por el espesor del difusor (9), para optimizar la reacción.

Los electrodos (6) y (7) se conectan mediante laminillas (11) y (12) especialmente maquinadas en el material de electrodo a una fuente externa de poder, que puede operar en modo potencial controlado (utilizando un electrodo de referencia), corriente controlada (mediante un galvanostato), o imponiendo una diferencia de potencial constante entre ánodo y cátodo. El efluente contaminado por cromo hexavalente se introduce mediante un conector acoplado a una tubería o manguera flexible (13) en la parte “inferior del reactor”, circula por la cámara de reacción y es conducido a su salida por la parte “superior”, mediante otro conector (14) hacia un depósito contenedor (16).

En la figura 4 se muestra un arreglo experimental del reactor (15) en un banco de ensayos, que puede perfectamente adaptarse a escala piloto para realizar pruebas con efluentes reales. El principio de operación del proceso es el siguiente:

- El efluente contaminado por cromo hexavalente se confina en un depósito (16) adecuado a la cantidad de efluente a tratar; dicho contenedor se sitúa en una posición con respecto al reactor, para favorecer el flujo del efluente hacia el reactor (15), asistido por una bomba centrífuga (17).
- Mediante la bomba centrífuga (17), el efluente se conduce por una tubería hacia la entrada (13) del reactor (17). El caudal del efluente puede controlarse mediante una serie de válvulas (18, 19 y 20), que dirigen el efluente hacia el reactor (válvula 20) o a un sistema de recirculación (válvula 19). El caudal se mide con un rotámetro (21), instalado justo antes de la entrada del flujo al reactor (13). De acuerdo con los estudios fundamentales, el control del flujo influye en la cinética de la reacción, así

como en el tiempo de residencia del cromo hexavalente a reducir, y depende de las características de operación del reactor (energía impuesta), así como de las características del efluente.

- La energía eléctrica necesaria para la electro-reducción directa del cromo hexavalente es proporcionada por una fuente de poder (22), la cual, como se mencionó anteriormente puede permitir operar al reactor en modo de corriente o potencial controlados, o imponiendo una diferencia de potencial constante entre ánodo y cátodo. Al pasar el efluente contaminado por la cámara de reacción del reactor, se realiza la electro-reducción directa de cromo hexavalente de forma parcial, y se recircula la solución mediante el conector (14) hacia el tanque (16). El proceso puede ser monitoreado por un dispositivo de medición (23), controlado por computadora (24) o por microcontroladores (más económicos), el cual permite determinar el momento en que el efluente cumple con la normatividad correspondiente a cromo hexavalente, por la corriente desarrollada en función del tiempo, siendo posible también que el proceso sea detenido automáticamente por el microcontrolador.
- Una vez terminado el proceso, se realiza un ajuste de pH para promover la precipitación del Cr(III) en forma de hidróxido fácilmente removible por decantación, lo que permite recuperar el agua para reintegrarla al proceso, o eliminarla sin problemas ambientales. Dadas las características de los efluentes de las cromadoras, la calidad del precipitado de cromo trivalente permite obtener un sub-producto de Cr(OH)_3 valorizable.

Otra ventaja importante del reactor de tipo filtro-prensa (15), reside en el hecho de

que puede acoplarse en arreglos de una batería de *reactores unitarios*, (apilamiento),
permitiendo aumentar la capacidad de tratamiento sin necesidad de sobredimensionar el
reactor unitario.

5 Utilizando un potencióstato, y mediante el control del potencial del cátodo, se
obtienen curvas del comportamiento de la corriente en función del potencial de electrodo,
siendo posible también la medición de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo,
denominada tensión de electrólisis. Realizando un barrido de potencial desde el valor de
corriente nula (potencial de equilibrio del sistema) en régimen hidrodinámico (en función
10 de la velocidad de flujo de efluente en el reactor), se obtienen las curvas de trabajo
mostradas en la figura 5, en donde se observa el efecto del incremento en el flujo de
alimentación al reactor sobre la densidad de corriente de la reducción de cromo
hexavalente; comparando dos velocidades: 0.63 L/min (25) y 5.68 L/min (26), es evidente
que al incrementar la velocidad de entrada de la solución a la cámara de reacción se
15 promueve un incremento en la transferencia de masa hacia el electrodo de cobre (64 cm^2) y
con esto, la cinética de la reacción se incrementa; dicho incremento en el flujo está limitado
por el tiempo de residencia del Cr(VI) en la cámara de reacción. A partir de estas curvas se
pueden obtener parámetros como: densidad de corriente límite y tensión de electrólisis, los
cuales permiten operar el reactor en condiciones de máxima eficiencia energética,
20 determinando los límites impuestos por la capacidad del equipo de bombeo, así como por el
tiempo de residencia del cromo hexavalente.

En la figura 6 se presentan resultados del tratamiento de soluciones acuosas reales
de cromo hexavalente (100 mg/L), correspondiente a 1.5 L de solución a pH 1.5, con un

flujo de 6.31 L/min, operando con una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo de 2.0

V. Se obtiene una conversión del 73% en 60 min cuando se emplea un electrodo de placa de cobre (27). Al emplear una malla de cobre como electrodo (28), la conversión de cromo hexavalente se incrementa hasta 85% en el mismo tiempo, debido al aumento en la transferencia de masa. Al operar el reactor con 2 celdas (2 ánodos y 1 cátodo) con malla de cobre (29), se logra obtener una transformación del 97% en 30 min, disminuyendo el tiempo de tratamiento de solución y con esto los costos de operación del proceso.

Las eficiencias de corriente obtenidas en el proceso son mayores al 95%, con lo que la mayor parte de la energía alimentada al reactor es empleada en la reacción de interés, obteniéndose consumos energéticos alrededor de 0.32 kWh/m³ (para el volumen de solución de 100 ppm tratado).

Energéticamente, el dispositivo de electrotransformación es altamente eficiente, y su consumo eléctrico no significa un costo considerable en la operación del proceso. En contraparte, el sistema de bombeo es el que consume la mayor cantidad de energía eléctrica, lo que aumenta el plazo de recuperación de la inversión para implementar el proceso.

Para resolver esta limitante, y hacer sustentable la implementación del proceso de electrotratamiento de efluentes contaminados, se propone el acoplamiento de energía solar-fotovoltaica a base de fotoceldas de silicio de triple-unión, las cuales presentan altas eficiencias de conversión de energía solar a energía fotovoltaica, y periodos de vida de hasta 20 años [[http://www.uni-solar.com/uploadedFiles/0.4.1_pvl_68_tech_data_sheet\(1\).pdf](http://www.uni-solar.com/uploadedFiles/0.4.1_pvl_68_tech_data_sheet(1).pdf)], lo que permite recuperar la inversión necesaria para implementar el módulo generador de energía fotovoltaica (MGEFV). Este MGEFV (figura 7), que sustituye a las

fuentes de poder convencionales (22) consta de un panel solar fotovoltaico (30) a base de silicio de triple unión, de una batería de descarga profunda para almacenamiento de la energía eléctrica (31), y de una unidad central de control (UCC, 32), la cual controla el uso de la energía según el uso en el proceso global, de acuerdo con los siguientes

5 requerimientos:

- Para la implementación del reactor (15) en un proceso a escala piloto como operación unitaria en un proceso de electrocromado, el modo más sencillo de operación es imponiendo una diferencia de potencial constante entre ánodo y cátodo; mediante el uso de un regulador de voltaje de tipo DC/DC para disminuir el potencial que entrega la unidad de almacenamiento (31), típicamente de 12 V, y mantener el voltaje de operación del reactor entre 0 y 3 V (por celda unitaria), manteniendo la corriente de operación que permita tasas de conversión eficientes. Este potencial controlado (corriente directa) es proporcionado por la UCC (32), conectando los elementos (11) y (12) del reactor para ánodo y cátodo, respectivamente.
- La UCC (32) envía la corriente directa necesaria hacia un inversor de corriente (33), que transforma la corriente directa a corriente alterna, para operar la bomba centrífuga (17), la cual conduce el efluente del tanque contenedor del efluente (16) al reactor (15), con recirculación.
- Finalmente, la UCC interacciona con el dispositivo de caracterización del efluente tratado en el reactor (34), a base de una celda de análisis por inyección en flujo, el cual, mediante un procedimiento en microescala similar al principio de operación del reactor (15) mide la disminución del contenido de cromo hexavalente, mediante

la disminución de la corriente farádica, determinando el momento en que el efluente cumple con la normatividad aplicable, deteniendo el proceso.

El dispositivo de análisis (34) ha sido objeto de otro registro de invención, actualmente en trámite ante el IMPI (expediente GT/a/2006/000016). Es un dispositivo de análisis por inyección en flujo (celda FIA, por sus siglas en inglés), cuyo principio de operación es similar al del reactor (15), mediante un potencióstato sencillo, y un electrodo de referencia se impone un potencial constante al electrodo de trabajo, y se mide la corriente desarrollada en el curso de la electrotransformación de cromo hexavalente a cromo trivalente, la cual decrece conforme el contenido de Cr(VI) disminuye también. Mediante curvas de calibración, la celda FIA asocia la corriente desarrollada a la concentración de Cr(VI), y su límite de detección es de 0.01 mg/L, por lo que representa un dispositivo confiable para controlar el tiempo de operación del proceso. Mediante un microcontrolador se determina el momento en que se alcanzó la concentración de Cr(VI) requerida, y el microcontrolador detiene el proceso.

El control del proceso por una UCC de energía eléctrica, y del dispositivo FIA, permite la operación del mismo, con mínima intervención humana, determinando el momento en que el efluente alcanza la concentración requerida, típicamente la fijada por las normas ambientales. La remoción total de cromo del efluente puede lograrse por precipitación del cromo trivalente y decantación del precipitado, para su posterior confinamiento o valorización. Para el caso de electrocromadoras, los efluentes contienen prácticamente solo cromo hexavalente, por lo que el precipitado (hidróxido de cromo) puede ser valorizado como pigmento cerámico, o en la industria de la curtiduría.

REIVINDICACIONES

1. Proceso asistido por energía solar para tratamiento de efluentes contaminados por cromo hexavalente, basado en la electro-reducción directa de Cr(VI) a Cr(III), en un reactor electroquímico tipo filtro-prensa (17) con 2 celdas de 2 ánodos y 1 cátodo de malla de cobre, y que se caracteriza por las siguientes etapas:
- 5
- a) El efluente contaminado por cromo hexavalente se confina en un depósito (16) el cual se sitúa en una posición con respecto al reactor, para favorecer el flujo del efluente hacia el reactor (15), asistido por una bomba centrífuga (17).
- 10
- b) Mediante la bomba centrífuga (17), el efluente se conduce por una tubería hacia la entrada (13) del reactor (17). El caudal del efluente se controla mediante una serie de válvulas (18, 19 y 20), que dirigen el efluente hacia el reactor (válvula 20) o a un sistema de recirculación (válvula 19).
- 15
- c) La energía eléctrica necesaria para la electro-reducción directa del cromo hexavalente es proporcionada por una fuente de poder (22). Al pasar el efluente contaminado por la cámara de reacción del reactor, se realiza la electro-reducción directa de cromo hexavalente de forma parcial, y se recircula la solución mediante el conector (14) hacia el tanque (16). (d) El proceso es monitoreado por un dispositivo de medición (23), controlado por computadora (24), el cual permite determinar el momento en que el efluente cumple con la normatividad correspondiente a cromo hexavalente, por la corriente desarrollada en función del tiempo.
- 20

2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde al final del proceso se realiza un ajuste de pH para promover la precipitación del Cr(III) en forma de hidróxido removible por decantación, lo que permite recuperar el agua para reintegrarla al proceso, o eliminarla sin problemas ambientales.

5

3. Un proceso de tratamiento de efluentes contaminados con Cr(VI) de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el cátodo empleado es un electrodo tridimensional, el cual consta de mallas de cobre apiladas; la geometría tridimensional del electrodo incrementa el transporte de materia en la interface electrodo-solución comparado con los electrodos bidimensionales, debido al aumento de la turbulencia, aumentando así el rendimiento de conversión del 73% al 97%, en menor tiempo, operando a pH 1.5, con una tensión de electrólisis de 2 V y un flujo volumétrico variable.

10

15

4. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, operado por energía fotovoltaica que consta de un panel solar fotovoltaico (30) acoplado a una batería de descarga profunda para almacenamiento de la energía eléctrica (31), y de una unidad central de control (UCC, 32), la cual controla el uso de la energía según el uso en el proceso global. La UCC (32) envía la corriente directa necesaria hacia un inversor de corriente (33), que transforma la corriente directa a corriente alterna, para operar la bomba centrífuga (17), la cual conduce el efluente del tanque contenedor del efluente (16) al reactor (15), con recirculación.

20

5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 y 4, cuyo dispositivo FIA está conectado a un potencióstato, y utilizando un electrodo de referencia; a un potencial de electrodo constante, mide la disminución de la corriente faradaica desarrollada durante la electroreducción de Cr(VI), comparando con curvas de calibración.
- 5 Mediante un microcontrolador, se determina el momento en que se alcanzó la concentración de Cr(VI) requerida, y el microcontrolador detiene el proceso.

10

15

20

RESUMEN

Se presenta un proceso global de tratamiento de efluentes contaminados por cromo hexavalente, cuya originalidad reside en el tanto en el uso de electrodos de trabajo (cátodos) de cobre con geometría no plana, como en el acoplamiento de energía fotovoltaica para el manejo la operación integral del proceso. Los cátodos de cobre presentan una cinética rápida de reducción de cromo hexavalente, (pudiendo reaccionar de forma espontánea), y son protegidos catódicamente mediante la polarización de los electrodos evitando el desgaste. Además, el cobre es un material que puede utilizarse tanto en forma de placas bidimensionales, así como en mallas, para la construcción de electrodos tridimensionales, que mejoran la transferencia de masa, y por lo tanto, la eficiencia del proceso.

El principio general del proceso es la reducción de cromo hexavalente (especie altamente tóxica, corrosiva y difícilmente removible del medio acuoso) a cromo trivalente (menos tóxico, esencial para la vida, y fácilmente removible por precipitación). Sobre la base de estudios fundamentales, el cobre se revela como un material de electrodo que presenta altas cinéticas de electroreducción de Cr(VI), baja tensión de electrólisis (minimización del consumo de energía) y facilidad de maquinado. El electrodo se integra a un reactor de placas paralelas, con ánodo dimensionalmente estable, operado por una bomba centrífuga y una serie de válvulas reguladoras de flujo.

Del proceso global, la operación de la bomba representa mas del 90% de la energía eléctrica requerida, por lo que el acoplamiento con energía fotovoltaica es una

alternativa atractiva, para recuperación de la inversión de implementación del proceso de tratamiento de efluentes, al no requerir de energía eléctrica comercial.

5 El reactor de tipo filtro-prensa permite la adecuación del proceso a diferentes volúmenes y concentraciones de solución a tratar, al permitir realizar apilamientos de reactores en paralelo, el uso de electrodos tridimensionales para mejorar la transferencia de masa y un escalamiento sencillo por similitud geométrica.

10 El control del proceso por un dispositivo de control de la energía eléctrica, y del dispositivo FIA permite la operación del mismo, con mínima intervención humana, determinando el momento en que el efluente alcanza la concentración requerida, típicamente la fijada por las normas ambientales. La remoción total de cromo del efluente puede lograrse por precipitación del cromo trivalente y decantación del precipitado, para su posterior confinamiento

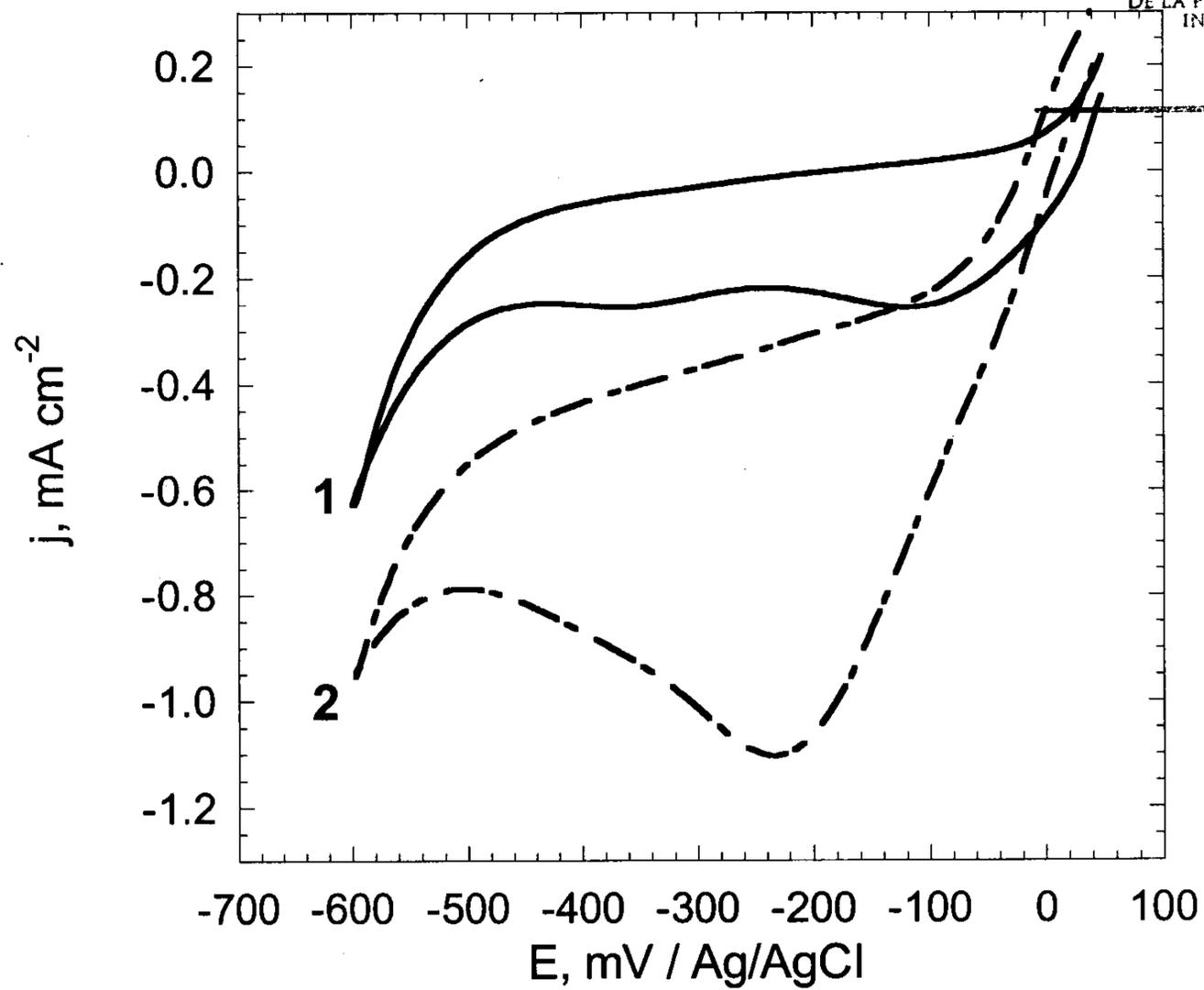


Figura 1

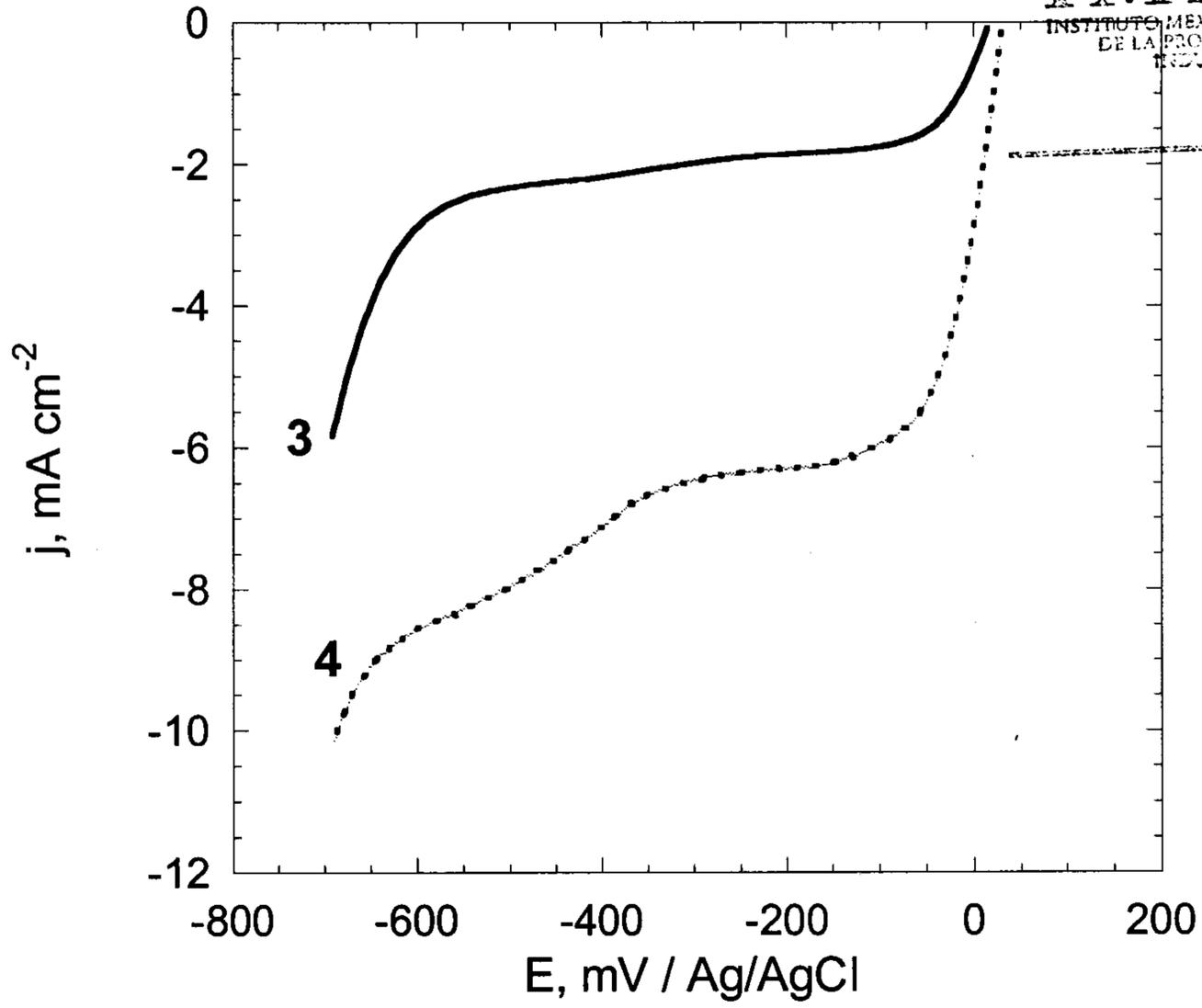


Figura 2

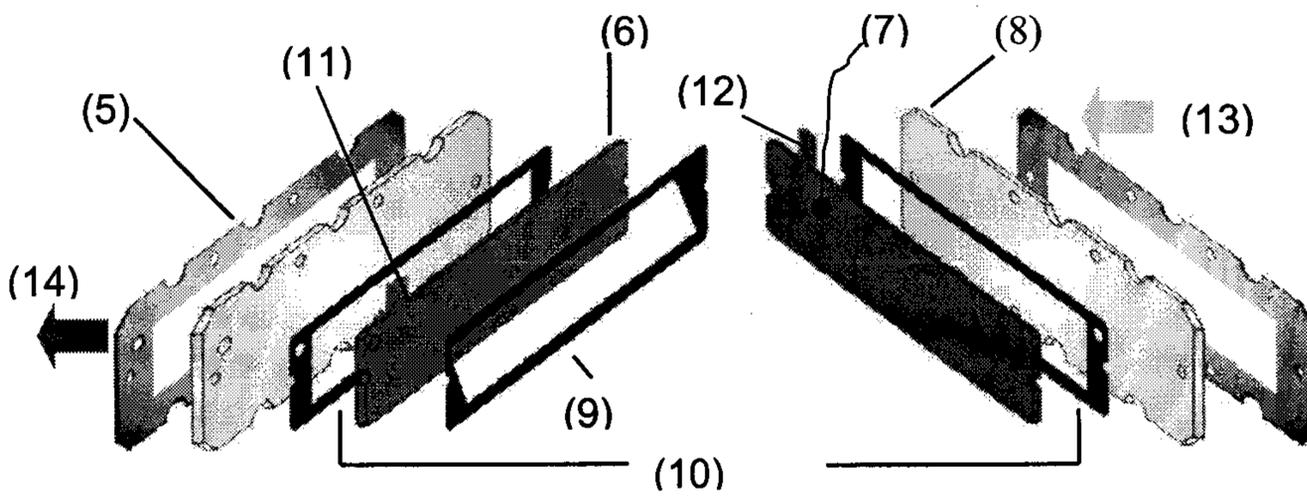


Figura 3

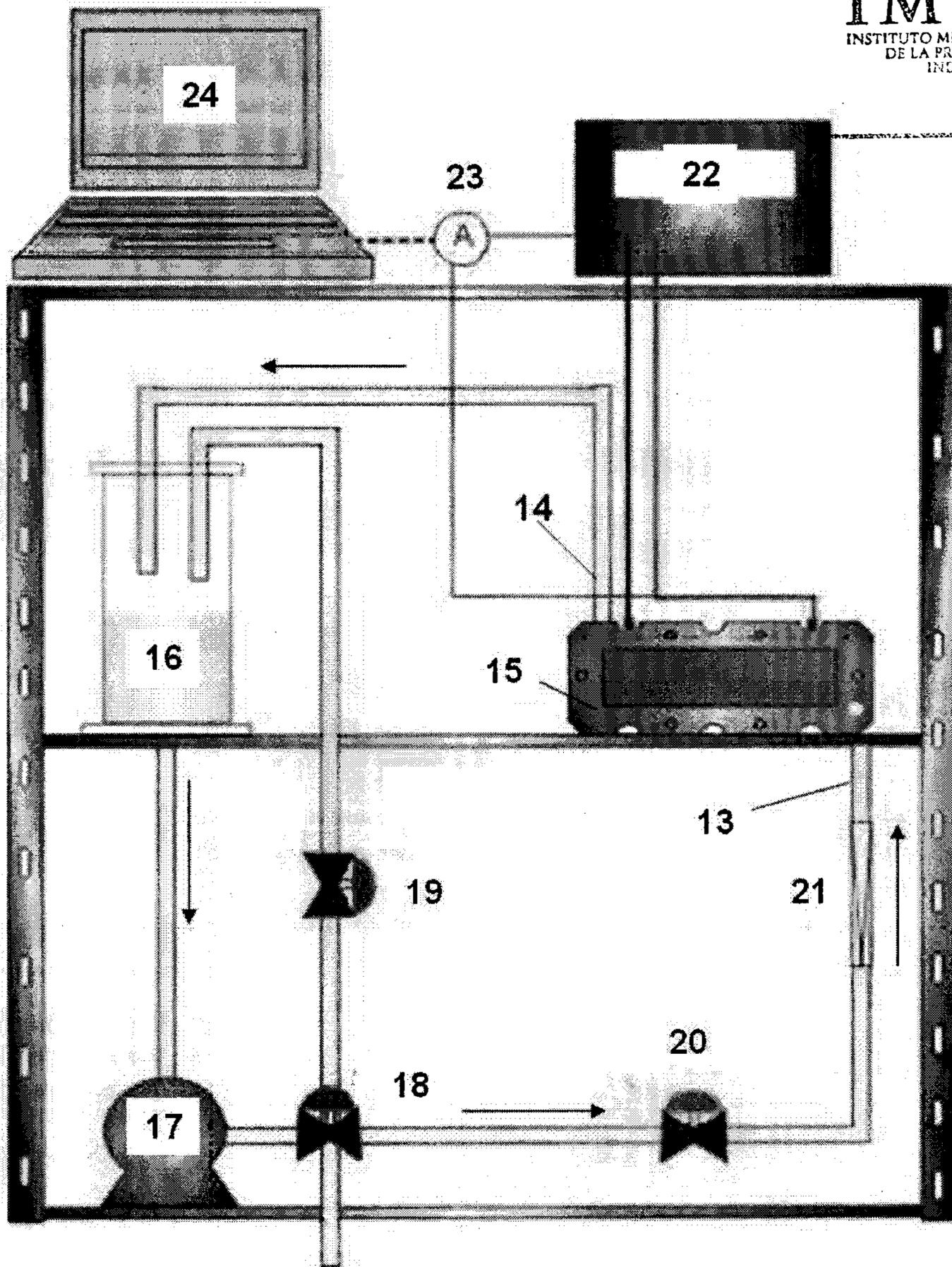


Figura 4

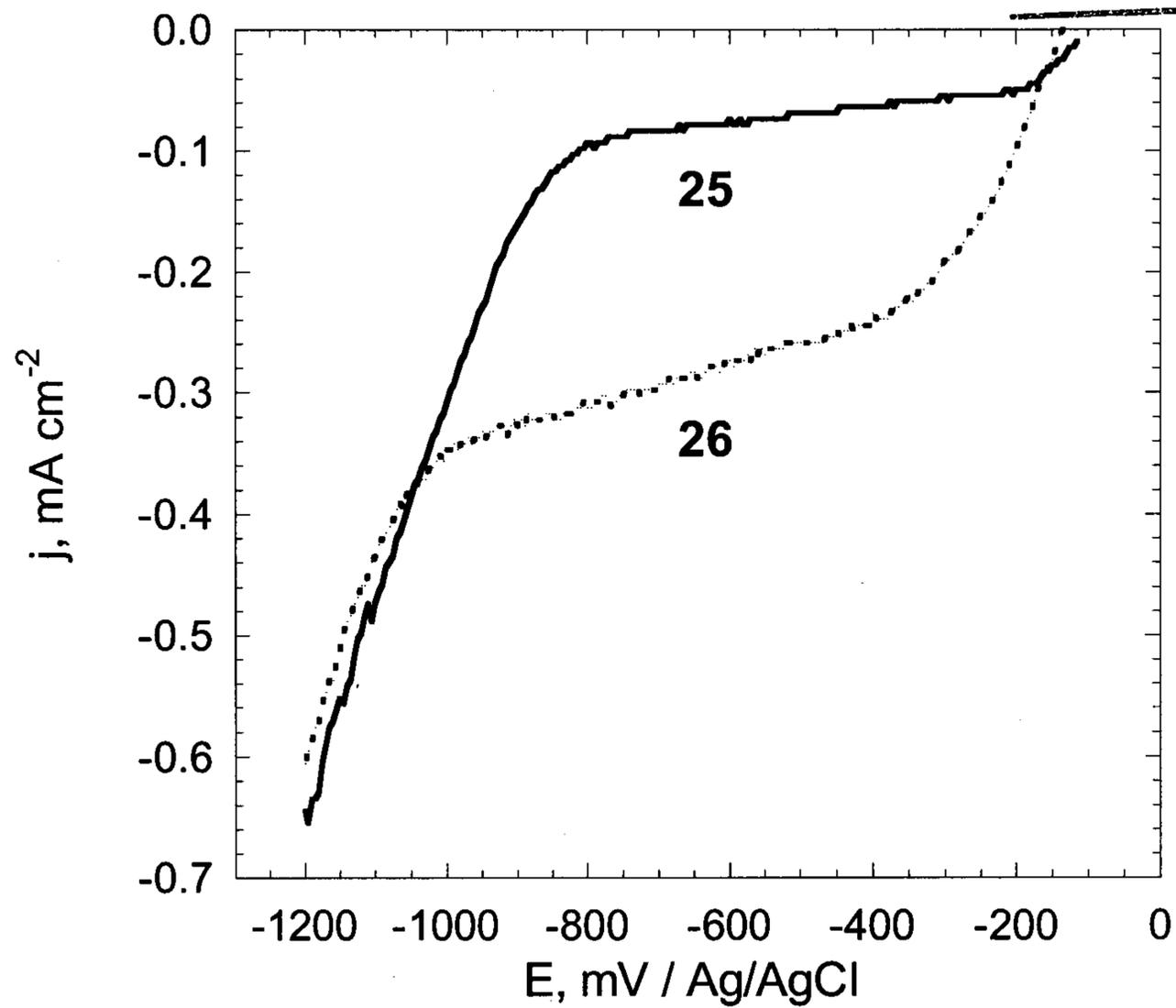
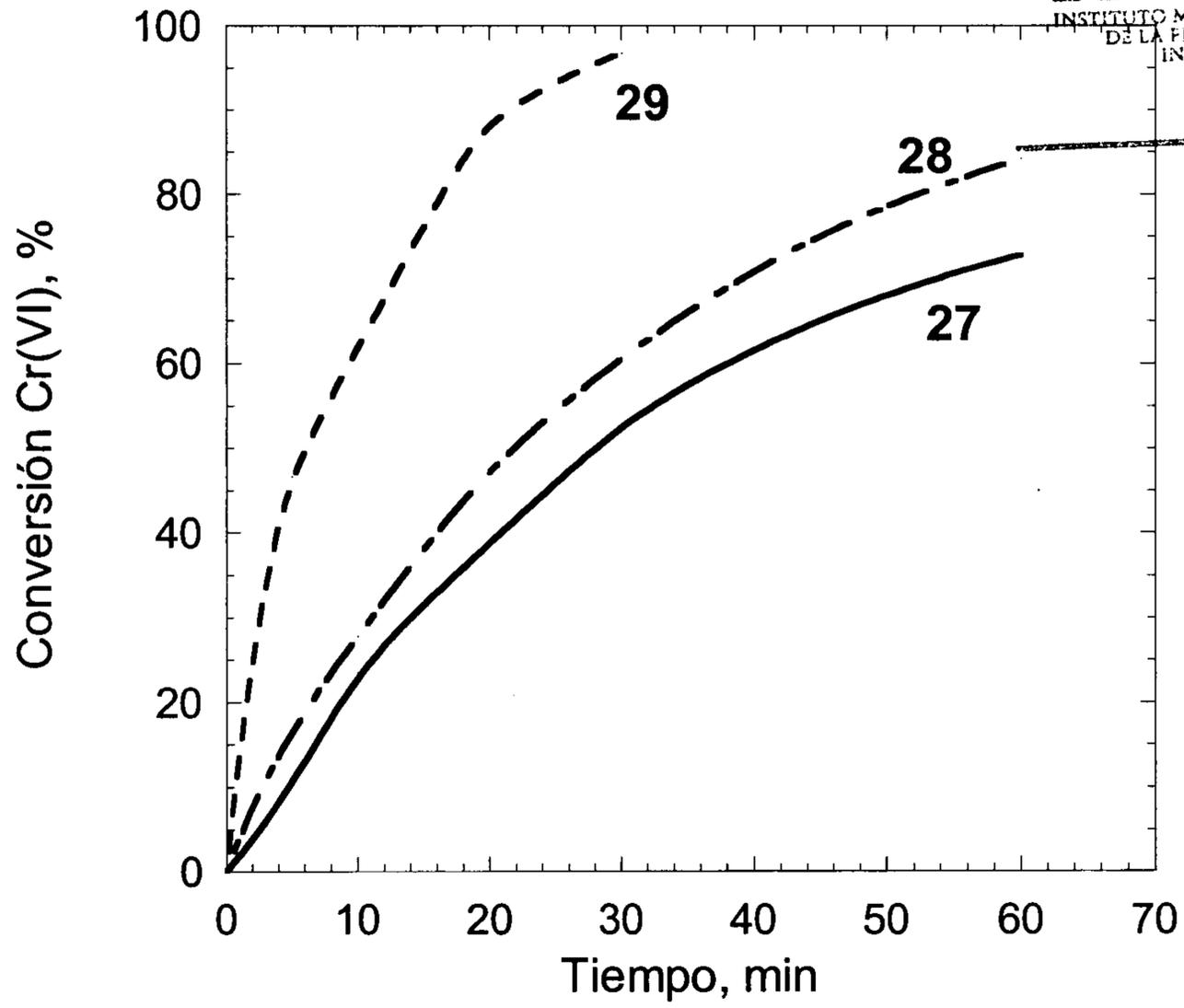
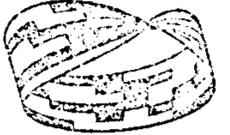


Figura 5

**Figura 6**

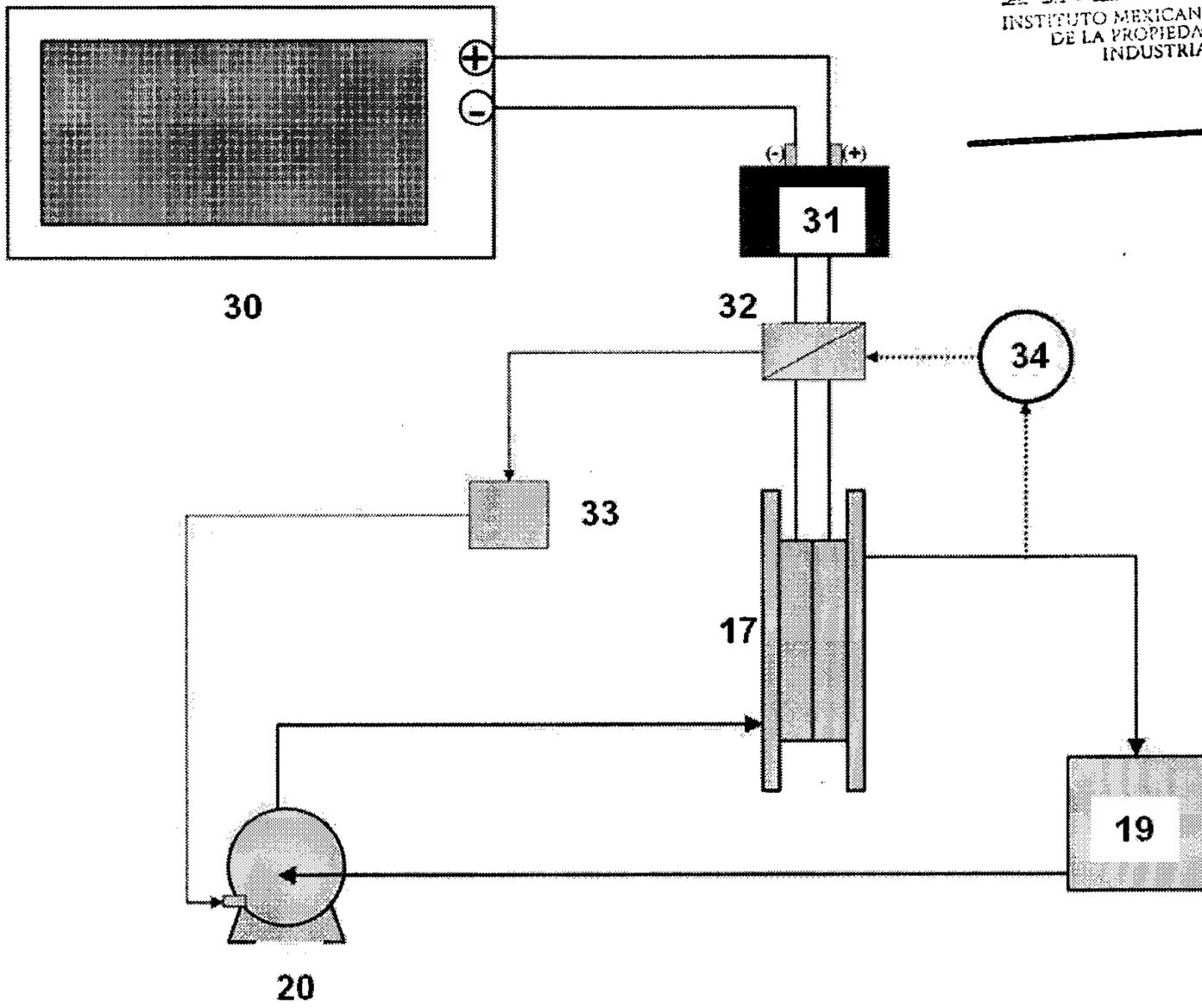
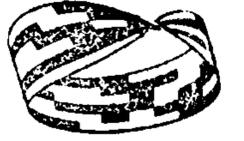


Figura 7