

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL**

**TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE PROVENIENTE DEL
LABORATORIO DEL CUERO DE CIATEC, A.C. MEDIANTE UN
PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO AMBIENTAL**

**PRESENTA:
MARIO HUMBERTO LÓPEZ ARAIZA VALENCIA**

NOVIEMBRE DE 2016

Directora de tesis:

Dra. Jennifer Alexis Bañuelos Díaz

Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas
(CIATEC, A.C.)

Co-directora de tesis:

Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega

Universidad de Guanajuato

Sinodales:

Dra. Alma Hortensia Serafín Muñoz

Universidad de Guanajuato

Dra. Juliette Alexandra Lambert

CIATEC, A.C.

Dra. Berenice Noriega Luna

Universidad de Guanajuato



CIATEC

El presente trabajo se realizó en el Centro de Innovación Aplicada en
Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.),
bajo la dirección de la Dra. Jennifer Alexis Bañuelos Díaz.

AGRADECIMIENTOS

A mi abuelo Juan, quien siempre me ha apoyado y ha hecho posible mi formación como ser humano de bien, estudiante y profesionalista, un ejemplo de dedicación, guía y motivación a seguir. A mi abuela María Luisa, quien en vida estuvo también pendiente de mí, de mi formación integral y crecimiento como persona, mi eterna gratitud y admiración. A mis abuelos paternos Mario y Magdalena, cuyo cariño ha sido importante en cada momento de mi vida.

A mis padres y hermanos, por el acompañamiento a lo largo de mi formación, por su paciencia y por creer en mí.

A mis amigos en León y de diversas etapas, tanto los más antiguos como los recientes, quienes han estado conmigo en las buenas y las malas, pues gracias a su amistad los obstáculos son más pequeños y el camino más ligero, cada paso con ustedes es una gran aventura.

A los amigos y colegas ambientales, con quienes comparto la vocación de una carrera profesional con grandes expectativas, sensibilidad y conciencia de lo que nos rodea, con los que compartí años de aprendizaje académico y personal, deseándoles el mejor de los éxitos y que logremos aportar nuestro granito de arena para generar un cambio en nuestro medio ambiente.

A la Dra. Jennifer y al Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.), por permitirme el contacto directo con la ciencia y la investigación, a través de un proyecto que sentó las bases para otros que permitirán ser parte de la solución de una problemática de atención prioritaria en la región.

A la Universidad de Guanajuato, por las oportunidades, la impartición de conocimiento, el aprendizaje, impulso y desarrollo de la conciencia en la resolución de problemáticas y proyectos con enfoques que impliquen a la sociedad.

A la Dra. Norma por sus atenciones, consejos y asesoría para la consolidación del presente trabajo.

A las Dras. Alma, Juliette y Berenice, por formar parte del jurado y compartir su conocimiento y experiencia para la evaluación de este trabajo.

RESUMEN

La curtiduría es una de las actividades productivas más importantes de la ciudad de León, Guanajuato. La transformación de piel en cuero requiere del uso de sustancias y elevados volúmenes de agua, recurso indispensable para ésta y otras actividades productivas del ser humano. La producción de cuero genera efluentes contaminantes que impactan de manera negativa a los organismos y al medio ambiente. Los efectos adversos causados por el aprovechamiento del recurso hídrico demandan la implementación de procesos que permitan su depuración con la finalidad de disminuirlos o evitarlos. Los tratamientos electroquímicos son una opción viable para los efluentes industriales, ya que por la complejidad de su composición, reportan eficiencias aceptables en su desempeño en la remoción de contaminantes.

En el presente trabajo se evaluó un proceso de electrocoagulación como alternativa para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio del cuero de CIATEC con electrodos de hierro y aluminio, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para un posterior escalamiento a una planta piloto para cumplir con la norma NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles para las descargas de aguas residuales al alcantarillado municipal. Las pruebas se efectuaron con un efluente de la etapa de curtido, a diferentes condiciones como: volumen a tratar de 0.250 y 1 litro, pH inicial de la muestra de 3.73 y ajustado a 7, a densidades de corriente de 28, 111 y 444 mA/cm² durante tiempos de reacción de 10 minutos, así como de una hora.

Se evaluaron los efectos del tratamiento en los parámetros de demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), sólidos, hierro y cromo total, pH, conductividad, temperatura, turbidez y cloruros. A la par, se analizó el consumo energético de cada una de las 11 pruebas realizadas. Las remociones de DQO obtenidas abarcan del 46 al 90%, mientras que de COT, un rango del 33 al 60%. Los valores más altos de remoción de DQO se registraron a las densidades de corriente más elevadas, lo que incrementó los costos de tratamiento, sin embargo, los niveles de disminución de otros parámetros como el COT no son los mayores obtenidos. Se observaron descensos en las concentraciones de contaminantes como el cromo total, turbidez y sólidos en todos los casos. La conductividad registró un aumento en distintas pruebas, así como el hierro total, debido a que no todo el metal disuelto de los electrodos reaccionó con los contaminantes presentes. Las condiciones en las que se removieron los mayores porcentajes de COT, además de resultar en un bajo costo y adecuada efectividad con relación a los parámetros restantes, se establecieron para los electrodos de hierro y aluminio, con ajuste del pH de la muestra inicial a 7, a una densidad de corriente de 28 mA/cm², durante una hora de tratamiento.

Para realizar una comparación, se reprodujeron las condiciones obtenidas en una muestra de proceso completo, es decir, desde la etapa de ribera hasta recurtido, teñido y engrase (RTE). Se utilizaron las densidades de corriente de 28 y 111 mA/cm², resultando en mayores remociones las pruebas efectuadas a 111 mA/cm².

La eficiencia de remoción de contaminantes es superior para las pruebas de la muestra de la etapa de curtido, ya que la de proceso completo presenta mayor diversidad y complejidad de reactivos en su composición, lo cual se refleja en menores porcentajes de desempeño del procedimiento.

Palabras clave: Electrocoagulación, curtiduría, tratamiento de agua, DQO, COT.

ÍNDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Introducción.....	10
1.2 Justificación.....	11
1.3 Hipótesis.....	12
1.4 Objetivo General	13
1.4.1 Objetivos Particulares.....	13
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 Industria de la curtiduría en León, Guanajuato	14
2.2 Generalidades del proceso de curtido	14
2.2.1 Proceso de curtido en CIATEC	16
2.2.1.1 Ribera	18
2.2.1.2 Curtido	20
2.2.1.3 Recurtido, Teñido y Engrase (RTE)	21
2.3 Efecto de la contaminación de las aguas residuales de la industria curtidora.....	24
2.3.1 Descargas de aguas residuales del laboratorio del cuero de CIATEC	25
2.4 Tratamientos convencionales para aguas de curtiduría.....	30
2.4.1 Tratamientos físicos.....	30
2.4.2 Tratamientos biológicos	30
2.4.3 Tratamientos químicos.....	32
2.5 Métodos electroquímicos.....	33
2.5.1 Electrocoagulación.....	36
CAPITULO III. METODOLOGÍA	41
3.1 Muestreo y recolección del agua residual.....	41
3.2 Caracterización de las muestras	41
3.3 Pre-Tratamiento de la muestra	43
3.4 Reactor electroquímico y electrodos.....	44
3.5 Pruebas de electrocoagulación	46
3.6 Parámetros finales	47
CAPITULO IV: RESULTADOS	48
4.1 Composición del agua residual de muestra de etapa de curtido.....	48
4.2 Parámetros iniciales de la muestra de la etapa de curtido.....	49
4.3 Tratamiento de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido M1.....	52

4.3.1 Efecto de la variación de pH en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 444 mA/cm ²	52
4.3.2 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a pH ajustado a 7.0	54
4.3.3 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a pH 3.73	56
4.3.4 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 111 mA/cm ²	57
4.3.5 Efecto de las dimensiones y densidad de corriente en la remoción de DQO y COT	59
4.3.6 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT intercalando el material utilizado para ánodo y cátodo.....	60
4.4 Análisis del consumo de energía en las pruebas de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido.....	62
4.5 Parámetros finales de la muestra de la etapa de curtido	66
4.6 Muestra de proceso completo	69
4.6.1 Composición del agua residual de la muestra de proceso completo	69
4.6.2 Parámetros iniciales de la muestra de proceso completo.....	71
4.6.3 Tratamiento de electrocoagulación de la muestra de proceso completo	72
4.6.3.1 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 28 mA/cm ²	73
4.6.3.2 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 111 mA/cm ²	74
4.7 Análisis del consumo de energía en las pruebas de electrocoagulación de la muestra de proceso completo	76
4.8 Parámetros finales de la muestra de la etapa de proceso completo	78
CONCLUSIONES	81
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	82
REFERENCIAS	83

Índice de Tablas

Tabla 1. Pieles empleadas para curtir.	15
Tabla 2. Tipo de curtido y producto obtenido.	21
Tabla 3. Tipo de curtiente y propiedades mejoradas.	22
Tabla 4. Parámetros de las aguas residuales después del proceso de curtido.	25
Tabla 5. Rangos de pH en aguas residuales en cada etapa del proceso de curtido.	26
Tabla 6. Pruebas de electrocoagulación en la muestra de la etapa de curtido.	46
Tabla 7. Proceso generado el 21/01/2016 en la etapa de curtido.	48
Tabla 8. Parámetros iniciales de la muestra de la etapa de curtido.	49
Tabla 9. Parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996.	51
Tabla 10. Consumo energético por m ³ para la muestra de la etapa de curtido.	63
Tabla 11. Consumo energético por gramo de COT removido de las muestras de la etapa de curtido.	65
Tabla 12. Parámetros finales de las pruebas de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido.	66
Tabla 13. Etapa de ribera 18/02/2016.	70
Tabla 14. Etapa de ribera 18/02/2016.	70
Tabla 15. Etapas de curtido y RTE 18/02/2016.	70
Tabla 16. Etapa RTE 18/02/2016.	71
Tabla 17. Parámetros iniciales de la muestra de proceso completo.	71
Tabla 18. Pruebas de electrocoagulación muestra de proceso completo.	73
Tabla 19. Consumo energético por m ³ de la muestra de proceso completo.	76
Tabla 20. Consumo energético por gramo de COT removido de las muestras de proceso completo.	77
Tabla 21. Parámetros finales de las pruebas de electrocoagulación de la muestra de proceso completo.	79

Índice de Gráficos

Gráfico 1. Porcentaje de remoción de DQO de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido con variación de pH.	53
Gráfico 2. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación de pH.	54
Gráfico 3. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH ajustado a 7.	55
Gráfico 4. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH ajustado a 7.	55
Gráfico 5. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH 3.73.	56
Gráfico 6. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH 3.73.	57
Gráfico 7. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos con densidad de corriente de 111 mA/cm ²	58
Gráfico 8. Porcentaje de remoción del COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos con densidad de corriente de 111 mA/cm ²	58
Gráfico 9. Porcentaje de remoción de DQO de la etapa de curtido con variación de las dimensiones de los electrodos y densidad de corriente.	59

Gráfico 10. Porcentaje de remoción de COT de la etapa de curtido con variación de las dimensiones de los electrodos y densidad de corriente.	60
Gráfico 11. Porcentaje de remoción de DQO de la etapa de curtido intercalando el material de electrodo utilizado para ánodo y cátodo.	61
Gráfico 12. Porcentaje de remoción de COT de la etapa de curtido intercalando el material de electrodo utilizado para ánodo y cátodo.	62
Gráfico 13. Consumo energético (kWh/m ³) de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido.	63
Gráfico 14. Costo energético (\$MXN) pruebas de la muestra de la etapa de curtido.	64
Gráfico 15. Consumo energético por gramo de COT (kWh/g COT) removido de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido.	65
Gráfico 16. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 28 mA/cm ²	73
Gráfico 17. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 28 mA/cm ²	74
Gráfico 18. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 111 mA/cm ²	75
Gráfico 19. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 111 mA/cm ²	75
Gráfico 20. Consumo energético (kWh/m ³) de las pruebas de la muestra de proceso completo.	76
Gráfico 21. Costo energético (\$MXN) pruebas de la muestra de proceso completo.	77
Gráfico 22. Consumo energético por gramo de COT (kWh/g COT) removido pruebas de la muestra de proceso completo.	78

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la piel.	15
Figura 2. Proceso de curtido de pieles.	16
Figura 3. Tambores del laboratorio del cuero de CIATEC.	17
Figura 4. Proceso de curtido en CIATEC.	18
Figura 5. Pieles curtidas en CIATEC.	23
Figura 6. Composición de los efluentes del proceso de curtido.	26
Figura 7. Proceso de electrocoagulación.	38
Figura 8. Muestra 1 (M1).	44
Figura 9. Muestra 2 (M2).	44
Figura 10. Diferentes tamaños de electrodos después de las pruebas de electrocoagulación.	45
Figura 11. Prueba de electrocoagulación.	46
Figura 12. Secuencia de presentación y análisis de resultados.	48
Figura 13. Prueba de cloruros en M1. De izquierda a derecha: M1 sin diluir, M1 dilución 1:10, M1 dilución 1:100.	50
Figura 14. Interferencia por cloruros en la determinación de la DQO en M1.	50
Figura 15. Diagrama de distribución de especies de cromo.	51
Figura 16. Prueba de cloruros en M2. De izquierda a derecha: M2 sin diluir, M2 dilución 1:10.	72
Figura 17. Prueba A. Fe ³⁺ y Fe(OH) ₃ suspendidos en el agua.	80

ABREVIATURAS

TÉRMINOS Y CLAVES

CIATEC	Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas
M1	Muestra de la etapa de curtido
M2	Muestra de proceso completo
RTE	Recurtido, teñido y engrase

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

COT	Carbono Orgánico Total
DQO	Demanda Química de Oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno

SÍMBOLOS DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Al	Aluminio
Cr	Cromo
Fe	Hierro

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El proceso de curtido consiste en someter las pieles de animales a una serie de tratamientos con diversas sustancias, destinadas a la modificación química y física de las mismas, con la finalidad de obtener un material duradero, con propiedades imputrescibles, poco permeable al agua, flexible y suave, denominado cuero (Téllez *et al.* 2004). El cuero es una materia prima importante para otros sectores productivos como el del calzado, prendas de vestir, accesorios, marroquinería, entre otros (López, 2010).

En la ciudad de León, Guanajuato, la curtiduría es una de las actividades productivas más importantes, aportando un aproximado de las dos terceras partes del total de la cantidad de pieles que se producen en la República Mexicana (Pardo *et al.* 2015).

El proceso de curtido abarca cuatro etapas principales: ribera, curtido; re-curtido, teñido y engrase (éstas tres últimas agrupadas dentro de una sola denominada por sus siglas RTE) y acabado. En cada una de las etapas, la transformación de la piel en cuero requiere del consumo de cantidades elevadas de agua y productos químicos, lo que genera efluentes contaminados con altas concentraciones de cromo, sales, materia orgánica y otros compuestos que pueden producir impactos adversos a los organismos y al medio ambiente (Lorber *et al.* 2007). Se ha reportado que por cada tonelada de piel procesada, se producen alrededor de 30-40 m³ de agua residual (Suthanthararajan *et al.* 2004), que son descargados a los sistemas de alcantarillado y cuya composición diferirá según el proceso que se tenga en planta y la finalidad para la que esté destinada el producto.

El daño al medio ambiente causado por la industria de la curtiduría, es equiparable al ocasionado por las industrias del petróleo y la minería (Esparza y Gamboa, 2013). Por su composición, los efluentes son difíciles de tratar y existe una diversa gama de tratamientos probados para su depuración. Debido a la presencia de sustancias químicas complejas, los tratamientos biológicos son difíciles de aplicar debido a la inhibición de la actividad de los microorganismos en el medio, disminuyendo su eficiencia, por lo que son necesarias operaciones terciarias para continuar con el mismo (Panizza y Cerisola, 2004). Existen tratamientos químicos como la coagulación, en donde se agregan reactivos como sulfato de aluminio y cloruro férrico (Song *et al.* 2004), los cuales causan contaminación secundaria debido a las reacciones que presentan en el medio (Feng *et al.* 2007); así como procesos de precipitación para la remoción de cromo, que conducen a la formación de lodos tóxicos por la presencia de éste en su composición, generando un problema adicional. Por otra parte, se han efectuado pruebas con métodos de separación por membranas o de intercambio iónico, que suponen un alto costo, por lo que se vuelven poco viables (Aravindhan *et al.* 2004).

Los procesos electroquímicos para el tratamiento de efluentes industriales han cobrado importancia en la actualidad debido a la obtención de resultados favorables en su desempeño (Sengil *et al.* 2009). La electrocoagulación ha sido estudiada en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, reduciendo significativamente concentraciones de demanda química de oxígeno, turbidez y cromo en un tiempo reducido y a bajo costo (Espinoza-Quiñones *et al.* 2009). La aplicación de corriente eléctrica sobre electrodos elaborados a partir de metales como hierro y aluminio, propicia la liberación de iones, que

forman hidróxidos en el medio y fungen como coagulantes para los compuestos contaminantes (Eliana *et al.* 2010). Así mismo, se producen burbujas de gas que ayudan a la flotación de los flóculos con los contaminantes, para que estos puedan ser retirados posteriormente por sedimentación, filtración o secado.

En el Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.) ubicado en la ciudad de León, en el estado de Guanajuato, se cuenta con un laboratorio del cuero, en el que se realizan proyectos, cursos y asesorías relacionados con el uso de tambores, maquinaria y mobiliario para llevar a cabo el curtido de pieles, que van desde el proceso mineral con sales de cromo, al vegetal, según sea el fin para el que se destine el producto terminado; sin embargo, el tipo de proceso predominante es el curtido al cromo. Estas operaciones generan efluentes contaminantes que deben tratarse con el objetivo de lograr en un futuro el reúso del recurso hídrico.

Para atender esta problemática, se desarrolló como proyecto de investigación en el año 2012, el diseño y construcción de un prototipo de tren de tratamiento de aguas residuales en la institución, que se destinó en un principio para efectuar pruebas en efluentes de una curtidora externa. Se probaron distintos métodos a nivel laboratorio para el tratamiento de las aguas contaminadas y posteriormente, se pusieron en marcha las unidades del prototipo construido, entre las que se encontraba un electrocoagulador. Tras la discontinuación del proyecto, las pruebas en la planta de tratamiento se detuvieron y el equipo ya no fue utilizado.

En este trabajo se analiza el efecto de un tratamiento de electrocoagulación a nivel laboratorio sobre un efluente del laboratorio del cuero de CIATEC, de tal manera que se tenga un antecedente que permita el escalamiento y la reactivación del tren de tratamiento de la planta para estos efluentes en estudios posteriores. Las pruebas del presente trabajo se efectuaron con la finalidad de conocer tanto la eficiencia de remoción de los contaminantes presentes en el mismo, así como la viabilidad de costos del proceso.

1.2 Justificación

El agua es un recurso vital para todos los organismos del planeta. Los seres humanos la consumen y utilizan de distintas formas en la vida diaria. Una de ellas es en el sector industrial, para la producción de bienes materiales. La industria curtidora es una de las más importantes en la ciudad de León y emplea grandes volúmenes de agua para llevar a cabo la transformación de piel en cuero. Distintos reactivos son añadidos al agua para que actúen sobre la piel y eviten que sea putrescible, de tal manera que se generan efluentes altamente contaminados con aquellos componentes que no reaccionaron o que resultaron de la acción sobre la piel en las diferentes operaciones unitarias del proceso.

Los vertidos poseen una alta carga contaminante que incluyen materia orgánica, sales, agentes curtientes como el cromo, sólidos y otras sustancias que representan impactos negativos a los seres vivos y al medio ambiente. Es por esta problemática que los efluentes requieren de un tratamiento antes de ser descargados, para evitar que dichos impactos ocurran y que a su vez se generen otros, como la desestabilización de los sistemas

biológicos de tratamiento por la acción de tóxicos como el cromo en las plantas de aguas residuales municipales.

Los métodos electroquímicos, entre los cuales se encuentra la electrocoagulación, son una opción viable para el tratamiento de los efluentes de procesos de curtido, debido a que se ha demostrado su eficiencia en distintos trabajos de investigación en México (Isarain-Chávez *et al.* 2014) y el mundo (Kongjao *et al.* 2008, Kurt *et al.* 2007). La electrocoagulación posee además, ventajas como el ahorro económico, ya que no se necesita comprar reactivos químicos que se adicionen constantemente, no generan contaminación secundaria por la presencia adicional de compuestos como sales de aluminio o hierro y no presentan problemas de remoción como los tratamientos biológicos, en los que los microorganismos son afectados por los compuestos químicos presentes en el agua (Lofrano *et al.* 2013). El proceso de electrocoagulación requiere de la aplicación de energía eléctrica sobre electrodos metálicos, que propician las reacciones químicas con los contaminantes del medio acuoso, permitiendo disminuir su concentración en tiempos cortos de reacción y eliminando la necesidad de monitorear múltiples condiciones como oxígeno administrado, temperatura, proliferación de microorganismos, entre otros característicos de los sistemas convencionales de tratamiento.

El presente trabajo se realiza por la necesidad de implementar un tratamiento a las aguas residuales generadas en los procesos de curtido de pieles del laboratorio del cuero del Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.) por su elevada concentración de contaminantes. Anteriormente se construyó e intentó implementar un proceso de electrocoagulación a escala piloto en un tren de tratamiento en CIATEC, a muestras provenientes de una curtiduría externa. El proyecto no continuó y la proyección a futuro del presente trabajo es retomar el uso de la planta para tratar las aguas residuales del laboratorio del cuero por medio del sistema de electrocoagulación y evitar el impacto negativo a la salud de los organismos y al medio ambiente. Por lo anterior, es importante el desarrollo de pruebas en laboratorio de este método electroquímico, para que se tenga un antecedente sobre la viabilidad y eficiencia del mismo en la remoción de contaminantes del efluente generado en el laboratorio del cuero de CIATEC.

1.3 Hipótesis

El tratamiento por electrocoagulación disminuirá la carga contaminante del efluente del laboratorio del cuero de CIATEC, A.C. en un 70%, permitiendo considerarlo como una opción viable para su implementación y posterior escalamiento.

1.4 Objetivo General

Evaluar el efecto de un tratamiento por electrocoagulación con electrodos de hierro y aluminio en un efluente proveniente del laboratorio del cuero del Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.).

1.4.1 Objetivos Particulares

1. Caracterizar la composición fisicoquímica del efluente de un proceso de distintas etapas de curtido de piel bovina de CIATEC.
2. Llevar a cabo un tratamiento por electrocoagulación tomando en cuenta las variables que influyen en el proceso como el material de los electrodos, la densidad de corriente, el pH de la muestra y la distancia entre los electrodos.
3. Determinar la eficiencia de remoción de contaminantes en el efluente analizando los parámetros de demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), turbidez, pH, conductividad, cloruros, sólidos, hierro y cromo total.
4. Analizar la viabilidad económica del proceso de electrocoagulación para el tratamiento de los efluentes del laboratorio del cuero de CIATEC.

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Industria de la curtiduría en León, Guanajuato

En México, las empresas del ramo de la curtiduría se encuentran distribuidas de la siguiente manera: 76% en el estado de Guanajuato con 808 industrias; seguido de Jalisco con el 10% con 103 establecimientos, de un total de 1064 en la República Mexicana. El porcentaje restante se localiza en otros lugares del país (INEGI, 2014).

La disponibilidad de materia prima, la mano de obra y la tradición artesanal, han propiciado el desarrollo de la industria del curtido en la República Mexicana. Actualmente, nuestro país se ubica entre los diez mayores productores de pieles a nivel mundial, generando un aproximado del 4% de la producción a nivel global (Rentería, 2006).

La industria de la curtiduría en León, Guanajuato, tiene su mayor auge en el siglo XIX, cobrando importancia por su expansión en talleres familiares en el municipio, que poco a poco fueron incrementándose hasta alcanzar la proporción industrial que impera hasta la actualidad (Hernández, 2005). El sector curtidor se encuentra fuertemente ligado con el del calzado, por lo que se conoce a la ciudad de León como la “capital mundial del calzado” (Rentería, 2006).

La industria de la curtiduría de León aporta el 60% de la producción de cuero a nivel nacional (Ramírez, 2011), contando con 793 empresas que representan el 75% del total de las pertenecientes al ramo en el país y genera, dentro del sector cuero-calzado, un aproximado de 266,000 empleos directos (Álvarez-Castañón, 2014).

Esta actividad económica representa el 1% del PIB de manufactura nacional, 30% del estatal y 60% del municipal. En el sector del calzado, las pieles representan dos tercios del costo del zapato que se elabora, lo que reitera su importancia en esta actividad productiva. (Hernández, 2005).

2.2 Generalidades del proceso de curtido

El proceso de curtido implica la transformación de pieles provenientes de animales en cuero, por medio de la estabilización de las fibras de colágeno presentes en la piel, empleando agentes curtientes como sales de cromo, aluminio, circonio o extractos vegetales, para evitar su descomposición y propiciar su uso de manera sencilla (Figueredo, 2010). Existe una gama muy amplia de productos elaborados con cuero que van desde prendas de vestir, calzado, marroquinería, talabartería y otros accesorios. (Pacheco-Vega, 2004).

Para llevar a cabo dicha transformación, la materia prima principal puede provenir de distintos animales, de acuerdo a la finalidad que tendrá el producto y el proceso aplicado.

En la Tabla 1 se enuncian los tipos de pieles más utilizadas en esta industria:

Tabla 1. Pieles empleadas para curtir.

Ganado	Procedencia
Bovino	Res, vacuno
Ovino	Oveja, borrego
Caprino	Cabra
Porcino	Cerdo
Equino	Caballo

Pudiendo además, existir otros tipos de pieles sometidas a curtido de otros animales como peces, reptiles y mamíferos como zorros, conejos, etc.

La estructura de la piel, como se observa en la Figura 1, posee diversos componentes como la epidermis y la dermis. En esta última se encuentran la flor y el corium. Otros constituyentes son el pelo, glándulas sudoríparas y sebáceas, así como grasa del tejido subcutáneo. De todos los anteriores, el más importante para la transformación de la piel en cuero es la flor, ya que es la que le brindará las características necesarias para su empleo como materia prima en otros procesos productivos.

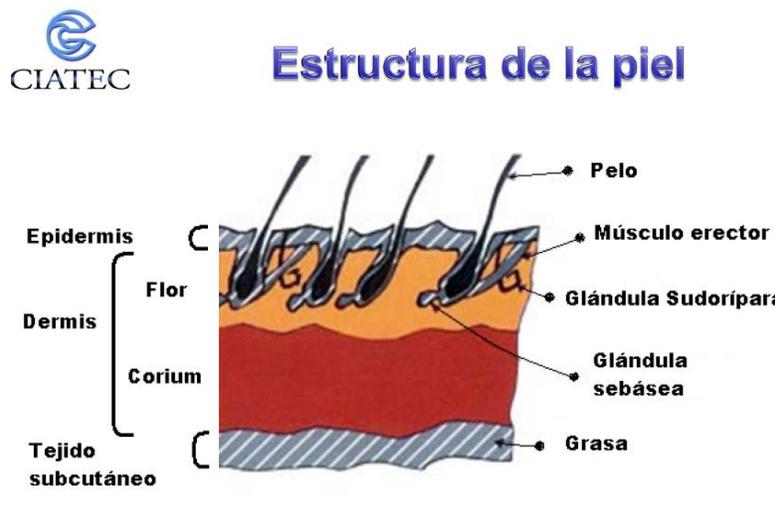


Figura 1. Estructura de la piel.

Fuente: Conocimiento técnico de materiales y sus requisitos. CIATEC.

El diagrama de flujo del proceso mostrado en la Figura 2 presenta las etapas de un método global de las curtidorías de México y el mundo.

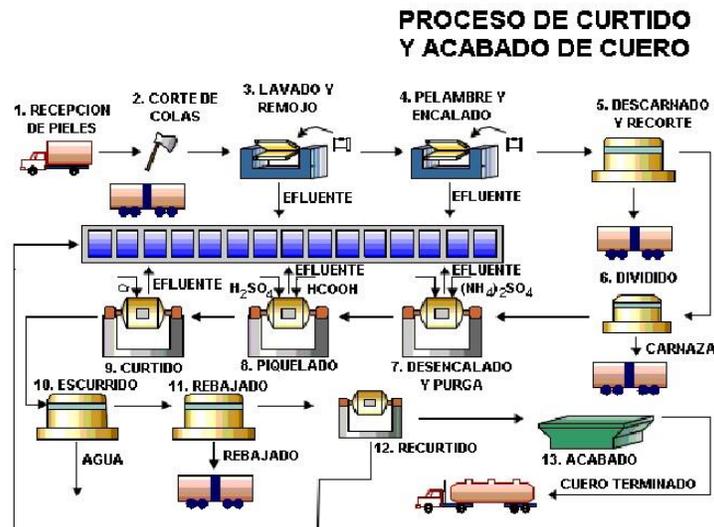


Figura 2. Proceso de curtido de pieles.
Fuente: researchgate.net

Las etapas del proceso general para convertir una piel en cuero son cuatro: Ribera, curtido, re-curtido (RTE) y acabado (Salas, 2005), que serán descritas en el apartado siguiente.

2.2.1 Proceso de curtido en CIATEC

El CIATEC es un centro del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), fundado en 1976 como una instancia de apoyo a la innovación. El sector empresarial de la ciudad de León, realizó una petición al CONACYT para que se tuviera un centro de desarrollo tecnológico en el que se apoyara al sector de la industria del cuero y el calzado.

Sus objetivos principales fueron desde el inicio la mejora, fortalecimiento y certificación del desempeño de la cadena productiva del cuero-calzado de la región. Posteriormente, se extendió a la mejora de la competitividad de empresas de distintos ramos, a través de la certificación de sus productos, asistencia técnica, análisis de procesos, capacitación, servicios de laboratorio y generación de proyectos enfocados a la investigación tecnológica. Con el paso del tiempo, las áreas de especialización se extendieron: ambiental, bio-mecánica y materiales; además de continuar con la del cuero-calzado (CIATEC, 2006).

Dentro del área de cuero-calzado, encontramos actividades que buscan aportar e incrementar el conocimiento en esta materia, que involucran tanto la parte teórica, el análisis económico, productivo y ambiental de la curtidoría, como un parte práctica realizada en las instalaciones del centro. Enseguida se describen las actividades sobre el curtido de pieles en CIATEC, el fin con el que son efectuadas y los procesos que implican, para el desarrollo del presente trabajo.

En CIATEC, predomina el curtido de pieles de ganado bovino, aunque dependiendo de los proyectos y trabajos que se tengan, se curten el resto de pieles de los diferentes animales. El proceso de curtido de CIATEC contempla actividades prácticas del laboratorio del cuero de la institución, las cuales abarcan:

1. Proyectos
2. Cursos
3. Asesorías y servicios

Los proyectos van desde investigaciones internas como externas de CIATEC donde se utilizan los tambores y maquinaria para poder desarrollarlos. Los cursos se imparten de manera teórica al principio y posteriormente, el módulo práctico se lleva a cabo en el laboratorio de curtido, donde se explican las partes del proceso a las que se enfoca el plan de estudios. Las asesorías y servicios se pueden dar tanto a personas del lugar, como a externos para mostrarles el proceso de curtido o partes del mismo.

En la Figura 3 se muestran los tambores en los que se curte la piel en CIATEC durante las diferentes actividades que se imparten.



Figura 3. Tambores del laboratorio del cuero de CIATEC.
Fuente: Archivo propio.

Las tres modalidades de actividad en el laboratorio del cuero generan efluentes que contienen elevados niveles de contaminantes como: materia orgánica, sólidos, concentraciones importantes de cromo, sales, entre otros.

En la Figura 4, se presenta un diagrama del proceso de curtido general en el laboratorio del cuero de CIATEC:

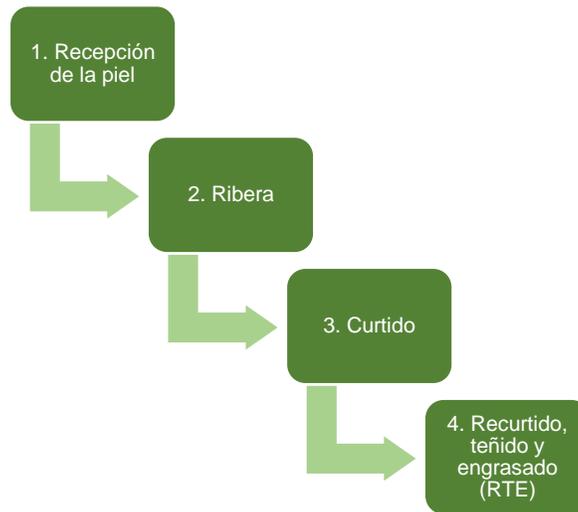


Figura 4. Proceso de curtido en CIATEC.
Fuente: Elaboración propia.

La etapa de acabado se lleva a cabo en otro laboratorio dentro de las instalaciones de CIATEC, por lo que no se consideró su inclusión en el presente trabajo.

A continuación se describe de manera detallada el proceso de curtido implementado en CIATEC posterior a la recepción de pieles.

2.2.1.1 Ribera

1. Remojo

La etapa de remojo consiste en hidratar la piel, quitando a su vez la materia orgánica presente (que se encuentra conformada por sangre, estiércol y otras impurezas), además de restos de sales que pudiera tener de su secado previo, para evitar la putrefacción por acción biológica. En cada etapa del proceso debe tenerse un pH determinado para efectuar con éxito las operaciones, en este primer paso, se tendrá un $\text{pH} = 7$.

2. Pelambre

Consiste en retirar el pelo de la piel por medio de la aplicación de reactivos químicos (cal y sulfuro de sodio) que permiten ablandar y desintegrar la queratina de la raíz. Con esto también se permite abrir la estructura fibrosa para facilitar la penetración de los agentes curtientes de las siguientes operaciones.

El efluente de esta etapa tiene un alto contenido de pelo residual, así como todos los remanentes de sustancias que se aplicaron. El pH tendrá un incremento, con valores de 11.5 – 12 por la acción de los sulfuros sobre la piel.

3. Desencalado

La operación consiste en eliminar la cal y los productos químicos añadidos en el pelambre. Con este paso se favorece el deshinchamiento de la piel y un ajuste del pH con la adición de sustancias como ácido sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl), entre otros, para la continuidad de las etapas posteriores, por lo que los valores de pH deberán bajar a 8 - 8.5.

De no eliminarse la cal adecuadamente, puede generar características indeseables en la piel como propensión al quiebre y textura acartonada.

4. Rendido

Se limpian las fibras de la piel y los poros, quitando las proteínas distintas al colágeno por medio de la adición de enzimas. También se procura debilitar y retirar la raíz del pelo que permanece sujeta a los folículos pilosos, se continúa con el deshinchamiento de la piel y ocurre la degradación de grasas por la acción enzimática.

El pH en este paso se mantiene en valores de 8 – 8.5, ya que la actividad de las enzimas no modifica dicha condición.

5. Desengrasado

Antes de curtir las pieles, se eliminan las grasas presentes para evitar manchas y erupciones que disminuyan su calidad al entrar en contacto con los agentes curtientes del paso siguiente. El procedimiento de desengrasado se realiza únicamente con tensoactivos en caso de que se trate de pieles vacunas, mientras que pieles ovinas y de otros animales requieren de la adición de disolventes para una reacción eficaz. El pH en esta parte del proceso continúa en valores de 8-8.5, aunque para un mejor desempeño de los reactivos, se recomienda disminuirlo hasta 4 en el paso previo. La cantidad de grasa que se retire variará según el tipo de piel que se tenga, aunado a otros factores como la zona geográfica en la que fue criado, por ejemplo.

Una vez que se aplicaron los pasos anteriores, se procede a realizar el curtido de la piel, la operación principal del proceso.

2.2.1.2 Curtido

1. Piquel

En la operación de piquel se prepara la piel para curtirla en el siguiente paso. El piquelado es importante para evitar que en el curtido, los agentes solo ejerzan su efecto de manera superficial y el cuero resultante no sea de las características deseadas, ya que sería quebradizo y de tacto áspero.

El pH será el indicador fundamental de este proceso, ya que se encontrará en el rango de 2.5-3 debido a la adición de ácido fórmico (CH_2O_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl), permitiendo que el curtiente aplicado en la etapa posterior penetre de manera adecuada en la piel.

2. Curtido

El fin primordial del curtido de pieles es generar un producto imputrescible, por lo que esta operación es la más importante dentro del proceso global.

Aún con las operaciones y sustancias añadidas a lo largo del proceso, las pieles son susceptibles a la acción enzimática de microorganismos, por lo que se puede realizar un secado antes para eliminar esta característica y continuar con el paso de curtido.

Una vez que se sometió la piel al secado previo, se trata con un agente curtiente, que por medio de reacciones químicas, da lugar a:

- Mejorar la estabilidad a las enzimas microbianas.
- Aumentar la resistencia a altas temperaturas.
- Reducir el efecto del secado.

Se pueden adicionar sustancias minerales o vegetales. Las sustancias minerales pueden ser sales de cromo (Cr), aluminio (Al) y circonio (Zr); mientras que las vegetales utilizan extractos a partir de mimosa, quebracho, castaño, entre otras. Desde este punto, la piel sometida a curtido, se denomina "cuero".

El curtido logra la estabilización del colágeno de la piel, proteína que forma enlaces covalentes, coordinados, puentes de hidrógeno, etc., dependiendo del tipo de curtiente aplicado, otorgándole la resistencia a microorganismos y a altas temperaturas como se mencionó anteriormente. El pH óptimo de esta etapa es de 2-2.3 manteniéndose similar al del piquelado debido a la diversa gama de curtientes que se tiene. En CIATEC, se realizan tanto el curtido con sales metálicas como el vegetal, de acuerdo al tipo de piel que se utilice y el fin para el que sea destinado.

En la Tabla 2, se relacionan los tipos de curtido con el uso que se les da a los productos de cuero:

Tabla 2. Tipo de curtido y producto obtenido.

Tipo de curtido	Artículo a obtener
Curtido al cromo	Confección Marroquinería Cuero para corte Cuero para forro
Curtido al aluminio	Pelotas de softbol
Curtido al vegetal	Suela Vaqueta o vaquetilla Forro

3. Basificado

Propicia la fijación de las sales de cromo o los curtientes aplicados al cuero, mediante la adición de álcalis como bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y óxido de magnesio (MgO). Se debe verificar que el cromo haya penetrado la piel para poder administrar los álcalis, una vez hecho esto, se aplicarán lentamente cuidando que no se formen precipitados. Por la adición de los álcalis, el pH subirá hasta 3.9-4 en esta etapa.

Para asegurar la buena calidad del producto y mejorar sus características, se lleva a cabo la operación de recurtido, teñido y engrase (RTE).

2.2.1.3 Recurtido, Teñido y Engrase (RTE)

1. Lavado

Consiste en eliminar el exceso de curtientes y sustancias utilizadas en los procedimientos previos. El pH se mantendrá en el valor anterior por la concentración de sustancias presentes en el medio. Posteriormente el cuero se pone a secar o escurrir antes de continuar el proceso.

2. Raspa

También llamado “rebajado”, es la operación en la que el espesor del cuero se adapta uniformemente. Se utiliza una máquina basada en la rotación de un cilindro con cuchillas de filo helicoidal, en función a la finalidad para la que el cuero esté destinado y el tamaño del mismo. No se utiliza agua, únicamente se generarán excedentes de cuero y grasa. La raspa facilita la penetración de productos químicos de los pasos posteriores del proceso al abrir las fibras del material. Más adelante ya no se efectuará ninguna acción con respecto al grosor.

3. Neutralizado

Se neutraliza la acidez del cuero por la administración de sustancias que permitan el acoplamiento uniforme de recurtientes y colorantes más adelante.

Cuando se utiliza cromo, el cuero curtido presenta características catiónicas. Los productos utilizados después son aniónicos, por lo que con la neutralización se disminuye su carácter catiónico y se facilita la incorporación de los mismos. El pH subirá hasta un rango de 4.2-6 por las bases que se agregan.

4. Recurtido

En esta etapa se busca otorgar elongación y resistencia al cuero según el tipo de producto que se va a elaborar. Se le dan características finales al cuero que no son posibles de otorgarse con un solo curtido convencional.

Las mejoras que se obtienen con este proceso son:

- Mayor resistencia al agua.
- Aumento de blandura.
- Se favorece la igualación de la coloración posterior.
- Corrección de defectos en el curtido anterior.

De acuerdo al tipo de curtiente que se utilice en esta parte, se obtendrán las siguientes propiedades mostradas en la Tabla 3, si se llevó a cabo el curtido con cromo:

Tabla 3. Tipo de curtiente y propiedades mejoradas.

Tipo de curtiente	Mejoramiento
Cromo	Estabilidad al calor, aptitud para la coloración
Aluminio/Circonio	Brillo, finura de la flor, estructura de la fibra
Vegetal y sintanes	Tacto, firmeza, soltura

El pH se debe mantener en el rango de 4.2-6 para continuar con las operaciones.

5. Teñido

Conjunto de procedimientos para conferirle al cuero una coloración, ya sea de manera superficial, en parte del grosor o en todo su espesor, con el fin de mejorar su apariencia, incrementar su valor y adaptarlo a la moda.

En este paso, se tomarán en cuenta características como:

- Propiedades intrínsecas de comportamiento del cuero con los diferentes tipos de teñido que se tengan y el tipo de curtido al que se sometió.

- Propiedades del teñido, de acuerdo al tipo de penetración que se quiere lograr; resistencia a la luz, variaciones que pudiera presentar por radiación U.V.; oxidación del aire; solidez al sudor y a los acabados que se le darán.
- Propiedades de los colorantes: intensidad, tono, grado de penetración y fijación, afinidad al cuero.
- Uso que se le dará al producto final: calzado, ropa, industria.

El pH disminuirá hasta 3.7-3.9 para mayor eficiencia de los reactivos en este paso.

6. Engrase

En el pelambre, desengrase y raspa se eliminaron la mayor parte de grasas y aceites presentes de manera natural en la piel. Después del proceso de curtido, el material no tiene la suficiente lubricación para impedir que se seque. El cuero resultante es duro, poco flexible y por ende, menos agradable al tacto. La piel en su estado natural posee un 70-80% de humedad de su peso total, lo cual les confiere turgencia y flexibilidad.

El engrase es el último proceso en fase acuosa de la elaboración del cuero, teniendo influencia sobre sus propiedades físicas y mecánicas. Algunas se enuncian a continuación:

- Resistencia a la tracción y desgarro.
- Humectabilidad.
- Tacto, por la lubricación superficial.
- Impermeabilidad al agua según el tipo y cantidad de grasa administrada.

Los productos engrasantes se depositan en las fibras del cuero, gracias a la acción mecánica del tambor o dispositivo en el que se realiza, por los fenómenos de tensión superficial, capilaridad y absorción. El pH no cambiará al ejecutar esta operación, por lo que continúa en el rango de 3.7-3.9.

Una vez concluida la etapa de RTE, se coloca al cuero sobre alguna repisa o superficie para dejarlo secar y se destina a su incorporación en otro proceso, ya sea en el laboratorio de acabado o como parte de catálogos de productos, muestrarios de los cursos, entre otros.

En la Figura 5 se observa el cuero elaborado a partir de piel bovina al final del proceso de curtido de CIATEC.



Figura 5. Pieles curtidas en CIATEC.
Fuente: Archivo propio.

2.3 Efecto de la contaminación de las aguas residuales de la industria curtidora

El sector industrial en México representa un caso importante de explotación de recursos hídricos, así como de contaminación a los mismos por sus descargas de aguas residuales (Tagle *et al.* 2015).

La industria de la curtiduría descarga efluentes contaminantes de 100 m³ por cada 1000 kg de piel tratada en el procedimiento global (García-Jiménez *et al.* 2005). En cada una de las operaciones del proceso productivo, se utiliza gran variedad de sustancias químicas, por lo que estas aguas residuales contienen altos volúmenes de materia orgánica, sólidos suspendidos, sales, cromo y otros componentes (Pire *et al.* 2010). Las fases que más aportan carga contaminante son las de ribera y curtido, por la presencia de concentraciones elevadas de materia orgánica y excedentes de curtientes como el cromo, respectivamente. La composición de los vertidos diferirá según el proceso que se tenga en planta y el producto final que se busque.

Las descargas de las empresas curtidoras de León se han efectuado directamente a lo largo del tiempo a los sistemas de alcantarillado de aguas residuales municipales sin recibir tratamiento (Pardo *et al.* 2015), lo cual propicia que no sólo se mezclen con los efluentes domésticos, sino también con los de otras industrias y la carga contaminante sea mayor. Esto impacta en el desgaste y corrosión de los materiales como el concreto y el acero de las tuberías del drenaje y al llegar a las plantas tratadoras, la presencia de compuestos tóxicos como el cromo, desestabilizan los sistemas biológicos y afectan a su vez el funcionamiento general de la planta.

En León, 5 millones de cueros son procesados al año, implicando el gasto de 1,254,750 litros de agua por año por la industria de curtido (Valderrama, 2004).

El impacto ambiental negativo se ha incrementado por los prolongados periodos en los que el manejo de los desechos de la industria del curtido ha sido inadecuado, aunado a que la implementación de sistemas de control de la contaminación se ha obstaculizado por las condiciones económicas y sociales que han prevalecido. Se llevaron a cabo estudios en la cuenca del Río Turbio y sobre el agotamiento de los acuíferos de la región por la sobreexplotación, lo que ha despertado el interés de la comunidad, la industria y las autoridades, por tomar decisiones para poner en marcha soluciones que permitan frenar esta problemática y actuar en consecuencia de manera efectiva (Rentería, 2006). Recientemente, el organismo encargado del saneamiento de las aguas residuales de la ciudad, el Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL), reconoció la necesidad de intervenir ante esta problemática, por lo que ha generado estrategias para atender la situación y disminuir los impactos al ambiente y la salud, incentivando a los curtidores al tratamiento de los efluentes y la mejora de sus procesos.

Por lo anterior, es importante conocer la composición de los efluentes para determinar el tratamiento y otras soluciones con respecto a la contaminación que presentan.

En la Tabla 4 se muestran los valores de los parámetros de los contaminantes de las aguas residuales de curtido según Esparza y Gamboa (2013).

Tabla 4. Parámetros de las aguas residuales después del proceso de curtido.

Parámetro	Curtido al cromo (mg/l)
DQO	2,500
Cloruros	2,500
Cromo (Cr ³⁺)	70
Sólidos totales	10,000
Sólidos suspendidos	2,500
Sólidos sedimentables	100
pH	9

2.3.1 Descargas de aguas residuales del laboratorio del cuero de CIATEC

Las descargas de efluentes contaminados de los procesos de curtido llevados a cabo en el laboratorio del cuero de CIATEC, representan un área de oportunidad que debe ser atendida en materia de tratamiento de aguas. Cuando los tambores y maquinaria del laboratorio terminan de operar, se descarga el agua con los remanentes de las sustancias y reactivos agregados que no fueron fijados o sometidos a transformación al entrar en contacto con la piel.

La periodicidad de las descargas es fluctuante debido a que la utilización de las instalaciones depende de la programación de los cursos, proyectos y asesorías, pudiendo existir efluente constante diario, semanal y mensual, o bien, que durante días o semanas no se efectúen descargas porque no hay actividades programadas. Los volúmenes de descarga son desde 100 hasta 800 litros por semana (Bañuelos Díaz *et al.* 2016) dependiendo del peso de la piel que se tenga y los requerimientos del proceso.

La naturaleza de las descargas, es distinta por la gran variedad de procedimientos existentes, que se diferencian unos de otros por el tipo o uso de productos finales que se pueden obtener al curtir la piel. Se encontrarán variaciones que van desde el tipo de piel que se curte, los reactivos y sustancias que se adicionan, los volúmenes de agua requeridos, las condiciones de trabajo como temperatura, revoluciones por minuto de los giros de los tambores, los tiempos de ejecución, entre otras. Por lo anterior, el tipo de contaminantes, la concentración y su dinámica en el medio acuoso será distinta cada que se someta una piel a curtido.

Aunado a ello, las descargas se deben realizar al terminar cada una de las operaciones unitarias del proceso para continuar, ya que la metodología de curtido exige la administración de volúmenes de agua limpia para adicionar los reactivos necesarios, por lo que los efluentes generados en cada etapa tendrán condiciones distintas.

En la Figura 6 se enuncian algunos de los contaminantes de las aguas de curtido por etapa:

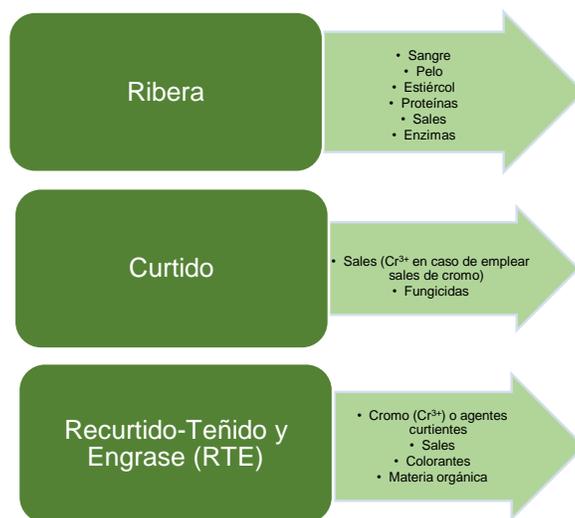


Figura 6. Composición de los efluentes del proceso de curtido.
Fuente: Elaboración propia.

El grado de contaminación de los efluentes de curtido se determina de acuerdo a parámetros físico-químicos, que a su vez permiten definir los impactos en el entorno, las redes de drenaje, plantas de tratamiento y seres vivos. Los más importantes se enuncian a continuación:

1. Potencial de Hidrógeno

Expresa la concentración en forma numérica del ion hidrógeno (H^+). La medida del pH aumenta a medida que el ion hidrógeno disminuye. (Chang *et al.* 2013).

El pH de las aguas de curtiduría se modifica en cada parte del proceso de acuerdo a los reactivos que se agregan, por las reacciones entre ellos, la piel y el agua; como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Rangos de pH en aguas residuales en cada etapa del proceso de curtido.

Etapa	pH
Ribera	8 - 8.5
Curtido	3.9 - 4
Recurtido, teñido y engrase (RTE)	3.7 – 3.9

Los efectos de los efluentes ácidos en el sistema de alcantarillado son corrosión de las estructuras de concreto y acero. En el medio natural tienen impacto adverso considerable sobre la vida acuática (Pagalo y Juan, 2013).

En México, La NOM-002-SEMARNAT-1996 establece como rango de pH permisible en las aguas residuales de descarga a los sistemas de alcantarillado los valores de 5.5 a 10, por lo que es importante neutralizarlo para que no exista corrosión en las estructuras de cemento reforzado del drenaje.

2. Turbidez

La turbidez en el agua es causada por material en suspensión en estado sólido, líquido o gaseoso, de naturaleza orgánica e inorgánica. El tamaño de las partículas puede ir desde el microscópico al macroscópico (Bernal, 2016). Mientras más materia en suspensión tenga el efluente, mayor turbidez presentará. De acuerdo a la NMX-AA-038-SCFI-2001, que establece la determinación de turbiedad en agua, define que es una propiedad óptica de la muestra analizada en la que un haz de luz transmitido es absorbido y dispersado por la misma, sin seguir una línea recta. La turbidez se mide en Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT o NTU por sus siglas en inglés) por el método fotoeléctrico de proyección de luz a 90° sobre la muestra, denominado nefelometría. La unidad de turbidez se estableció mediante la obstrucción de óptica de la luz por parte de un estándar de formacina.

En la industria de la curtiduría, los valores pueden ir desde los 200 (Benhadji *et al.* 2011) hasta los 2500 NTU (Módenes *et al.* 2012), variando por la composición de los efluentes, los materiales disueltos y en suspensión, además de su naturaleza.

Los problemas ocasionados por la turbidez en el agua son estéticos e indican la contaminación por materia disuelta y suspendida que puede deberse a excedentes del proceso de curtido de naturaleza orgánica e inorgánica.

3. Sólidos

Los sólidos totales son los constituyentes sólidos orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales, tomando en cuenta los sólidos disueltos y suspendidos.

Los sólidos sedimentables representan la fracción sólida de contaminantes que son susceptibles de ser retirados por sedimentación. La operación del proceso de curtido donde se generan los mayores porcentajes de éste parámetro es en la etapa de ribera con un 50% (Galiana, 2010).

Los sólidos suspendidos totales, son aquellos que pueden ser removidos por sedimentación o filtración. Los constituyen tanto partículas orgánicas como inorgánicas. El 60% de sólidos suspendidos se generan al igual, en la etapa de ribera (Esparza y Gamboa, 2013).

Los sólidos disueltos son moléculas e iones que se encuentran diluidos en el agua y pueden ser: minerales, gases, productos de la descomposición de materia orgánica, colorantes, entre otros (Bernal, 2016).

Los sólidos presentan diversos impactos negativos que ejercen sobre los sistemas de drenaje. Uno de ellos es su acumulación en las redes y tuberías, ocasionando disminución de la capacidad de flujo. En segundo lugar, se tiene la emisión de malos olores por la formación de lodos. En las zonas urbanas, puede acarrear otro problema por la

colmatación, como inundaciones. (Nájera, 2012). También pueden corroer y encarecer los procesos de depuración (Fuentes, 2005).

4. Conductividad

La conductividad es la capacidad de una solución acuosa para conducir una corriente eléctrica. Aniones como cloruros y sulfatos, presentes en los efluentes de curtido y adicionados a lo largo del proceso productivo a los baños de las pieles (Lofrano *et al.* 2013) le confieren propiedades altas de conductividad al agua. La conductividad se puede relacionar con:

- La concentración de sales presentes en el agua.
- La pureza química del agua: Existirá menor concentración de electrolitos en el agua mientras más pura sea ésta, lo que se observará en la alta resistencia del medio para conducir la electricidad.

Aunado a ello, éste parámetro funge como indicador de la materia iónica total presente en el efluente, que puede provenir de ácidos, bases o sales disociadas en iones y por ende, es una forma indirecta de saber si los agentes del vertido pueden corroer los materiales del sistema de drenaje (Morales *et al.* 2010). La concentración de oxígeno disuelto se reduce por la presencia de salinidad, favoreciendo la formación de espumas. Grandes cantidades de sales inorgánicas pueden producir incrustaciones y averiar procesos industriales (Fuentes, 2005).

5. Demanda química de oxígeno y carbono orgánico total

La demanda química de oxígeno (DQO) indica la cantidad de oxígeno requerido para oxidar completamente los constituyentes orgánicos e inorgánicos de un efluente (Bernal, 2016).

El carbono orgánico total (COT) se refiere al conjunto de compuestos orgánicos presentes en el agua.

Los valores de DQO y COT más elevados aportados a los vertidos del proceso de curtido se da en la etapa de ribera, con porcentajes de hasta un 70% (Galiana, 2010). El COT incluirá a la sangre, pelo, grasas, estiércol y otras sustancias elaboradas con compuestos orgánicos de otras etapas, como los colorantes en el teñido.

La materia orgánica puede ocasionar efectos en las redes de drenaje siendo biodegradable o no biodegradable. La materia orgánica biodegradable puede ser sustrato para la proliferación de microorganismos que consumen el oxígeno disuelto del agua. Una vez terminado, se crearán condiciones anaerobias, que traerán consigo la emisión de malos olores por la formación de compuestos como sulfuro de hidrógeno y metano. La materia orgánica no biodegradable puede tener efectos tóxicos, como los producidos por las sales de metales pesados. La acción de la alcalinidad o acidez en el medio, modifican la toxicidad de las sustancias o disuelven materiales. A su vez, pueden ocasionar taponamiento y obstrucción (Fuentes, 2005).

6. Cromo

La técnica de curtido al cromo es la más utilizada en el proceso de producción de cuero debido a la alta calidad del producto obtenido (Elabbas *et al.* 2016) y se añade en forma de sulfato de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$). Durante el curtido, la piel absorbe de un 60-80% del cromo aplicado, por lo que el 20-40% va hacia la descarga de agua residual. La concentración de cromo en los efluentes resultantes de la operación alcanza valores de 5 g/L (Fabbricino *et al.* 2013).

El cromo se encuentra presente en dos formas iónicas en los vertidos: Cr^{3+} y Cr^{6+} , siendo el cromo hexavalente el más tóxico de ambos (Fahim *et al.* 2006). El Cr^{6+} penetra en el organismo humano con mayor facilidad que el Cr^{3+} y se considera carcinógeno por la International Agency for Research on Cancer (Cuberos *et al.* 2009)

La NOM-002-SEMARNAT-1996 admite como límite máximo permisible de concentración de cromo hexavalente en las aguas residuales 0.5 mg/L de promedio mensual y 0.75 mg/L en promedio diario de descargas, por lo que las curtidoras rebasan el parámetro en gran medida.

Por la dificultad biodegradable de los compuestos de Cr^{6+} debido a su alta toxicidad, la existencia del contaminante representa un problema para las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, cuyos sistemas de tratamiento secundario se desestabilizan o fallan por la muerte de los microorganismos al ser afectados por las reacciones bioquímicas de los compuestos formados por el oxígeno y el Cr^{6+} como lo son el cromato (CrO_4^{2-}) o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), los cuales son muy solubles, con alta movilidad y bastante permeables a través de la membrana de los microorganismos. El Cr^{6+} es altamente oxidante, por lo que genera especies reactivas de oxígeno, causando su toxicidad característica (Shanker *et al.* 2005). Por ello, es importante su eliminación desde la fuente de emisión para evitar estos daños en los sistemas de tratamiento en los que imperan las aguas residuales domésticas y no se tienen compuestos tóxicos como los de este metal.

7. Cloruros

Para proteger las pieles de la putrefacción se emplea cloruro de sodio (sal común o sal de mar) en grandes cantidades, lo que permite deshidratarlas y conservarlas para iniciar con el proceso de curtido y que puedan utilizarse para la elaboración de otros productos (Calte, 2012). Durante las operaciones del proceso, que inician con la etapa de ribera, el exceso de sal al ser removido por diferentes lavados, produce efluentes con altos volúmenes de cloruros y salinidad (Sivaprakasam, 2008).

Los cloruros tienen efectos dañinos sobre las estructuras de concreto, sobre todo en aquellas de concreto reforzado en las que el acero desempeña un papel fundamental, el cual presentará corrosión por el contacto con estos compuestos (Bezerra-Pontes *et al.* 2011). Cuando las aguas residuales de curtiduría contienen elevadas concentraciones de cloruros, se convierten en un problema que puede afectar a las estructuras del sistema de alcantarillado. En el ambiente de los cuerpos acuosos, pueden inhibir el crecimiento de plantas, bacterias y peces.

2.4 Tratamientos convencionales para aguas de curtiduría

Al representar un peligro para el entorno y la salud de los organismos, las aguas de la industria del curtido de pieles necesitan ser tratadas para disminuir su carga orgánica, remover agentes tóxicos como el cromo y otros contaminantes que impactan de forma negativa como los cloruros, sulfuros, sulfatos, sólidos, colorantes y sales.

Los tratamientos aplicados se han efectuado desde la separación de los efluentes por etapas del proceso hasta la mezcla de uno o más de cada una de las operaciones unitarias del curtido (Vidal *et al.* 2007).

Los métodos presentados en esta sección se dividen en físicos, biológicos y químicos, de los cuales se recopiló información bibliográfica sobre su desempeño en la depuración de aguas residuales de curtiduría.

2.4.1 Tratamientos físicos

Flotación

Aplicado a efluentes con material en suspensión. Se ejerce determinada presión sobre el agua, de tal forma que el aire presente en la misma se convierta en burbujas que propicien el arrastre de los materiales suspendidos hacia la superficie para ser retirados. Esta operación unitaria es empleada como pre-tratamiento.

Sedimentación

La materia en suspensión se deposita como lodo por la acción de la gravedad en el fondo de un tanque o unidad, de tal forma que pueda ser retirado posteriormente del sistema. La sedimentación es utilizada como operación de pre-tratamiento (Jiménez y Rangel, 2011).

Filtración

La filtración se emplea para la eliminación de sólidos suspendidos y como etapa previa para otros tratamientos como los electroquímicos. Su objetivo es la separación de partículas y microorganismos del medio acuoso por presión o gravedad (Otero, 2007).

2.4.2 Tratamientos biológicos

Reactores aerobios

Los sistemas de tratamiento con microorganismos aerobios han sido ampliamente estudiados. Las concentraciones elevadas de sales en los efluentes de curtido conducen a fallas de estos métodos por la baja resistencia de los microorganismos a medios de este tipo. Otros contaminantes como el Cr^{6+} y los taninos contribuyen a la baja eficiencia de estos procedimientos (Lofrano *et al.* 2013). Por ello, se ha investigado sobre el uso de bacterias que habitan en ambientes salinos en los reactores aerobios como *Pseudomonas*

aeruginosa, *Bacillus flexus* y *Staphylococcus aureus* para el tratamiento de los efluentes de la etapa de remojo. Sivaprakasam *et al.* (2008) obtuvieron la remoción de un 80% de la DQO, pero los niveles de salinidad aumentaron de 8% a 10% por la acción de estas bacterias. Con tratamientos como lodos activados y carbón biológico activado, Tammaro *et al.* (2014) reportan eficiencias en remoción de cromo de 70 y 72%, respectivamente.

La complejidad del tratamiento de los efluentes de curtido se traduce, entre otros factores, en la baja biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, debido a la toxicidad que inhibe el crecimiento de los microorganismos en el medio durante la aplicación de los procesos biológicos. Estos métodos implican variables como los costos de aireación, así como la administración de energía eléctrica para proveer agitación y temperatura a los reactores, que influyen en la eficiencia de los microorganismos en la degradación de los contaminantes, durante los tiempos de retención hidráulica que van desde 6 hasta 36 horas (Moeller & al, 2009).

Reactores anaerobios

El tratamiento anaerobio se ha aplicado para efluentes de curtido de pieles en reactores de células inmovilizadas en filtros elaborados con poliuretano o polipropileno como materiales de relleno. El tiempo de retención es un factor importante debido a que se puede tener el efluente de 12 horas a 5 días en ellos. Otros factores de funcionamiento a tomar en cuenta son la temperatura, el tipo de mezclado, la composición de las aguas residuales, así como las características del crecimiento de los microorganismos.

Los problemas que se presentan son similares a los de los reactores aerobios debido a la toxicidad de los efluentes y la baja biodegradabilidad de los contaminantes. Los costos de funcionamiento para otorgar las condiciones óptimas a los microorganismos son también considerables (Lofrano *et al.* 2013).

Humedales

Los humedales se han convertido en una opción de mayor interés en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales de curtido. Se trata de la construcción de un medio con plantas resistentes a los contaminantes, la administración de un sustrato adecuado y el estudio de la dinámica bacteriana presente (Calheiros *et al.* 2008).

Una de las partes medulares de este método es la resistencia a la toxicidad por parte de la planta. Algunas de ellas son la *Typha latifolia*, *Phragmites australis*, *Arundo donax* y *Sarcocornia fruticosa*. En el trabajo realizado por Calheiros *et al.* (2012) se obtuvieron eficiencias de remoción de la DQO de 51 a 80% utilizando *Arundo donax* y *Sarcocornia fruticosa*.

Quezada *et al.* (2012) utilizaron la *Nymphaea alba L.* en la remoción de cromo de los efluentes, reportando una eficiencia en la disminución del Cr⁶⁺ en un 50% en un sistema modelo de agua residual, sin embargo, el tiempo de retención para los reactores fue de 21 días. No se mencionan otros parámetros como DQO, COT, turbidez, etc.

Los humedales presentan desventajas al requerir de grandes extensiones de terreno según la carga orgánica, caudal de agua a tratar, tiempo de retención, posible presencia de fauna nociva como mosquitos o moscas y adaptación a las condiciones climáticas del lugar.

Hongos

Se han implementado tratamientos biológicos con hongos resistentes a agentes tóxicos de las aguas residuales (Sharma y Malaviya, 2016), cuyo tiempo de retención en el reactor con los microorganismos es de 24 horas para la óptima reducción de los parámetros analizados (DQO, color, Cr^{6+} , cromo total).

Biorreactores de membrana

Este tipo de proceso ofrece ventajas sobre los reactores de lodos activados por la separación de los sedimentos de la parte líquida por una membrana filtrante (Munz *et al.* 2008). Un aspecto positivo que este método ofrece es que la ultrafiltración permite omitir la implementación de otra unidad para la sedimentación. El espacio que ocupan los biorreactores es menor al de un reactor de lodos activados. La disminución en la producción de lodos es otra de las ventajas de los biorreactores de membrana (Poyatos, 2007).

Las desventajas de los biorreactores son la obstrucción de las membranas por la capa de contaminantes que se deposita sobre ella (Lofrano *et al.* 2013). La actividad de los microorganismos puede ser afectada por la presencia de compuestos polifenólicos como los taninos sintéticos. El tiempo de retención hidráulico va desde 50 a 100 horas para el tratamiento de efluentes de curtiduría (Munz *et al.* 2007).

2.4.3 Tratamientos químicos

Precipitación química

Para efluentes de la etapa de curtido con cromo, se ha empleado la precipitación química con hidróxido de sodio. La adición del reactivo aumenta el pH del medio, lo cual propicia la precipitación del contaminante como hidróxido de cromo (Bravo *et al.* 2014).

Coagulación química

Se ha investigado el proceso de coagulación química agregando sales de Al y Fe al agua. Algunas de las más utilizadas son el sulfato de aluminio (AlSO_4), cloruro férrico (FeCl_3) y sulfato ferroso (FeSO_4), con la finalidad de reducir los sólidos suspendidos, la carga orgánica y algunos componentes tóxicos antes de un tratamiento biológico (Lofrano *et al.* 2006). Las eficiencias por estos métodos van desde un 30-70% de remoción de la DQO, 74-99% de cromo y 8-46% de sólidos suspendidos (Song *et al.* 2004)

Los tratamientos químicos como la coagulación crean una contaminación secundaria en el efluente debido a las reacciones entre las sustancias que se adicionan y el agua residual a tratar (Oller *et al.* 2011) además del gasto económico que conlleva la compra de las sales de Al y Fe.

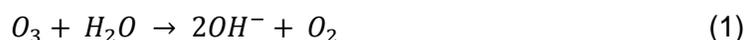
Proceso Fenton

La oxidación Fenton se produce por la reacción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con iones de hierro (Fe^{3+} , Fe^{2+}) en medio ácido. Los factores importantes a controlar en este método son pH, temperatura y la naturaleza de los contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (De Laat *et al.* 2004). El rango de pH para el mejor funcionamiento del proceso Fenton es de 2.8-3. En un intervalo de temperatura de 43-45 °C, el tratamiento por Fenton es más efectivo para los efluentes de baños de curtido (Lofrano *et al.* 2007).

La desventaja de la oxidación Fenton es que a pH mayor a 5, los iones de Fe precipitan, mientras que a uno más bajo de 2.8 el complejo $Fe-H_2O_2$, resulta inhibido, por lo que ya no sería posible llevar a cabo el tratamiento (Lofrano *et al.* 2013).

Ozono

El principio de la ozonificación implica la generación de radicales in situ en el agua, permitiendo la degradación de contaminantes y el rompimiento de cadenas moleculares complejas. El ozono a comparación del oxígeno, es más soluble en el agua, por lo que esto favorece su acción degradadora (Navas, 2014).



La Ecuación 1 muestra el mecanismo de reacción del ozono con el agua, produciendo radicales hidroxilo, que permiten oxidar materia orgánica presente en el medio de un efluente alcalino (Von Sonntag, 2006).

En un medio ácido, el ozono reacciona oxidando directamente la materia orgánica (S) presente (Forero, 2005).



Se recomienda este tratamiento como una operación adicional a efluentes con altos valores de DQO y color antes de un proceso biológico, para que los contaminantes se conviertan en compuestos orgánicos más sencillos de degradar (Dogruel *et al.* 2004).

2.5 Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos implican el uso de electrones como principal materia prima para llevar a cabo reacciones químicas de óxido-reducción en el medio acuoso, lo cual, como primera ventaja, representa la eliminación de añadir sustancias al agua para tratarla.

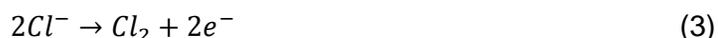
En la actualidad, la diversidad de métodos electroquímicos existentes favorece el desarrollo de tratamientos para efluentes de distintos tipos como de la industria de producción de aceites (Gotsi *et al.* 2005), textiles (Mohan *et al.* 2007), compuestos farmacéuticos (Jara *et al.* 2007), entre otros.

En el presente apartado se mencionan los procesos de electro-oxidación, electro-Fenton, ozono generado electroquímicamente, una introducción a la electrocoagulación y su relación con la electro-flotación.

Los procesos de electro-oxidación (Chen, 2004) se han empleado para efluentes de diversos procesos industriales.

Los procesos de electro-oxidación utilizan moléculas de compuestos generados por la acción de los electrodos con otros componentes in situ para oxidar los contaminantes del agua. Los iones cloro (Cl^-), ácido hipocloroso ($HClO$) e hipoclorito (ClO^-) formados anódicamente son parte de estos métodos, teniendo la capacidad de oxidar contaminantes orgánicos e inorgánicos en medios ricos en cloruros (Kodera *et al.* 2009). Las reacciones que tienen lugar durante el proceso son (Rajkumar *et al.* 2007):

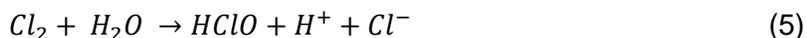
En el ánodo:



En el cátodo:



En solución durante el tratamiento:



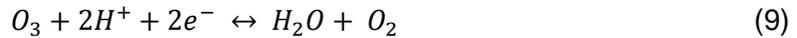
Otra forma de degradación de contaminantes por electro-oxidación es por medio de peróxido de hidrógeno generado electroquímicamente (Ayta *et al.* 2011). La adición de iones Fe^{2+} por la disolución del ánodo al aplicarle una corriente eléctrica junto con el peróxido de hidrógeno permite llevar a cabo un proceso electro-Fenton. En presencia del ion Fe^{2+} , el peróxido reacciona formando especies reactivas de oxígeno, también llamadas radicales hidroxilo, que tienen la capacidad de degradar materia orgánica (García *et al.* 2012) mediante la reacción siguiente:



La oxidación por electro-Fenton se ha investigado para la degradación de herbicidas (Brillas *et al.* 2004), lixiviados (Zhang *et al.* 2006) y colorantes (Flox *et al.* 2006). El trabajo efectuado por Kurt *et al.* (2007) reporta el tratamiento de efluentes de curtido por el método electro-Fenton teniendo éxito en la disminución de la DQO de 60-70% y sulfuros de 100%.

En otros casos, también se produce ozono electroquímicamente para tratar agua, por lo que se considera dentro de esta categoría por su elevada aptitud oxidante (De Sousa *et al.* 2016). Las reacciones ocurren en el ánodo como sigue:





Los materiales con los que se lleva a cabo este proceso son: platino, diamante, oro, paladio, etc., debido a que deben poseer características distintas a los electrodos de otros procesos como los elaborados a partir de Fe y Al en la electrocoagulación (Basiriparsa, 2012). La ozonificación se ha aplicado recientemente en la oxidación de compuestos farmacéuticos (Huber *et al.* 2005), productos de cuidado personal (Esplugas *et al.* 2007) y desinfección de agua potable (Schlichter *et al.* 2004). Preethi *et al.* (2009) reportaron la remoción de un tratamiento por ozonificación a aguas residuales de curtido, resultando en una disminución del color y DQO del 92%.

Por otra parte, se ha estudiado la eficiencia de procesos de electrocoagulación, convirtiéndose en una opción confiable para los efluentes provenientes de los procesos de curtiduría (Szpyrkowicz *et al.* 2005), reportándose el efecto de este proceso en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, pudiendo reducir significativamente niveles de DQO, turbidez y cromo en un lapso reducido y a bajo costo (Espinoza-Quiñones *et al.* 2009). Los métodos de electrocoagulación deben su acción a los precipitados de hidróxidos metálicos como $Fe(OH)_3$ y $Al(OH)_3$ formados a partir de electrodos hechos de Fe o Al (Isarain-Chávez *et al.* 2014), existiendo electrodos elaborados a partir de otros metales como Ti/Pt-Ir, Ti/PbO₂ y Cu (García-García *et al.* 2015).

En la industria de la curtiduría, la electrocoagulación tiene gran potencial. Kongjao *et al.* (2008) reportaron la efectividad en la remoción de DQO en un 95%, 100% de cromo, 96% de sólidos suspendidos totales y 50% de sólidos disueltos totales. En el trabajo de Varank *et al.* (2014) se reporta la remoción de 80% de DQO y 85.5% de sólidos suspendidos totales.

Otras aplicaciones de la electrocoagulación son en la remoción de nano-partículas (Matias *et al.* 2015) y en las aguas contaminadas por la industria de la metalurgia (Al-Shannag *et al.* 2015). Las particularidades de éste método se describirán a profundidad en el apartado 2.5.1.

Un método relacionado con la electrocoagulación, es el de electro-flotación, que ocurre como consecuencia de llevar a cabo dicho proceso. Consiste en movilizar a los contaminantes a la superficie del cuerpo acuoso empleando burbujas de oxígeno e hidrógeno provenientes de un proceso electrolítico, de tal manera que su remoción sea más sencilla (Rahmani *et al.* 2013). Como en la electrocoagulación, para la electro-flotación se cuenta comúnmente con electrodos de Fe o Al, ocurriendo las reacciones del primer método, es decir, la oxidación de los ánodos y la emisión de iones Fe^{2+} y Al^{3+} , ocurren de manera simultánea con la flotación de los coágulos del segundo proceso mencionado.

Este método se ha utilizado para la recuperación de materiales susceptibles de revalorizarse en la industria (Sarkar *et al.* 2011), remoción de metales pesados (Da Mota *et al.* 2015) y separación de contaminantes (Muruganathan *et al.* 2004).

Para aguas residuales de curtiduría, se ha estudiado la remoción de sólidos suspendidos totales, cromo y sulfuros con eficiencias del 95% por este método, reportadas por Muruganathan *et al.* (2004), así como de 66% de DQO y bacterias patógenas en un 86.6%, obtenidas por Priya *et al.* (2012).

2.5.1 Electrocoagulación

La electrocoagulación emplea la corriente eléctrica sobre placas de electrodos de materiales como aluminio y hierro, para eliminar contaminantes disueltos y suspendidos presentes en el agua.

La electricidad propicia reacciones químicas que desestabilizan a los contaminantes en el medio, formando agregados hidrofóbicos que flotan o precipitan, lo que permite disponerlos de manera adecuada en una operación secundaria de separación como sedimentación o flotación (Arango, 2012).

Una de las mayores ventajas de la electrocoagulación, es la generación in-situ de los coagulantes que reaccionan en el medio por la disolución de los electrodos metálicos, lo que representa un beneficio al eliminar la necesidad de comprar reactivos para efectuar una coagulación química (Jiménez y Rangel, 2011).

Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción de éste método, se describe por la remoción de especies iónicas contaminantes, que puede ocurrir de dos maneras, reaccionando con (Martínez, 2007):

1. Un ion de carga contraria.
2. Los flóculos de hidróxidos generados.

El proceso de electrocoagulación esta dado en tres etapas que se describen a continuación (Mollah *et al.* 2004):

1. Formación de coagulantes por la oxidación del electrodo.
2. Desestabilización de partículas suspendidas, emulsiones y contaminantes.
3. Formación de flóculos con los agregados de las fases desestabilizadas de los contaminantes del medio.

En la primera etapa, la oxidación inducida por la corriente eléctrica tendrá efectos sobre el ánodo y el cátodo. En el ánodo se generarán los iones metálicos, por lo que éste electrodo se conoce como “electrodo de sacrificio”, ya que el material metálico con el que se elaboró se disuelve en el medio. En el cátodo, que no se disuelve, se liberará gas hidrógeno en forma de burbujas, el cual ayuda a la flotación de las partículas.

Las reacciones electroquímicas en el ánodo de aluminio son:



En condiciones a pH elevado:



En condiciones a pH bajo:



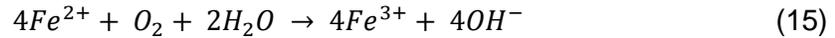
Para el ánodo de hierro, las reacciones son:



En condiciones a pH elevado:



En condiciones a pH bajo:



De igual forma ocurre una reacción de producción de oxígeno por la electrólisis de la molécula del agua:



En el cátodo, la molécula del agua también sufre una electrólisis, liberando iones hidróxido:



Los iones de Al^{3+} y Fe^{2+} son coagulantes eficientes que, al generar especies hidróxidos y poli-hidróxidos como $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, proveen de superficies activas capaces de remover especies contaminantes.

Durante la segunda etapa, los coagulantes formados entran en contacto con los contaminantes, neutralizando las cargas de ambos compuestos, debido a la reducción de la repulsión electrostática entre sus partículas, resultando en una carga cero, por lo que se desestabilizan las partículas en suspensión.

En la tercera fase, se conforman los flóculos resultantes de las reacciones electroquímicas con los agregados de los contaminantes desestabilizados, formando a su vez una capa que permite continuar atrapando partículas coloidales. Una porción de los flóculos se quedará en la superficie debido a la flotación de las burbujas de hidrógeno al ser producidas, mientras que otra parte de mayor peso creará una capa de sedimentos en el fondo del reactor.

La remoción de los contaminantes puede llevarse a cabo por sedimentación o flotación. La sedimentación se verá favorecida al utilizar densidades de corriente menores, por lo que se considera la más utilizada (Moctezuma, 2014).

La Figura 7 esquematiza un reactor donde ocurre el proceso de electrocoagulación utilizando electrodos de hierro y aluminio.

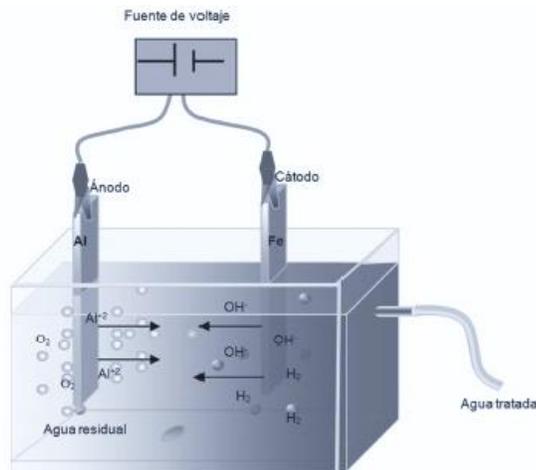


Figura 7. Proceso de electrocoagulación.
Fuente: Ruiz, A. (2011).

Factores que influyen en el proceso de electrocoagulación

La electrocoagulación se ve influenciada por distintos factores del agua a tratar, los cuales son (Jiménez y Rangel, 2011): la concentración de los contaminantes y su naturaleza, la conductividad inicial del efluente y el pH que éste presenta, ya que la eficiencia de remoción y el desempeño del proceso dependen de manera importante de estos aspectos, que serán explicados a continuación.

- Concentración de los contaminantes y su naturaleza

Contaminantes como potasio o sodio, que no forman precipitados, no son fácilmente removibles por este medio. De igual manera, tolueno o benceno, así como otros solventes de bajo peso molecular (García, 2010).

El efecto de la corriente eléctrica sobre cloruros presentes en el agua, propicia reacciones químicas para formar ácido hipocloroso (HClO) e ion hipoclorito (OCl⁻), que son capaces de destruir microorganismos patógenos en el medio. Este efecto es una oxidación avanzada indirecta ejercida durante el proceso de electrocoagulación (Chen, 2004).

- Conductividad

Una alta conductividad producirá un incremento en la densidad de corriente. La presencia de sales como NaCl le proporciona al agua una elevada conductividad. Los efluentes de curtido poseen altas cantidades de sales (entre ellas NaCl), lo cual los caracteriza por tener conductividad elevada (Sundarapandiyam *et al.* 2010).

Al mantener el voltaje constante durante la electrocoagulación, se observa un incremento en la conductividad, lo que conduce a la disminución del mismo.

- pH

La solubilidad del metal para la formación de hidróxidos durante la electrocoagulación se ve influenciada por el pH. La variación de dicho parámetro corresponde al pH inicial del agua que se trata y al material de los electrodos. Para aguas ácidas, el pH puede incrementar a lo largo del proceso, debido a la generación de iones hidróxido en el cátodo. De manera contraria, en aguas residuales alcalinas, el pH puede disminuir (Restrepo *et al.* 2006).

De acuerdo a la literatura, las mejores remociones de contaminantes por electrocoagulación se han alcanzado a pH cercano a 7 (Aguilar, 2015). En el trabajo reportado por Moctezuma (2014), se logró el mayor porcentaje de remoción de alcalinidad y dureza a pH 6 en pruebas con aguas de pozo profundo con elevadas concentraciones de estos contaminantes. En el trabajo de Barboza (2011), se obtuvo la disminución del 94.6% de turbidez y de 64.8% de DBO₅ en tratamientos de efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas utilizando un pH inicial del efluente de 7.33 -7.34. También se reportó en el trabajo de Aguilar (2015), la elevada eficiencia de remoción de DQO de efluentes de la industria de la pintura con pH inicial de la muestra de 7.12.

En cuanto al proceso de electrocoagulación, se deben tomar en cuenta características como: el material de los electrodos utilizados en el tratamiento, la distancia entre ellos, la densidad de corriente aplicada y el tiempo de reacción al que se somete el efluente.

Enseguida se enuncian cada una de estas características a mayor profundidad.

- Material de los electrodos

El hierro y el aluminio son los materiales más comúnmente empleados en los métodos de electrocoagulación, debido a su abundancia y bajo costo de adquisición. Los usos de cada uno de los materiales disponibles dependen también del tipo de agua que se va a tratar.

De acuerdo a Chen (2004), el hierro se emplea con mayor frecuencia para el tratamiento de aguas residuales, mientras que el aluminio es más usual para tratar agua potable o con menor carga contaminante. La razón por la que el hierro se utiliza más para tratar efluentes residuales es por su bajo costo, ya que por la complejidad de los contaminantes, los electrodos requieren ser cambiados constantemente por el desgaste, debido a que será mayor la disolución de iones metálicos en este tipo de efluentes que en otros menos contaminados. Esto no descarta el hecho de que el aluminio se utilice cada vez más para tratar efluentes residuales debido a la eficiencia de coagulación del ion Al³⁺ (Attour *et al.* 2014).

También se reportan electrodos de otros materiales aplicados a efluentes de procesos industriales como titanio, cobre y acero inoxidable (García, 2010).

- Distancia entre los electrodos

La separación entre los electrodos influencia, entre otras cosas, el voltaje empleado para el proceso en ejecución. El voltaje disminuye aumentando el área transversal de los electrodos y con una alta conductividad en el efluente a tratar (Jaramillo, 2012).

Las distancias van desde milímetros a centímetros, dependiendo del tipo de proceso que se lleva a cabo y las variables que se controlan en el mismo (García, 2010).

- Densidad de corriente

La administración de corriente a los electrodos de Al o Fe determina la cantidad de iones Al^{3+} y Fe^{2+} liberados para llevar a cabo la electrocoagulación (Aguilar, 2015).

A una densidad de corriente mayor, la remoción de contaminantes se verá aumentada, sin embargo, una densidad de corriente muy alta reduciría la eficiencia, aunado al incremento en el consumo de energía, lo que se traduciría en costos mayores del proceso global.

La corriente aplicada a los electrodos puede ser corriente directa o corriente alterna. Se recomienda suministrar corriente alterna debido a que la corriente directa ejerce un efecto de impermeabilización sobre el cátodo, disminuyendo la eficiencia de remoción (Restrepo *et al.* 2006).

- Tiempo de reacción

Mientras más tiempo ocurra el proceso de electrocoagulación, se favorecerán la precipitación de sólidos y la formación de flóculos, que por la generación de gases facilitarán su flotación. A medida que aumenta el pH, la precipitación de sólidos es mayor debido a que disminuye su solubilidad, por lo que un incremento del tiempo de reacción beneficia este efecto (Aguilar, 2015).

CAPITULO III. METODOLOGÍA

3.1 Muestreo y recolección del agua residual

Las muestras de agua fueron proporcionadas por el laboratorio del cuero de CIATEC los días 21 de enero y 18 de febrero del 2016. Para efectos de denominación de las muestras, la recolectada del 21 de enero se denominará como Muestra 1 (M1) y la del 18 de febrero como Muestra 2 (M2).

La justificación para el tratamiento de ambas muestras, fue obtener un comparativo de la eficiencia del mismo tanto para una muestra proveniente de una parte del proceso de curtido en específico (M1) como para el efluente resultante de un proceso global (M2). El proceso llevado a cabo en la primera muestra abarca únicamente la etapa de curtido, mientras que la segunda muestra implica varias etapas de elaboración de cuero como ribera, curtido y RTE.

Se solicitó la hoja de reactivos y sustancias añadidos a la piel para realizar cada uno de los procesos, con la finalidad de conocer la composición del efluente desde la perspectiva de los ingredientes que pudieran no ser aprovechados y se incorporaran al agua residual como contaminantes.

Se almacenaron 20 litros de cada efluente en bidones de plástico en refrigeración a 4°C para determinar los parámetros iniciales en las primeras 24 horas desde su recolección.

3.2 Caracterización de las muestras

Los parámetros medidos en la muestra de agua residual fueron:

1. Demanda química de oxígeno (DQO)
2. Carbono orgánico total (COT)
3. pH
4. Turbidez
5. Conductividad
6. Sólidos: Totales, sedimentables, suspendidos totales y suspendidos volátiles.
7. Cloruros
8. Hierro y cromo total

Se describen enseguida cada uno de los parámetros, las normas con los métodos que las explican y el procedimiento seguido para su determinación.

1. Demanda química de oxígeno

El nivel de demanda química de oxígeno (DQO) se determinó de acuerdo al método establecido por la NMX-AA-030-SCFI-2001 para la muestra M1 y sus pruebas de electrocoagulación. Posteriormente, se actualizó al método de la NMX-AA-030/2-SCFI-

2011 para la muestra M2 (Ver Anexo A) debido a gestiones internas del laboratorio de ambiental de CIATEC.

El método consiste en la oxidación de la materia orgánica e inorgánica por medio de un oxidante fuerte como el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido con la utilización de un catalizador de sulfato de plata. Para las determinaciones del presente trabajo se utilizó un digestor HI 839 800-01 de Hanna Instruments, por dos horas a 150 °C.

2. Carbono orgánico total

El carbono orgánico total (COT) se analizó con un equipo TOC-L Shimadzu Total Carbon Analyzer. Se filtró la muestra utilizando papel filtro de 0.45 μm marca Whatman antes de introducirlo al equipo para la determinación del presente parámetro.

El principio del método consiste en la oxidación de los compuestos de carbono de la muestra de agua transformándolos en dióxido de carbono (CO_2), determinado con un analizador infrarrojo. El carbono inorgánico es eliminado por desgasificación en medio ácido, proporcionándose únicamente la concentración de carbono orgánico de la muestra.

3. pH

El pH se determinó con la utilización de un potenciómetro portátil marca EXTECH Instruments modelo 407227, como se muestra en la Tabla 1 del Anexo B.

4. Turbidez

La turbidez se analizó utilizando un turbidímetro portátil 2100P marca Hach.

Este método se basa en la dispersión y absorción de la luz por la muestra de agua en lugar de ser transmitida en línea recta.

5. Conductividad

La conductividad de la muestra se determinó con un conductímetro portátil Hach.

6. Sólidos

Los sólidos totales y sólidos suspendidos totales se obtuvieron de acuerdo a los procedimientos de la NMX-AA-034-SCFI-2015 en un horno de convección Controls Group a 103.5 °C y en mufla FE-340, marca FELISA a 550 °C.

Los sólidos sedimentables se determinaron por la NMX-AA-004-SCFI-2013 utilizando un cono Imhoff de 1 litro.

7. Cloruros

Los cloruros se midieron por medio del Apéndice Informativo F de la NMX-AA-030/2-SCFI-2011, en el que se especifica que la concentración arrojada por la prueba sólo indica si se tienen más o menos de 1000 mg/l de cloruros en la muestra analizada.

8. Hierro y cromo total

Las concentraciones de hierro y cromo total se obtuvieron empleando una técnica de espectrometría de absorción atómica en un equipo Thermo Scientific ICE 3000 series.

Éste método se basa en la medición de especies atómicas por su absorción a una longitud de onda específica. Las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres en el proceso de atomización. La técnica utilizada en el presente trabajo es la de absorción atómica con flama, que nebuliza la muestra y posteriormente la disemina dentro de una llama de aire de acetileno.

Se prepararon estándares de Cr y Fe a partir de $\text{Cl}_3\text{Cr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y FeCl_3 para la curva de calibración del equipo.

A partir de una solución madre de 100 ppm de Cr usando como sal precursora $\text{Cl}_3\text{Cr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se prepararon los estándares a 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ppm para la elaboración de la curva de calibración. Se tomaron respectivamente 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ml de la solución y se aforaron a 100 ml con agua desionizada. (Ver Anexo C)

Para el hierro se siguió el mismo procedimiento para tener estándares de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm.

En la Tabla 1 del Anexo B, se describen los equipos utilizados para las determinaciones anteriores.

3.3 Pre-Tratamiento de la muestra

Se homogenizaron y filtraron las muestras con filtros cuantitativos Ahlstrom 54 de 10 μm de abertura de poro y 12.5 cm de diámetro con el fin de retirar los sólidos sedimentables y suspendidos.

De acuerdo a una revisión bibliográfica, se realizaron diferentes pruebas de electrocoagulación a nivel laboratorio para encontrar las condiciones óptimas para la efectividad del tratamiento a aplicar.

Se ajustó el pH 7 con NaOH 0.1 M, debido a que la bibliografía reporta que la efectividad de los tratamientos es mayor a estos valores.

Las siguientes figuras muestran el aspecto físico de las muestras después de filtrarlas. Se observa en la Figura 8 la muestra M1, cuya coloración es azul. En la Figura 9, la muestra M2 es de color negra.



Figura 8. Muestra 1 (M1).
Fuente: Archivo propio.



Figura 9. Muestra 2 (M2).
Fuente: Archivo propio.

3.4 Reactor electroquímico y electrodos

El reactor electroquímico operó en modo Batch, con electrodos de hierro y aluminio, debido a que son los más utilizados (Lu *et al.* 2016), accesibles (Morales y Acosta, 2010) y eficientes (Un *et al.* 2013).

Se elaboraron tres pares de electrodos de cada material observados en la Figura 10, teniendo las siguientes dimensiones:

- a) 1.5 cm x 3 cm
- b) 3 cm x 6 cm
- c) 6 cm x 12 cm

Para cada uno, se aplica la fórmula del cálculo del área:

$$\text{Área del electrodo (cm}^2\text{)} = \text{Largo del electrodo (cm)} \times \text{Ancho del electrodo (cm)}$$

Sustituyendo valores se tiene:

Para a)

$$\text{Área de los electrodos (cm}^2\text{)} = 1.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} = 4.5 \text{ cm}^2 \quad (18)$$

Para b)

$$\text{Área de los electrodos (cm}^2\text{)} = 3 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} = 18 \text{ cm}^2 \quad (19)$$

Para c)

$$\text{Área de los electrodos (cm}^2\text{)} = 6 \text{ cm} \times 12 \text{ cm} = 72 \text{ cm}^2 \quad (20)$$

En todas las pruebas la distancia fue de 3 cm entre los electrodos.



Figura 10. Diferentes tamaños de electrodos después de las pruebas de electrocoagulación.
Fuente: Archivo propio.

La densidad de corriente se obtiene con el área de los electrodos y el amperaje a administrar al sistema.

De acuerdo a la revisión de bibliografía, se establecieron 2 Amperes para todas las pruebas de electrocoagulación.

Los cálculos se muestran a continuación:

$$\text{Densidad de corriente} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{\text{Intensidad de corriente (mA)}}{\text{Área del conductor (cm}^2\text{)}} \quad (21)$$

De acuerdo a la conversión,

$$2 A = 2,000 mA \quad (22)$$

Para a)

$$\text{Densidad de corriente} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{2,000 (mA)}{4.5 (cm^2)} = 444 \frac{mA}{cm^2} \quad (23)$$

Para b)

$$\text{Densidad de corriente} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{2,000 (mA)}{18 (cm^2)} = 111 \frac{mA}{cm^2} \quad (24)$$

Para c)

$$\text{Densidad de corriente} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{2,000 (mA)}{72 (cm^2)} = 28 \frac{mA}{cm^2} \quad (25)$$

De acuerdo a lo investigado en bibliografía, para la muestra M1 se trabajó con volúmenes de 0.250 y 1 L, mientras que para la muestra M2 con 1 L.

3.5 Pruebas de electrocoagulación

Las pruebas se efectuaron con electrodos de hierro (Fe-Fe), aluminio (Al-Al) y utilizando cada uno como ánodo-cátodo y viceversa con la muestra M1 durante una hora para encontrar las condiciones óptimas de tratamiento y aplicarlas en la siguiente muestra (M2).

Se diseñaron los siguientes experimentos para M1 como se describen en la Tabla 6:

Tabla 6. Pruebas de electrocoagulación en la muestra de la etapa de curtido.

Parámetros	Pruebas M1										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Material de electrodos	Fe-Fe	Fe-Fe	Fe-Fe	Al-Al	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al	Al(-)-Fe(+)	Al(+)-Fe(-)	Al-Al	Fe-Fe
Dimensiones de electrodos (cm)	1.5 x 3	1.5 x 3	6 x 12	6 x 12	3 x 6	3 x 6	1.5 x 3	3 x 6	3 x 6	6 x 12	6 x 12
Corriente aplicada (A)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Densidad de corriente (mA/cm ²)	444	444	28	28	111	111	444	111	111	28	28
Volumen de muestra (ml)	250	250	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
pH	7	3.73	7	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73	7	3.73

El muestreo durante las pruebas se realizó desde los 5 a los 60 minutos, tomando alícuotas en un intervalo de 5 minutos entre cada una en los primeros 25 minutos del tratamiento y posteriormente cada 10 minutos hasta el final de las pruebas.

En la figura siguiente se muestra una prueba de electrocoagulación efectuada con la muestra M1.



Figura 11. Prueba de electrocoagulación.
Fuente: Archivo propio.

3.6 Parámetros finales

Al terminar las pruebas de electrocoagulación, se filtraron las muestras para retirar el lodo y se determinaron los mismos parámetros que al inicio a cada uno de los sobrenadantes.

A las muestras obtenidas a lo largo del tratamiento, se les determinó la DQO y el COT, para poder reflejar la disminución de estos parámetros mediante una cinética.

El lodo se llevó a secado a 103 °C en el horno de convección y posteriormente dispuesto en frascos herméticos para estudios en posteriores trabajos.

CAPITULO IV: RESULTADOS

La presentación, descripción y análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo se realiza de acuerdo al siguiente esquema, tanto para la muestra M1 como para la muestra M2:

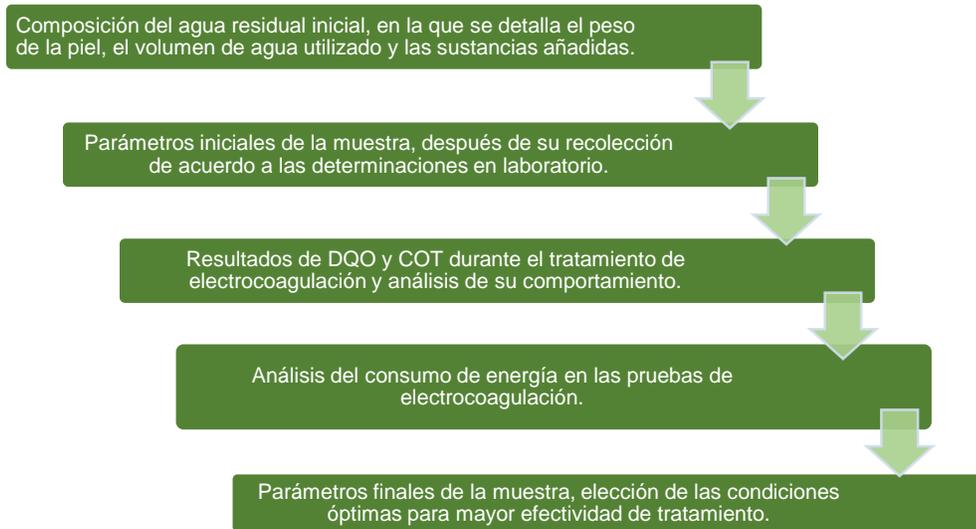


Figura 12. Secuencia de presentación y análisis de resultados.
Fuente: Elaboración propia.

4.1 Composición del agua residual de muestra de etapa de curtido

Se obtuvo la información de los reactivos y sustancias aplicados a la piel durante los procesos de curtido que generaron los efluentes residuales para conocer la composición del agua residual inicial.

Tabla 7. Proceso generado el 21/01/2016 en la etapa de curtido.

Material/Sustancia/Reactivo	Porcentaje del peso en piel (%)	Peso (kg)
Piel	--	78
Agua	200	156
NaCl	Mezcla al 30	23.4
H ₂ SO ₄		
CH ₂ O ₂		
Cr(OH)SO ₄	6	4.6
MgO	0.04	0.033
Fungicida	0.02	0.019

La muestra M1 corresponde a la etapa de curtido (piquel, curtido y basificado) de 78 kg de piel bovina para una asesoría particular.

En el laboratorio del cuero, el volumen de agua utilizado se mide de acuerdo al porcentaje en peso de la piel, por lo que se expresa en kilogramos.

Para conocer el volumen de agua empleado en el proceso, se recurre al valor de la densidad del agua: 1,000 kg/m³.

$$156 \text{ kg } H_2O \left(\frac{1,000 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1,000 \text{ dm}^3} \right) = 156 \text{ dm}^3 = 156 \text{ l} \quad (26)$$

Se resalta la adición de sulfato básico de cromo (Cr(OH)SO₄) como curtiente y óxido de magnesio (MgO) como basificante.

La mezcla al 30% de sal (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y fórmico (CH₂O₂) fue proporcionada por una persona externa al CIATEC, sin aclarar la proporción de cada una de las sustancias en dicha mezcla.

4.2 Parámetros iniciales de la muestra de la etapa de curtido

La Tabla 8 muestra los valores de los parámetros iniciales determinados en las pruebas analíticas de laboratorio a la muestra de la etapa de curtido M1.

Tabla 8. Parámetros iniciales de la muestra de la etapa de curtido.

Parámetros iniciales	Muestra del 21/01/16
DQO (mg/l)	533.33
COT (mg/l)	593.80
ST (mg/l)	60,331.67
SST (mg/l)	701.67
SS (ml/l)	240
SSV (mg/l)	441.67
Cromo total (mg/l)	313.2
pH	3.73
Conductividad (mS/cm)	41.3
T (°C)	19.2
Turbidez (NTU)	525
Cloruros (Cl-) (mg/l)	>1,000
Hierro total (mg/l)	337.27

En este caso, la concentración de la DQO determinada es menor al COT debido a la interferencia que presentan los cloruros, cuyo valor es mayor a 1,000 mg/l en la muestra sin diluir. Aún con dilución 1:10, la concentración sigue siendo >1,000. Como se ilustra en la Figura 13, los tubos con muestra color amarilla representan la concentración mayor a 1,000 mg/l, mientras que el de coloración roja, concentración menor a 1,000 mg/l.



Figura 13. Prueba de cloruros en M1. De izquierda a derecha: M1 sin diluir, M1 dilución 1:10, M1 dilución 1:100.
Fuente: Archivo propio.

Este resultado se ve apoyado por la conductividad del efluente de 41.3 mS/cm, lo que indica un gran número de iones presentes en el agua, entre los que se encuentran los cloruros. Como dato comparativo, el agua desionizada del laboratorio de ambiental de CIATEC tiene valores $<1 \mu\text{S/cm}$ de conductividad, lo que a su vez refleja la nula o muy baja cantidad de iones disueltos.

Se observa la formación de un precipitado blanco (Ver Figura 14) que le confiere turbiedad a la muestra en los matraces al momento de titular. La NMX-AA-030-SCFI-2001 emplea sulfato mercúrico (HgSO_4) en la solución digestora de dicromato de potasio para contrarrestar interferencias como las de los cloruros.



Figura 14. Interferencia por cloruros en la determinación de la DQO en M1.
Fuente: Archivo propio.

Se utilizó una dilución 1:10, ya que la dilución 1:100 no se consideró viable debido a que el error que presentan los resultados de la determinación de la DQO es elevado.

El valor del COT es alto debido a los compuestos orgánicos presentes en la muestra, tanto provenientes de las sustancias adicionadas, como de la piel curtida.

En la Tabla 9 se presentan los parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles en la descarga de contaminantes a los sistemas de alcantarillado, que funge como referencia para el análisis de los resultados de los parámetros determinados:

Tabla 9. Parámetros de la NOM-002-SEMARNAT-1996.

Parámetro	Límite máximo permisible (Promedio diario)	Resultado muestra M1
Sólidos sedimentables – SS – (ml/l)	7.5	240
pH	5.5-10	3.73
Temperatura (°C)	40	19.2
Cr ⁶⁺ (mg/l)	0.75	0
Sólidos suspendidos totales – SST – (mg/l)	125	701.67

De acuerdo a las Tablas 8 y 9, comparando con los límites máximos permisibles de la NOM-002-SEMARNAT-1996, se tiene que los sólidos sedimentables y los sólidos suspendidos totales rebasan los límites máximos permisibles, mientras que el pH se encuentra debajo del límite inferior de la norma.

La temperatura registrada es al momento de recibir la muestra en el laboratorio, no al descargarse de la maquinaria del laboratorio del cuero.

El cromo se encuentra con valencia “3+” de acuerdo al diagrama de especies de Pourbaix presentado a continuación.

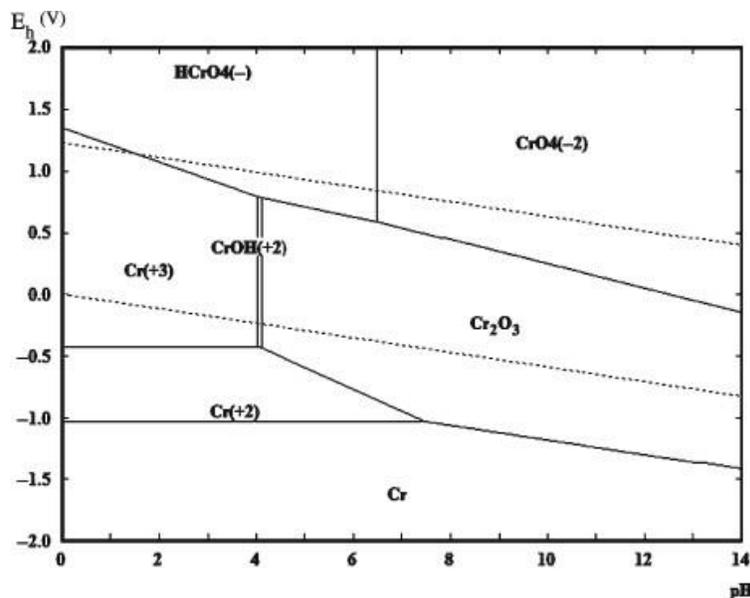


Figura 15. Diagrama de distribución de especies de cromo. Fuente: Bregnbak *et al.* (2015).

El cromo se encuentra con valencia “3+” en el Cr(OH)SO₄ al momento de adicionarse a la piel. Por el pH de 3.73 del efluente y el diagrama de especies, el cromo presente continúa con dicha valencia, por lo que no se tiene Cr⁶⁺ y no se rebasa el límite máximo permisible. Se sabe que el pH de las aguas residuales de curtido al ser descargadas aumenta al entrar

en contacto con otros efluentes del sistema de drenaje, por lo que es importante retirar el cromo presente en cualquier estado de oxidación para evitar daños a los organismos y al ambiente, además de propiciar su recuperación para su reúso en esta industria por otros métodos.

La turbidez es alta, por lo cual refleja la gran cantidad de sólidos en suspensión del efluente. La NOM-127-SSA1-1994 establece 5 NTU para agua potable y de consumo humano.

Se tiene una concentración elevada de hierro de 337.27 mg/l. La NOM-002-SEMARNAT-1996 no regula este metal, pero la NOM-127-SSA1-1994 tiene 0.3 mg/l como límite máximo permisible.

4.3 Tratamiento de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido M1

En esta sección se describen los resultados de los parámetros DQO y COT de la muestra de la etapa de curtido M1, sometida a electrocoagulación a diferentes condiciones, como se describen en la Tabla 6 de la sección 3.5 Pruebas de electrocoagulación. Con la información obtenida por las alícuotas muestreadas durante las pruebas, fue posible conocer el comportamiento de ambos parámetros durante los tratamientos.

4.3.1 Efecto de la variación de pH en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 444 mA/cm²

El Gráfico 1 se elaboró a partir de las alícuotas obtenidas cada minuto durante las pruebas para el parámetro de la DQO. El tiempo de las pruebas fue de 10 minutos, ya que se trató un volumen de 250 ml a una densidad de corriente elevada de 444 mA/cm², con la finalidad de conocer el comportamiento general de los sistemas electroquímicos, tomando en cuenta la naturaleza del efluente inicial. La diferencia entre las Pruebas A y B es el pH, ya que con la primera prueba, se trabajó a pH ajustado a 7 con NaOH 0.1 M, mientras que la segunda, con el valor original de la muestra, 3.73.

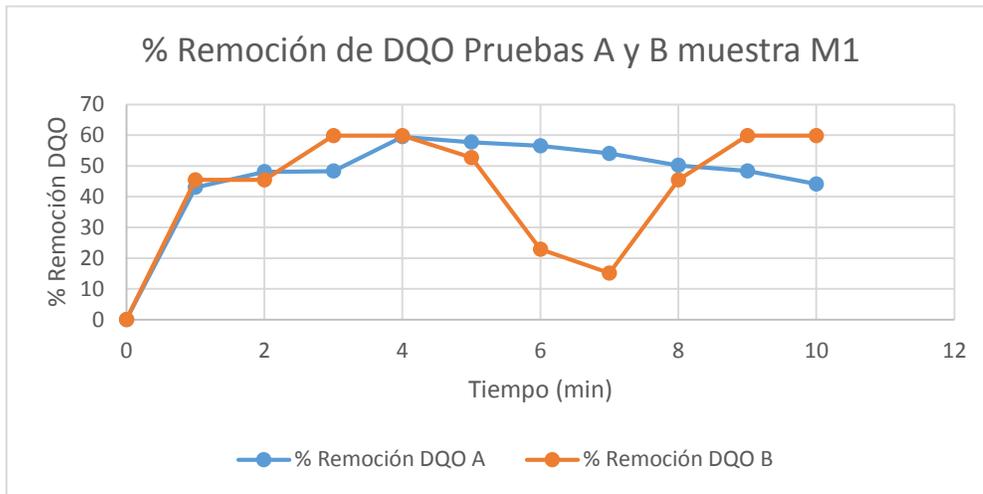


Gráfico 1. Porcentaje de remoción de DQO de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido con variación de pH.

En el gráfico se observa la mayor disminución de la DQO en los primeros dos minutos del tratamiento para la prueba A; esto ocurre por la densidad de corriente alta, lo que acrecienta la remoción, que continúa hasta el minuto 4. Posteriormente, el porcentaje de remoción disminuye debido a que el Fe^{2+} reacciona con compuestos (usualmente ácidos) que permanecen en la solución sin llevar a cabo remoción de contaminantes (Moreno-Casillas *et al.* 2007). Se ha reportado también que a grandes densidades de corriente, la generación de iones desde los electrodos es más rápida que el proceso de coagulación, lo que a su vez impacta disminuyendo la remoción en el tratamiento (Holt *et al.* 2002). Al minuto 6 del proceso, se tiene una remoción del 57.69% de la DQO.

Para la Prueba B, existe remoción de DQO hasta el minuto 3 del 59.82%. A partir del minuto 5, la eficiencia disminuye. Después del minuto 7 ocurre nuevamente la disminución de la DQO y continúa hasta finalizar los 10 minutos de tratamiento. Este comportamiento irregular se debe a las interferencias de los cloruros en la determinación analítica, a la alta densidad de corriente aplicada, el bajo volumen tratado para tal densidad de corriente y a que no se modificó el pH para ajustarlo a 7. Se presentan las reacciones de Fe^{2+} para formar compuestos solubles y la rápida emisión de iones con respecto a la velocidad de coagulación. Comportamientos como éste se reportan en trabajos de electrocoagulación con efluentes de distintas procedencias (Zongo *et al.* 2009). Otra razón se debe a la rápida flotación de las partículas de hidróxido metálico derivada de la elevada densidad de corriente, que al ser retiradas de la solución, inhibe la probabilidad de colisión entre los coagulantes y contaminantes (Katal y Pahlavanzadeh, 2011).

El Gráfico 2 reporta el comportamiento y la remoción del COT durante las Pruebas A y B para las alícuotas tomadas cada minuto del tratamiento.

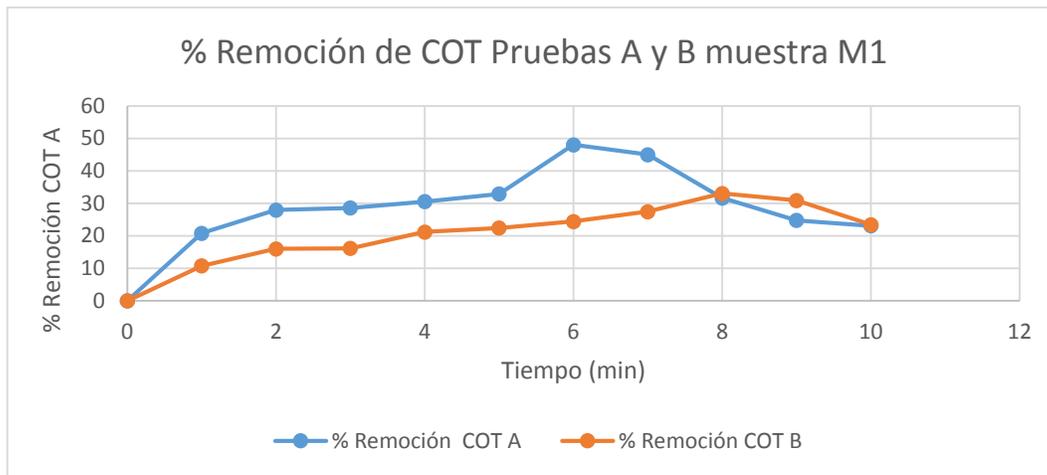


Gráfico 2. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación de pH.

La remoción del COT durante la prueba A, se efectúa en gran medida hasta el minuto 6. Enseguida, se observa un decremento en la eficiencia, que continúa hasta el final del proceso. Esto se debe al efecto de la alta densidad de corriente y a la formación de compuestos solubles de hierro que no se encuentran removiendo la materia orgánica presente. Aunado a ello, los cloruros ejercen gran influencia sobre la remoción de materia orgánica, pues se sabe que llevan a cabo una oxidación indirecta de la materia orgánica como ion hipoclorito, sin embargo, la literatura reporta que a concentraciones mayores a 1.5 g/l de cloruros, sus efectos distan de ser significativos en la remoción de materia orgánica durante los procesos de electrocoagulación y por el contrario, demuestran una disminución en la efectividad del tratamiento (Kabdaşlı *et al.* 2009). El mayor porcentaje de remoción es de 48.03% al minuto 6.

Como se observa en el gráfico, la remoción del COT para la prueba B sucede hasta el minuto 8. Los minutos 9 y 10 presentan disminución en la eficiencia, debida a los compuestos solubles del hierro y a la influencia negativa de los cloruros. El porcentaje de remoción para éste parámetro es de 33.04% al minuto 8.

4.3.2 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a pH ajustado a 7.0

El Gráfico 3 muestra el porcentaje de remoción de la DQO para la pruebas C y J (Tabla 6) de la muestra M1. La duración de las mismas fue de 1 hora, se incrementó el volumen a 1 litro y la densidad de corriente se disminuyó a 28 mA/cm², por lo que las alícuotas se tomaron cada 5 minutos durante los primeros 25 minutos del tratamiento y después cada 10 minutos después del minuto 30, hasta finalizar la prueba. Las diferencias entre las condiciones de prueba, se establecieron para el distinto material de los electrodos (Fe-Fe y Al-Al) con pH ajustado a 7.

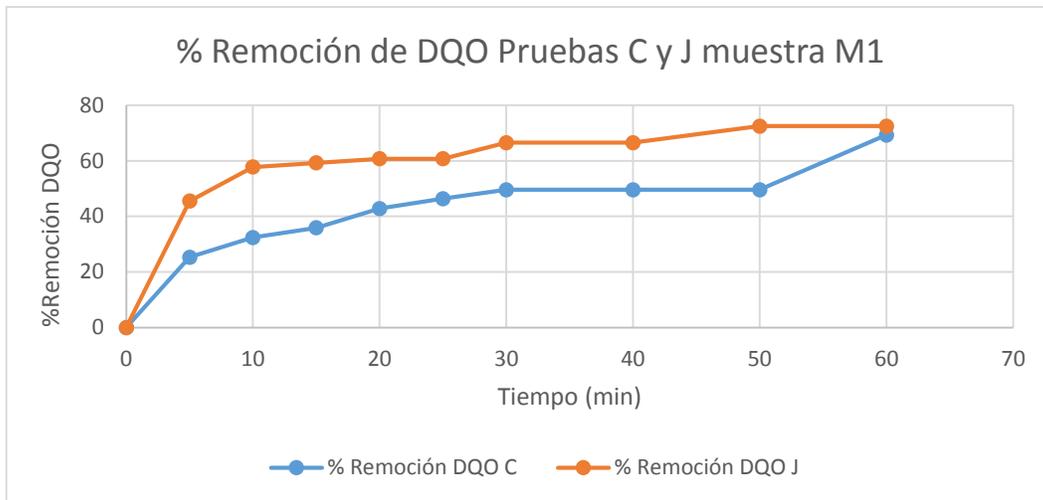


Gráfico 3. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH ajustado a 7.

En la prueba C no se observan fluctuaciones irregulares en la remoción de DQO, debido a que se disminuyó la densidad de corriente a 28 mA/cm^2 y se aumentó el volumen tratado a 1 litro, durante un tiempo de reacción de 1 hora. La mayor disminución ocurre a los 5 y 60 minutos del proceso, obteniéndose a los 60 minutos del tratamiento un 69.26% de disminución.

La remoción de la DQO para la muestra J con Al-Al es de 72.46% después de una hora de tratamiento, siendo la más efectiva de ambas. El mayor porcentaje de reducción de DQO es durante los primeros 5 minutos del proceso.

La remoción del COT en la Prueba C se observa en el Gráfico 6. De igual manera, las alícuotas se muestrearon cada 5 minutos durante los primeros 25 minutos del tratamiento y posteriormente a partir del minuto 30, cada 10 minutos hasta terminar.

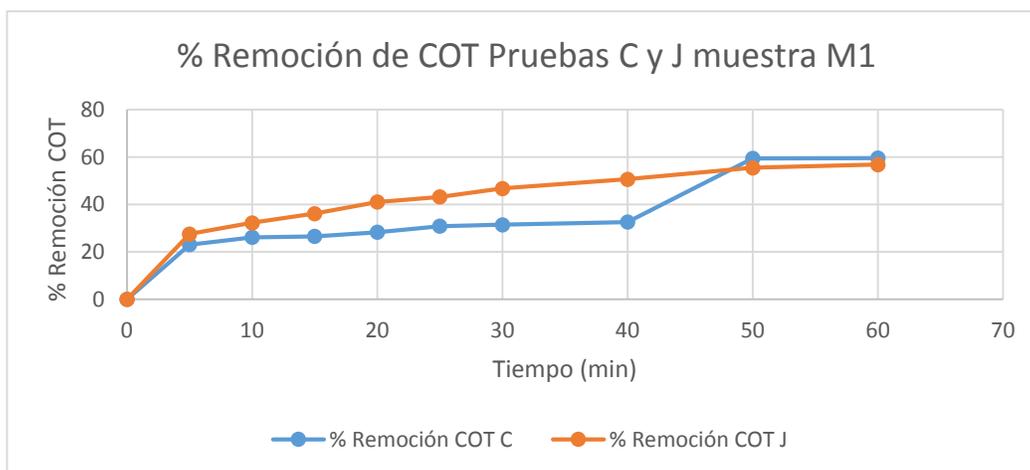


Gráfico 4. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH ajustado a 7.

La remoción del COT para la prueba C, tampoco presenta fluctuaciones como en A y B, lo que indica que el aumento de volumen tratado y la disminución de la densidad de corriente benefician al proceso. La mayor disminución sucede a los primeros cinco minutos del tratamiento y de 40 a 50 minutos, obteniéndose un porcentaje removido de 59.58%. El voltaje aplicado es el menor de todos los tratamientos, por lo que beneficia el desempeño del método en cuanto a costos de operación, que se analizarán más adelante.

El COT de la prueba J disminuye en un 56.89% a los 60 minutos de proceso. De igual manera como la DQO, la remoción del COT ocurre en mayor medida los primeros cinco minutos del tratamiento, sin embargo, contrario a la DQO, la remoción del COT es mayor por parte del Fe para la prueba C.

4.3.3 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a pH 3.73

En el Gráfico 5 se observa el porcentaje de remoción de DQO para ambas pruebas de la muestra M1. La prueba D fue realizada con electrodos Al-Al, mientras que la prueba K con electrodos Fe-Fe, a una densidad de corriente de 28 mA/cm² y pH original de la muestra de 3.73.

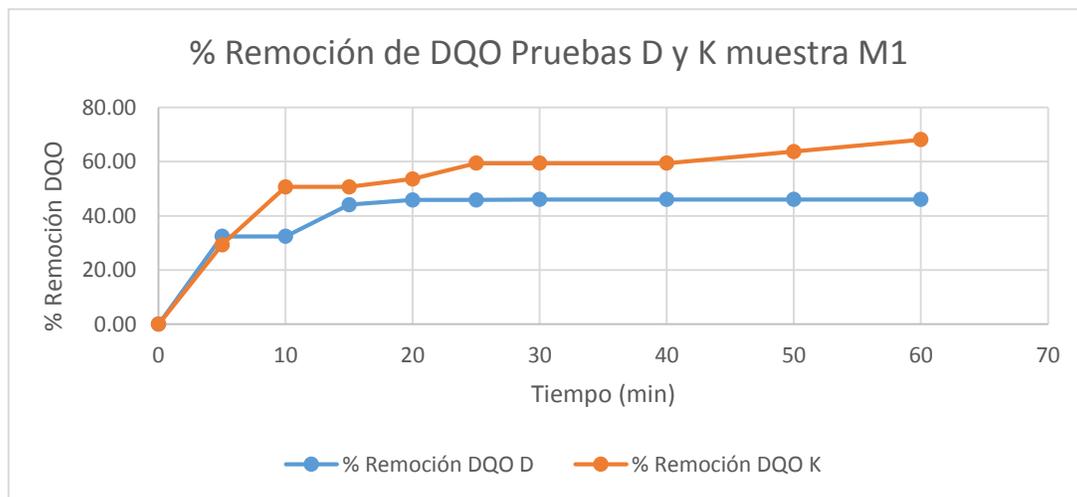


Gráfico 5. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH 3.73.

Como se puede observar en el Gráfico 5, la disminución de la DQO de la prueba D ocurre a los primeros 5 minutos del tratamiento, del minuto 10 al 15 continúa, hasta el minuto 20 en el que se observa que se detiene y se mantiene constante hasta finalizar el proceso. Se tiene un porcentaje de 46% de remoción de la DQO, la menor de todas las pruebas efectuadas.

Para el caso de la prueba K, la concentración de DQO aminora en mayor cantidad en los primeros 10 minutos. En el gráfico se evidencia que el porcentaje de remoción de la DQO a la hora de tratamiento de electrocoagulación para esta prueba es de 68.14%, el mayor de las dos pruebas.

El COT y su comportamiento en las presentes pruebas aparecen en el Gráfico 6. Se observa la remoción de 40% de COT para la prueba D, después de 60 minutos de tratamiento.

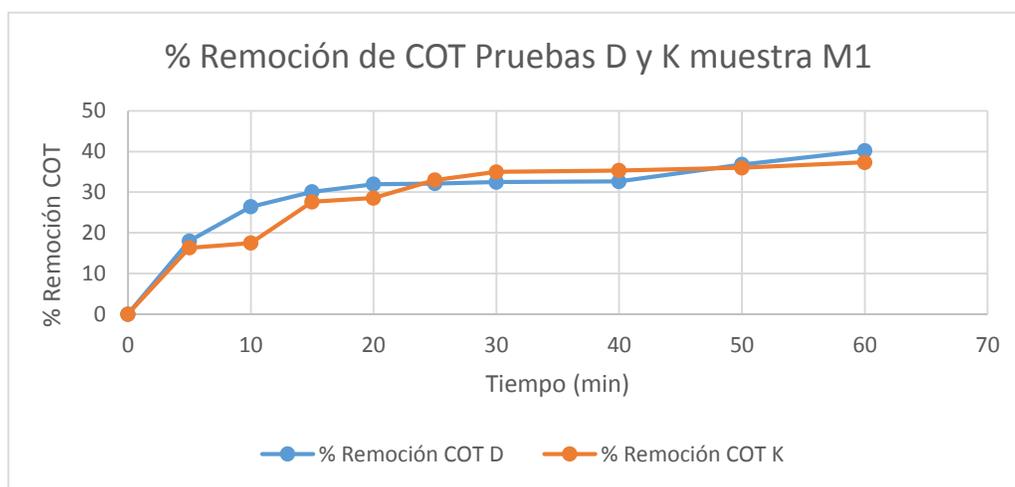


Gráfico 6. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos a pH 3.73.

4.3.4 Efecto de la naturaleza del electrodo en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 111 mA/cm²

El aspecto comparativo en estas pruebas es la diferencia de materiales de los electrodos (Al-Al para la prueba E y Fe-Fe para la prueba F). Se mantiene el mismo volumen a tratar, ajustando la densidad de corriente a 111 mA/cm², trabajando con el pH original de la muestra de 3.73 y con tiempo de tratamiento de una hora.

El comportamiento de la demanda química de oxígeno de las pruebas E y F durante el tratamiento se plasmó en el Gráfico 7.

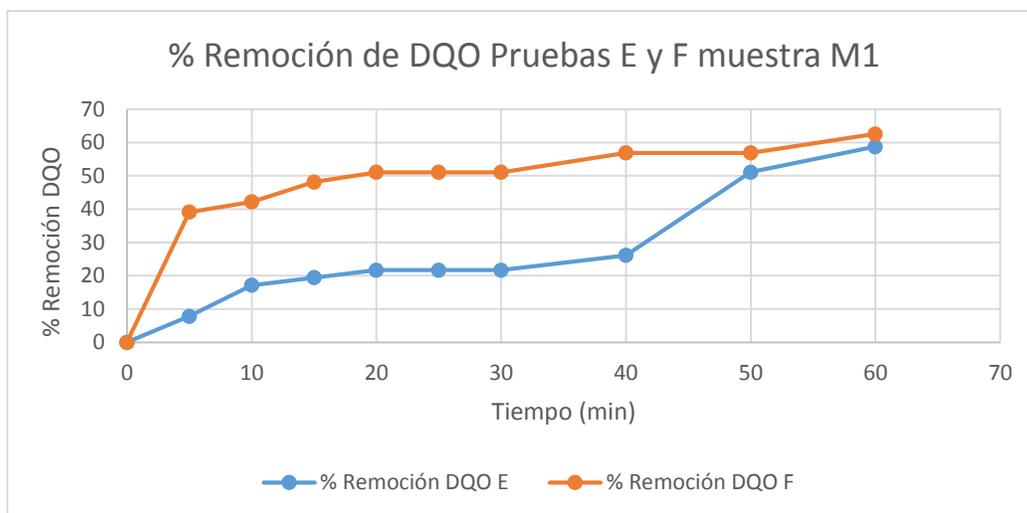


Gráfico 7. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos con densidad de corriente de 111 mA/cm².

De acuerdo al Gráfico 7, la mayor remoción durante la prueba E con electrodos de aluminio ocurre de los 40 a 50 minutos, teniendo una remoción final de DQO de 58.76%.

La disminución en la DQO de la prueba F con electrodos de hierro ocurre los primeros 5 minutos del proceso. Al final, se tiene un porcentaje de remoción de contaminante. Las condiciones de pH y aumento de la densidad de corriente, indican que a pesar de presentar una buena remoción, no es tan efectiva como la de la prueba C de 69.26% utilizando electrodo Fe-Fe. Aun con ello, es mayor a la eficiencia de la prueba E.

El Gráfico 8 reporta el porcentaje de remoción de carbono orgánico total durante estas pruebas.

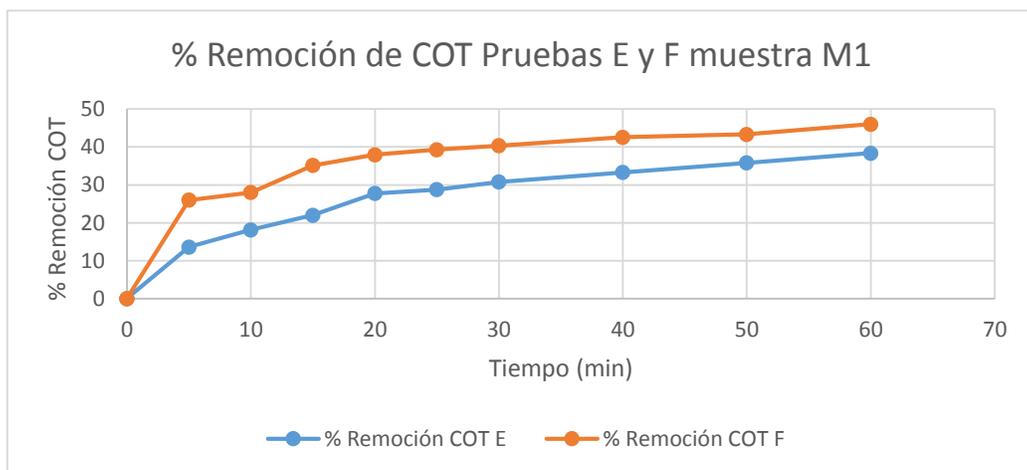


Gráfico 8. Porcentaje de remoción del COT de la muestra de la etapa de curtido con variación del material de los electrodos con densidad de corriente de 111 mA/cm².

El porcentaje de remoción de COT de la prueba E es de 38.36% a los 60 minutos de tratamiento. El voltaje de 6.3 del proceso es mayor al de C, lo que impactará en los costos de operación.

En el gráfico se observa que el COT para la prueba F aminora a los primeros 5 minutos de tratamiento. Después de 1 hora de prueba, la remoción es efectiva en un 46.01% para éste parámetro, siendo mayor que la prueba E.

4.3.5 Efecto de las dimensiones y densidad de corriente en la remoción de DQO y COT

Para estas pruebas, se utilizó el mismo material de electrodo (Al-Al), pH original de la muestra de 3.73, variando las dimensiones de los mismos y la densidad de corriente aplicada.

El Gráfico 9 muestra la remoción de la DQO durante las pruebas D y G.

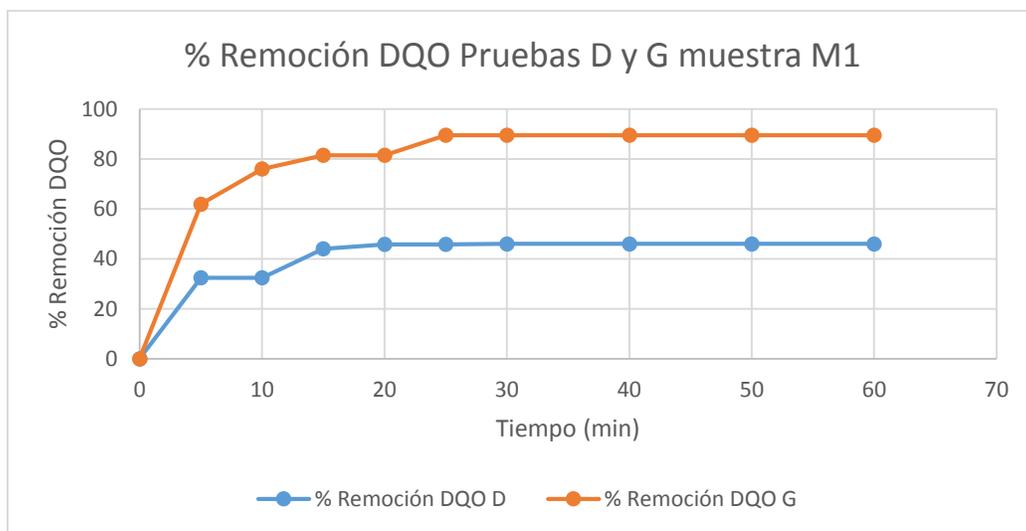


Gráfico 9. Porcentaje de remoción de DQO de la etapa de curtido con variación de las dimensiones de los electrodos y densidad de corriente.

El gráfico anterior muestra la eficiencia de remoción de la prueba D hasta un 40% aplicando una densidad de corriente de 28 mA/cm² durante una hora.

En la prueba G la remoción se lleva a cabo en mayor medida durante los primeros 10 minutos del proceso. A partir del minuto 25, sucede lo mismo que en la prueba D, ya que no hay más disminución en la DQO. La densidad de corriente aplicada es de 444 mA/cm², a un volumen de 1 litro y sin ajustar pH de 3.73.

La remoción de DQO es de 89.58%, superior al de todas las pruebas efectuadas y se debe a la alta densidad de corriente aplicada. Aun con ello, el voltaje aplicado de 10.5 voltios incrementará el costo operacional.

En el Gráfico 10, se describe el porcentaje de remoción de COT para ambas pruebas.

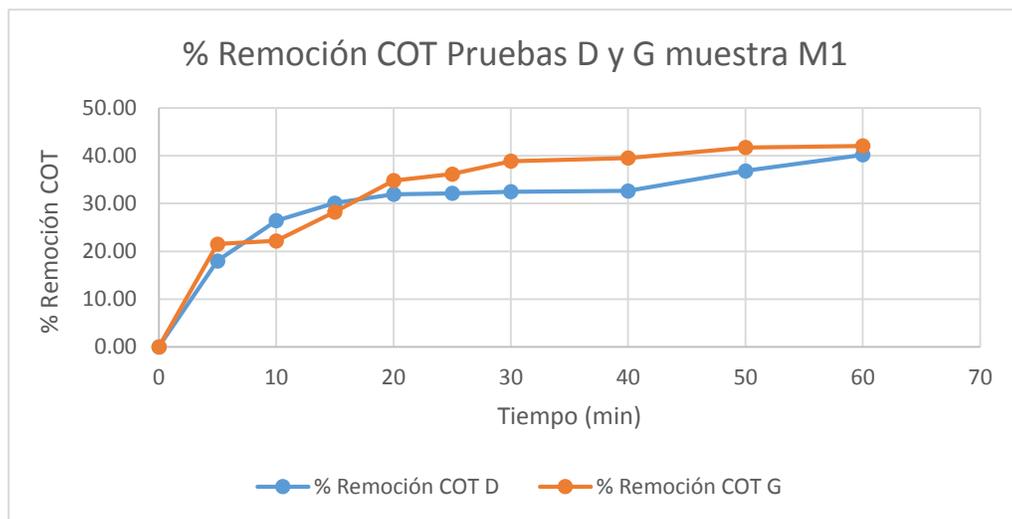


Gráfico 10. Porcentaje de remoción de COT de la etapa de curtido con variación de las dimensiones de los electrodos y densidad de corriente.

El porcentaje de remoción del COT para la prueba D es de 40%, mientras que para la prueba G, la disminución de COT máxima es del 42.07%, apenas un 2.07% mayor a la de la prueba D, considerando la densidad de corriente aplicada de 28 mA/cm² y 444 mA/cm², lo cual indica que no es relevante el efecto de una alta densidad de corriente contra una más baja, para la remoción de éste parámetro con electrodos de aluminio.

4.3.6 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT intercalando el material utilizado para ánodo y cátodo

La particularidad de estas pruebas es la intercalación de los electrodos de Fe y Al, utilizados como ánodo y cátodo y viceversa.

La demanda química de oxígeno y su comportamiento en las pruebas H e I aparece en el Gráfico 11.

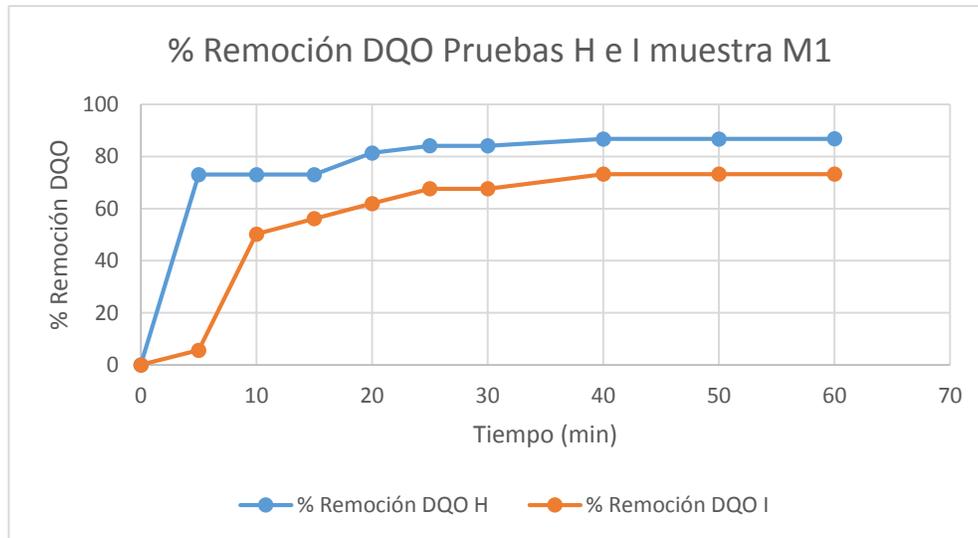


Gráfico 11. Porcentaje de remoción de DQO de la etapa de curtido intercalando el material de electrodo utilizado para ánodo y cátodo.

Durante la prueba H, la DQO disminuye drásticamente los primeros 5 minutos del tratamiento. Después de una hora, se tiene un 86.81% de remoción. El voltaje aplicado es elevado (5.4 voltios), lo que incrementará el costo operacional del proceso. En esta prueba se emplea Al como cátodo y Fe como ánodo. Se comparará la eficiencia de remoción con otros parámetros finales obtenidos para la elección de los parámetros óptimos para la realización de pruebas con otra muestra de agua residual.

El porcentaje de remoción de la DQO de la prueba I es del 73.29% a 1 hora de reacción. Se resalta que la densidad de corriente aplicada es de 111 mA/cm^2 , como en la prueba H, pero utilizando al Fe como cátodo y Al como ánodo.

De ambas pruebas, la más eficiente fue la prueba H, en la que se utiliza Al como cátodo y Fe como ánodo.

La remoción del carbono orgánico total en estas pruebas se observa en el Gráfico 12:

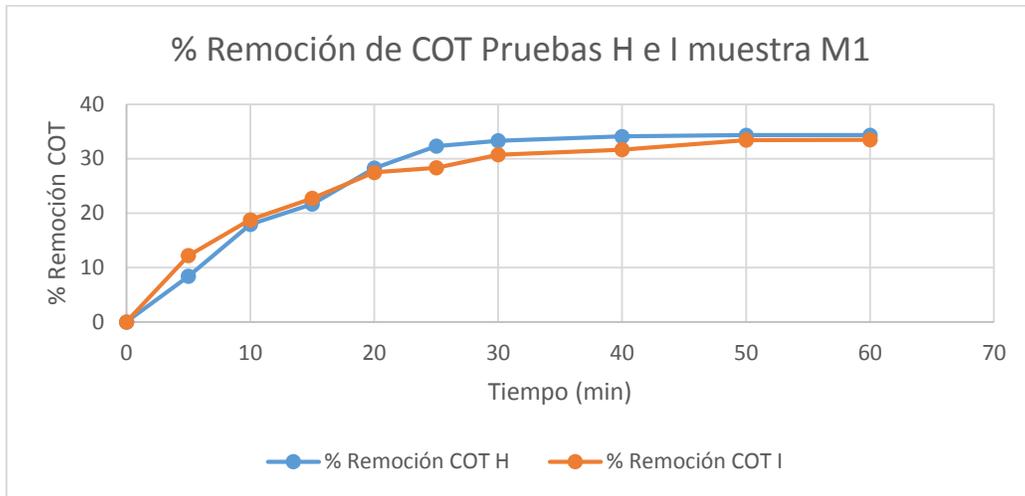


Gráfico 12. Porcentaje de remoción de COT de la etapa de curtido intercalando el material de electrodo utilizado para ánodo y cátodo.

El Gráfico 12 muestra el decremento del COT de la prueba H a los 60 minutos del tratamiento con una eficiencia de 34.32%. De igual manera, se observa la disminución del COT en un 33.48% para la prueba I a los 60 minutos de operación de tratamiento. La prueba H es la más eficiente de ambas.

Para decidir cuáles son los parámetros óptimos, aunados a la remoción de DQO, COT y otros contaminantes de la muestra M1 del laboratorio del cuero de CIATEC, se elaboró un análisis de gasto energético de las pruebas de electrocoagulación.

4.4 Análisis del consumo de energía en las pruebas de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido

De acuerdo a Isarain-Chávez *et al.* (2014), el costo por m³ de agua tratado se puede calcular considerando el consumo de energía por unidad de volumen (CEV), que se compone de la energía eléctrica consumida en el tratamiento en kWh/m³, tomando en cuenta el precio de la misma en pesos mexicanos. De esto se tiene la ecuación:

$$CEV = \frac{E_{cell} \cdot I \cdot t_M}{V_s} \quad (26)$$

Donde:

CEV = (kWh/m³)

E_{cell} = Voltaje aplicado (V)

I = Corriente aplicada (A)

t_M = Tiempo de electrólisis (h)

V_s = Volumen de efluente tratado (l)

Con los resultados obtenidos durante las pruebas de electrocoagulación, se sustituyen los datos en la ecuación, los cuales se encuentran en la Tabla 10. El precio de la energía eléctrica para la industria en junio de 2016 es de 1.2 \$MXN/kWh consumido (CFE, 2016).

Tabla 10. Consumo energético por m³ para la muestra de la etapa de curtido.

Parámetros	Pruebas M1										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Material de electrodos	Fe-Fe	Fe-Fe	Fe-Fe	Al-Al	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al	Al(-)-Fe(+)	Al(+)-Fe(-)	Al-Al	Fe-Fe
Voltaje aplicado (V)	10.4	12	2.9	6.5	6.3	3.8	10.5	5.4	5.7	2.1	2.9
Corriente aplicada (A)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Volumen de efluente tratado (l)	0.25	0.25	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Tiempo (h)	0.16	0.16	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Consumo de energía (kWh/m ³)	13.31	15.36	5.8	13	12.6	7.6	21	10.8	11.4	4.2	5.8
Costo del proceso (\$MXN)	15.97	18.43	6.96	15.6	15.12	9.12	25.20	12.96	13.68	5.04	6.96

Los siguientes gráficos ilustran los resultados obtenidos:

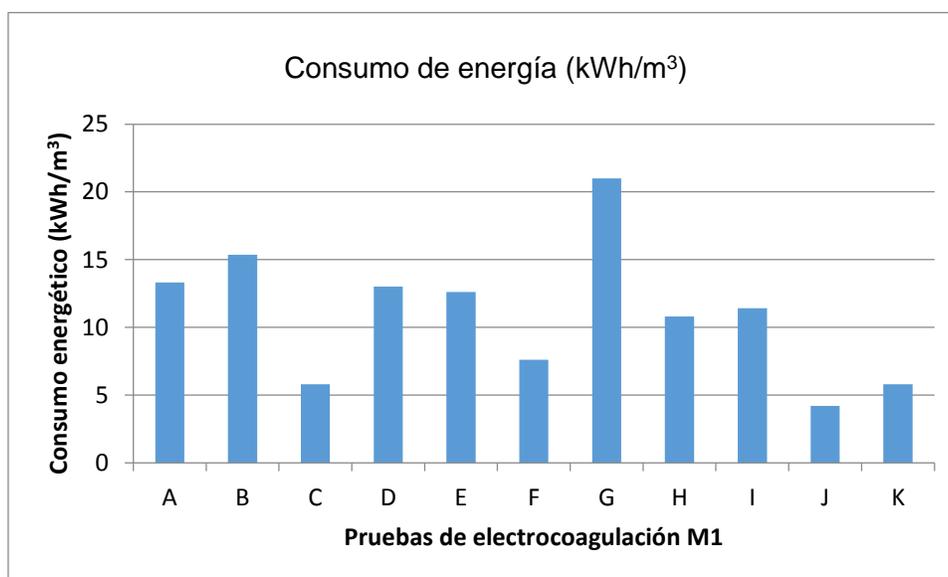


Gráfico 13. Consumo energético (kWh/m³) de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido.

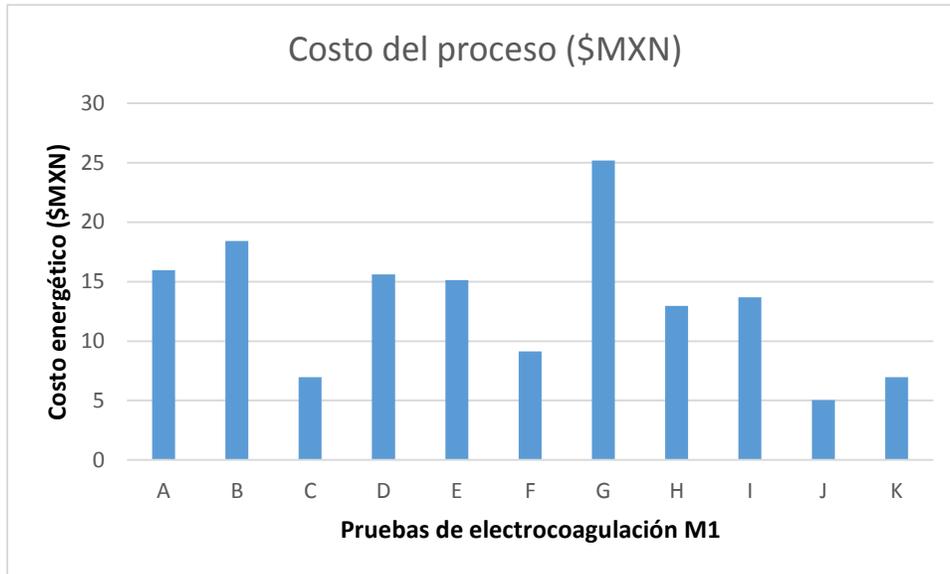


Gráfico 14. Costo energético (\$MXN) pruebas de la muestra de la etapa de curtido.

Con esto, se tienen las pruebas con mayores costos:

B = \$18.43 para electrodos de hierro.

G = \$25.2 para electrodos de aluminio.

El costo elevado de B se debe al alto voltaje de la celda, aunado al volumen menor de tratamiento con respecto al de las otras pruebas. Sin embargo, es menor a G debido a que solo fueron 10 minutos de tratamiento.

El voltaje de G es el más significativo, por lo que se traduce en un incremento a los costos de consumo de energía. Su valor es mayor que el de B debido al aumento en el tiempo de tratamiento, el cual es de una hora.

Las pruebas con costos más bajos fueron:

Con electrodos de hierro, C = \$ 6.96 por cada m³

Con electrodos de aluminio, J = \$5.04 por cada m³

Siendo la prueba J, la que presenta el costo más bajo.

Se analizó también el consumo específico de energía por unidad de masa de COT removido, de acuerdo a la ecuación:

$$CE_{COT} = \frac{E_{cell} \cdot I \cdot t_M}{\Delta COT_{exp} \cdot Vs} \quad (27)$$

Donde:

CE_{COT} = (kWh/g COT)

E_{cell} = Voltaje aplicado (V)

I = Corriente aplicada (A)

t_M = Tiempo de electrólisis (h)

ΔCOT_{exp} = Disminución experimental de COT (mg/l)

V_s = Volumen de efluente tratado (l)

La Tabla 11 contiene los resultados de consumo energético por COT removido durante las pruebas de electrocoagulación de la muestra M1.

Tabla 11. Consumo energético por gramo de COT removido de las muestras de la etapa de curtido.

Parámetros	Pruebas M1										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Material de electrodos	Fe-Fe	Fe-Fe	Fe-Fe	Al-Al	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al	Al(-)-Fe(+)	Al(+)-Fe(-)	Al-Al	Fe-Fe
ΔCOT_{exp} (mg/l)	308.6	397.6	240	355	366	320	344	390	395	256	372
CE_{COT} (kWh/g COT)	0.043	0.038	0.024	0.037	0.034	0.024	0.061	0.028	0.029	0.016	0.015

El gráfico 15 muestra los consumos energéticos en la remoción de COT.

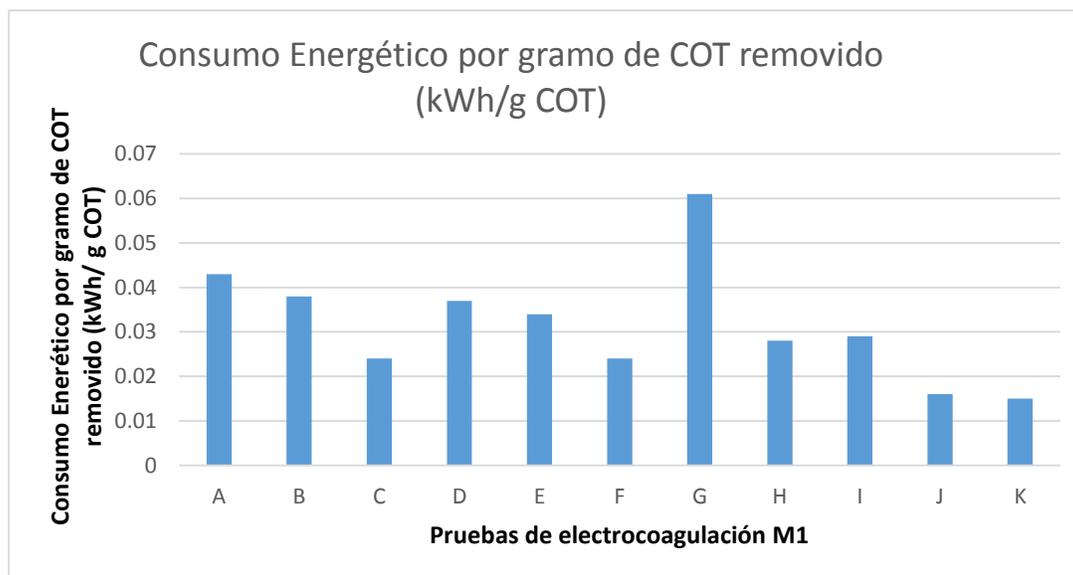


Gráfico 15. Consumo energético por gramo de COT (kWh/g COT) removido de las pruebas de la muestra de la etapa de curtido.

Las pruebas con mayor consumo de energía por gramo de COT removido son:

A = 0.043 kWh/g COT para electrodos de hierro.

G = 0.061 kWh/g COT para electrodos de aluminio.

El valor de B = 0.038 kWh/g COT se acerca al de A; se observa que la remoción en A fue mayor a un voltaje más bajo que B, por lo que para la remoción más alta de COT, se necesita consumir más energía.

Las de menor consumo energético son:

C = 0.024 kWh/g COT para electrodos de hierro.

J = 0.016 kWh/g COT para electrodos de aluminio.

La prueba F = 0.024 kWh/g COT con electrodos de hierro reporta el mismo consumo energético que C, pero la remoción más efectiva de COT ocurre con las condiciones que se aplicaron en el tratamiento C.

De las dos anteriores, la que consume menor energía es la prueba J con electrodos de aluminio.

Del análisis anterior, se tiene que las pruebas que consumen menor cantidad de energía con electrodos de hierro o aluminio son C y J, respectivamente.

4.5 Parámetros finales de la muestra de la etapa de curtido

Derivado de los resultados anteriores como la remoción de DQO, TOC, los costos energéticos y los parámetros finales determinados en laboratorio al finalizar los tratamientos, se elaboró una tabla comparativa para la muestra M1.

Tabla 12. Parámetros finales de las pruebas de electrocoagulación de la muestra de la etapa de curtido.

Parámetros Finales M1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
DQO (% remoción)	57	60	69	46	59	63	90	87	73	72	68
COT (% remoción)	48	33	60	40	38	46	42	34	33	57	37
ST (mg/l)	42,910.16	54,109.99	43,503.33	45,034.96	44,924.99	44,553.33	44,243.33	46,008.33	46,578.33	43,329.99	43,851.66
SS (ml/l)	2.5	2	0.08	0	0	1	0	1	0	0	0.5
Cromo total (mg/l)	0	0	0	152.11	62.81	0	0	0	0	0	0
pH	6.1	5.67	5.5	5.5	6	7.64	6.21	6.21	6.21	7.5	7.41
Conductividad (mS/cm)	40.6	47.5	39.40	50.2	51	48.5	48.7	54	54.2	46.9	47.3
T (°C)	21	21	21	21	21	21	21	23.6	23.6	19.3	19.3
Turbidez (NTU)	71.9	98	15.2	0.1	0.15	206	2.21	42.2	0.55	0.08	11.5
Cloruros (Cl-) (mg/l)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
Lodo (ml/l)	50	50	100	250	200	150	310	300	300	300	150
Hierro total (mg/l)	296.7	2,266.38	1,439.27	173.43	135.5	261	0	391.7	0	0	227.1
Costo del proceso (\$MXN)	15.97	18.43	6.96	15.6	15.12	9.12	25.20	12.96	13.68	5.04	6.96
CECOT (kWh/g COT)	0.043	0.038	0.024	0.037	0.034	0.024	0.061	0.028	0.029	0.016	0.015

Las mejores remociones para la DQO se registraron en las pruebas G con 90% y H con 87%. La primera con electrodos Al-Al y la segunda con cátodo Al y ánodo Fe. Para el COT, se tienen las pruebas C con 60% y J con 57% de remoción, con electrodos Fe-Fe para C y Al-Al para J.

Se observa que en todas las pruebas existe una disminución de sólidos totales, siendo el mayor para A con 42,910 mg/l, seguido de J con 43,329.99 mg/l, lo que representa una remoción de 29% y 28%, respectivamente.

La remoción de sólidos sedimentables se atribuye al proceso de filtrado antes de las pruebas de electrocoagulación. El remanente en las pruebas A, B, C, F, H y K se debe a la precipitación de Fe^{3+} de color naranja posterior a los tratamientos.

El cromo precipita en forma de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ de acuerdo al diagrama de Pourbaix según las variaciones en el pH durante las pruebas, por lo que es removido de la solución y se incorpora al lodo formado por el tratamiento. La mayoría de las pruebas poseen valores de 0 mg/l de este metal, con excepción de D y E, ambas efectuadas con Al-Al y sin ajustar el pH a 7, por lo que el valor final de 5.5 y 6 pudiera influir en la baja generación de iones OH^- , lo que impide la formación de los hidróxidos de cromo que precipitan en el lodo.

El pH de todas las pruebas se encuentra dentro de los límites de descarga de la NOM-002-SEMARNAT-1996. El aumento de los tratamientos llevados a cabo a 3.73 se debe a la generación de iones OH^- .

El valor de conductividad disminuye ligeramente para A y C, lo que denota la remoción en los iones libres y material suspendido. Para el resto de las pruebas, la conductividad aumenta debido a la disolución de los electrodos, que liberan los iones de Fe y Al, causantes de la electrocoagulación, que no reaccionaron y se encuentran en el medio. Otra explicación para éste efecto se debe a que la acción de la corriente eléctrica propicia la ruptura de los enlaces químicos entre algunas sustancias (García, 2010) lo que se traduciría en un aumento de la conductividad.

La turbidez disminuye considerablemente en todos los casos, siendo D y J las pruebas con mayor eficiencia con 99.98% de remoción.

Los cloruros permanecen en concentración $>1,000$, lo que indica que no existe gran significancia en la remoción de este contaminante.

La formación de menores volúmenes de lodo corresponden a las pruebas A y B con 50 ml/l, C con 100 ml/l, F y K con 150 ml/l, todas efectuadas con electrodos Fe-Fe, a 28 mA/cm² para C y K y 111 mA/cm² para F, lo que representa una ventaja en cuanto a disposición del mismo.

El hierro total aumenta para las pruebas B, C y H. Esto se debe a que el Fe^{2+} generado desde el ánodo no reacciona completamente para formar coagulante y permanece disuelto en el medio o se deposita en el lodo. El valor de B respalda el argumento de la generación de iones Fe^{2+} más rápida que la velocidad de coagulación, lo que apoya la explicación sobre el comportamiento irregular en las eficiencias de remoción de DQO y COT en esta prueba. Para los experimentos restantes, el valor disminuye, siendo de 0 mg/l para G, I y J, lo que

corresponde a los tres más altos valores de remoción de DQO, resultando en la reacción completa del metal para realizar de manera eficiente el tratamiento de electrocoagulación.

Como ya se explicó, las pruebas con menor costo energético y de remoción de COT son C y J.

Para la toma de decisión sobre los parámetros que permitan optimizar el tratamiento de electrocoagulación en aguas residuales de curtido, se empató la eficiencia de disminución de la DQO, COT y cromo, con bajos costos de proceso.

A pesar de que las pruebas G, H e I presentan la mayor remoción de DQO, los costos son elevados, la disminución del COT no es la mejor y generan gran cantidad de lodos. Las pruebas A y B quedan descartadas por su alto costo, su remoción de DQO y COT no son las mejores y poseen los valores más elevados de sólidos sedimentables. D y E poseen remociones de DQO y COT más bajas que A y B, mientras que de COT tampoco son las más eficientes, se detectó cromo en ellas y altas conductividades, además de costos elevados. F tiene el valor más alto de turbidez posterior al tratamiento, al igual que su eficiencia con respecto a la DQO y COT no es la más alta. K tiene buena remoción de DQO, sin embargo, la de COT es más baja que la de pruebas como C y J.

Los parámetros seleccionados para la optimización del tratamiento de electrocoagulación en efluentes de curtiduría corresponden a los de las pruebas C y J, debido a su alta remoción de DQO, COT, cromo y bajo costo de operación.

Con éste análisis, los parámetros elegidos son: Electrodo Fe-Fe y Al-Al, a 28 mA/cm², pH ajustado a 7, durante 1 hora para un volumen de 1 litro.

Las Figura 15 se observa la muestra M1 antes de los tratamientos de electrocoagulación, así como los procesos tanto con electrodos de Fe y Al.



Figura 15. Muestra inicial de efluente M1. Al centro, prueba C con electrodos Fe-Fe. A la izquierda, prueba D con electrodos Al-Al.
Fuente: Archivo.

La Figura 16 muestra el aspecto físico de los efluentes después de los procesos de electrocoagulación. El color y la turbidez disminuyen notablemente, de acuerdo a lo expuesto en la Tabla 29. Los efluentes de las pruebas A, B y C, presentan una coloración amarillenta debido a la oxidación del Fe²⁺ presente en el medio.



Figura 16. Aspecto físico de los efluentes tratados de la muestra M1.
Fuente: Archivo.

Con las condiciones elegidas en la muestra M1 se procedió a su reproducción en la siguiente muestra para evaluar su desempeño.

4.6 Muestra de proceso completo

Para la muestra M2, proveniente de un proceso completo de curtido de piel, se siguió el mismo procedimiento que para la muestra M1, comenzando con la obtención de la información de las sustancias añadidas a la piel, la determinación de los parámetros iniciales, el estudio del comportamiento de la DQO y COT a lo largo del tratamiento, un análisis de gasto energético y los parámetros finales del efluente tratado.

4.6.1 Composición del agua residual de la muestra de proceso completo

Las tablas siguientes contienen la información de las sustancias añadidas para la muestra M2.

Tablas 13, 14, 15 y 16. Proceso generado el 18/02/2016 en distintas etapas.

Tabla 13. Etapa de ribera 18/02/2016.

Material/Sustancia/Reactivo	Porcentaje del peso en piel (%)	Peso (kg)
Piel	--	6
Agua	1,000	60
Desengrasante	0.15	0.009
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.3	0.078
Desencalante	1.2	0.072
NaHSO ₃	0.45	0.027
Enzima	0.25	0.015

Tabla 14. Etapa de ribera 18/02/2016.

Material/Sustancia/Reactivo	Porcentaje del peso en piel (%)	Peso (kg)
Piel	--	1
Agua	600	6
Desengrasante	0.5	0.005
Bactericida	0.3	0.003
NaCO	1.2	0.012
Enzimas	0.5	0.005
NaSH	1	0.010
Amina	1	0.010
Na ₂ S	1.8	0.018
Ca(OH) ₂	3.5	0.035

Tabla 15. Etapas de curtido y RTE 18/02/2016.

Material/Sustancia/Reactivo	Porcentaje del peso en piel (%)	Peso (kg)
Piel	--	6
Agua	1,300	78
H ₂ C ₂ O ₄	0.25	0.015
CH ₂ O ₂	3.15	0.189
Desengrasante	0.33	0.02
Cr(OH)SO ₄	3	0.18
Curtiente Cr sintético	2.5	0.15
Neutralizante	2	0.12
NaHCO ₃	5	0.3
Aceite	10	0.6
Acrílico	2.5	0.15
Recurtiente naftalénico	2	0.12
Recurtiente fenólico	2	0.12
Recurtiente proteínico	2	0.12
Recurtiente resínico	2	0.12
Mimosa (Curtiente vegetal)	10	0.6
HCOONa	1.5	0.09
Anilina	2	0.12

Tabla 16. Etapa RTE 18/02/2016

Material/Sustancia/Reactivo	Porcentaje del peso en piel (%)	Peso (kg)
Piel	--	0.400
Agua	500	2
Recurtiente	2	0.008
Anilina	2	0.008
CH ₂ O ₂	1	0.004

El efluente proviene de la elaboración de un muestrario para un curso de curtido a realizarse en el mes de mayo. En total, se emplearon 146 litros de agua durante las distintas etapas.

Se observa que la cantidad de piel es menor a la de la muestra M1, sin embargo, existen más reactivos que fueron añadidos. Así mismo, las etapas abarcan un proceso completo de ribera, curtido y RTE. No se especificó si las pieles divididas en dos tablas (6 kg y 1 kg, respectivamente) se sometieron al resto de las operaciones, o si únicamente fue la de 6 kg.

En este proceso, aumenta la presencia de reactivos orgánicos como enzimas, aminos, aceites, anilinas, curtientes vegetales y recurtientes naftalénicos, proteínicos y fenólicos. Se tiene la presencia de cromo en Cr(OH)SO₄.

Las cantidades son menores con respecto a la muestra M1 debido a que la piel curtida es menor. Aun con ello, parte de estos compuestos son lavados y forman parte del efluente resultante, con los diversos impactos negativos al ambiente que representan.

4.6.2 Parámetros iniciales de la muestra de proceso completo

En la Tabla 17 se encuentran los parámetros determinados a la muestra M2.

Tabla 17. Parámetros iniciales de la muestra de proceso completo.

Parámetros iniciales	Muestra 18/02/16
DQO (mg/l)	3,103.70
COT (mg/l)	1,037
ST (mg/l)	13,886.50
SST (mg/l)	1,180
SS (ml/l)	65
SSV (mg/l)	740
Cromo total (mg/l)	286.4
pH	4.1
Conductividad (mS/cm)	13.97
T (°C)	16
Turbidez (NTU)	458
Cloruros (Cl-) (mg/l)	>1,000
Hierro total (mg/l)	0

En este caso la DQO es mayor que el COT y la concentración de cloruros es $<1,000$ mg/l en dilución 1:10, por lo que no producen interferencias en la determinación. El método se modificó por gestiones internas del laboratorio de ambiental de CIATEC al de la NMX-AA-030-SCFI-2012. En este método se agregan 0.2 ml de solución de sulfato mercúrico a las muestras antes de digestión ácida, para reducir interferencias, por lo que ayudó a la determinación más exacta del valor de la DQO.



Figura 16. Prueba de cloruros en M2. De izquierda a derecha: M2 sin diluir, M2 dilución 1:10.
Fuente: Archivo.

Se observa que los valores de DQO y COT son mayores a los de la muestra M1 debido a que el proceso llevado a cabo fue completo desde ribera, curtido y RTE. El COT presenta concentración más alta que M1 debido a la gran cantidad de sustancias orgánicas adicionadas como recurtientes, anilinas, aminas, enzimas y los constituyentes provenientes de la piel curtida.

El pH de esta muestra, de manera similar que con la muestra M1, es <7 , con un valor de 4.1, por lo que no cumple con los límites máximos permisibles de la NOM-002-SEMARNAT-1996. En cuanto a los sólidos sedimentables y suspendidos totales, exceden de igual forma los valores permitidos por este ordenamiento jurídico. Otros parámetros como la conductividad y la turbidez son elevados. Se tiene la presencia de cromo al realizar la determinación por absorción atómica, además, no se encontró hierro en la muestra.

Con los parámetros anteriores, se llevaron a cabo pruebas de electrocoagulación en la muestra M2. Adicionalmente, se probó la densidad de corriente a 111 mA/cm² en esta prueba para analizar su eficiencia de tratamiento.

4.6.3 Tratamiento de electrocoagulación de la muestra de proceso completo

Para la muestra M2, se tomaron los resultados de las mejores condiciones de acuerdo a los resultados obtenidos de la muestra M1 y se aplicaron los experimentos de la Tabla 18:

Tabla 18. Pruebas de electrocoagulación muestra de proceso completo.

Parámetros	Pruebas M2			
	A	B	C	D
Material de electrodos	Fe-Fe	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al
Dimensiones de electrodos (cm)	6 x 12	6 x 12	3 x 6	3 x 6
Corriente aplicada (A)	2	2	2	2
Densidad de corriente (mA/cm ²)	28	28	111	111
Volumen de muestra (ml)	1,000	1,000	1,000	1,000
pH	7	7	7	7

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las cuatro pruebas efectuadas con la muestra M2.

4.6.3.1 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 28 mA/cm².

Para ambas pruebas, los parámetros elegidos aparecen en la Tabla 18. La DQO y su comportamiento durante la pruebas A y B se muestran en el Gráfico 16. En estas pruebas, las alícuotas se muestrearon cada 10 minutos desde el inicio.

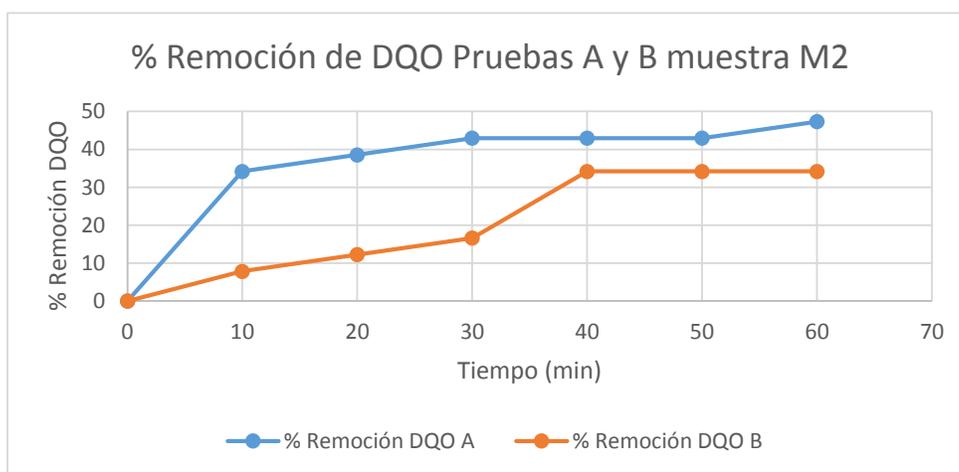


Gráfico 16. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 28 mA/cm².

El mayor porcentaje de remoción de DQO se aprecia a los primeros 10 minutos del tratamiento para la prueba A con electrodos de hierro. Después de una hora se obtiene 47.43% de disminución de la DQO. La remoción de DQO para la prueba B con electrodos de aluminio indica la disminución más alta entre los minutos 30 y 40 del proceso. Después del minuto 40, la eficiencia baja y se mantiene constante. El porcentaje es de 34.18% para

B, la menor de las pruebas efectuadas para la muestra M2. De las dos pruebas, A resultó ser la más eficiente en la remoción de DQO.

La disminución del carbono orgánico total se reporta en el Gráfico 17.

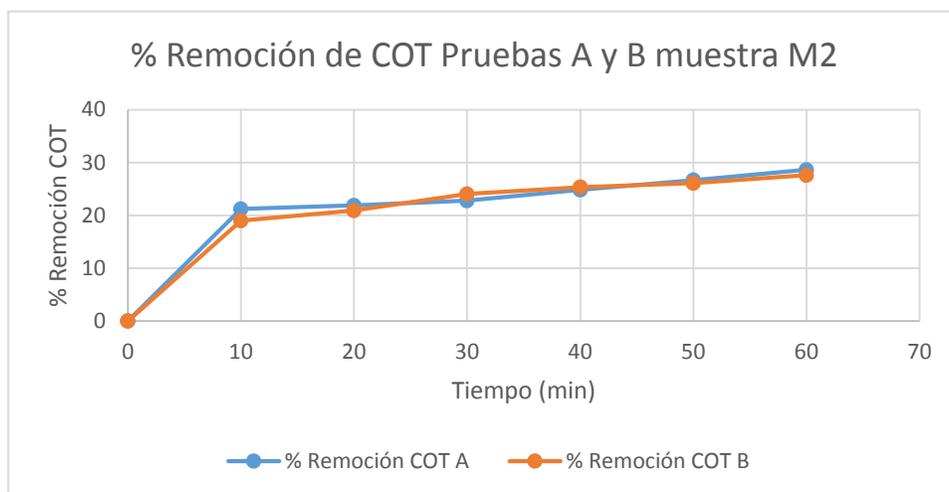


Gráfico 17. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 28 mA/cm².

En el Gráfico 17 se observa la remoción del COT más importante a los 10 minutos de iniciada la prueba A. Al final, se tiene un 28.61% de disminución de éste parámetro. Para el COT de la prueba B, la mayor disminución ocurre a los 10 minutos de tratamiento. Al finalizar, se tiene un total de 27.59% de remoción de COT. La mayor eficiencia le corresponde a la prueba A, con electrodos de Fe-Fe.

4.6.3.2 Efecto de la naturaleza de los electrodos en la remoción de DQO y COT a una densidad de corriente de 111 mA/cm².

La disminución de la DQO tanto de la prueba C como la D, se observa en el Gráfico 18.

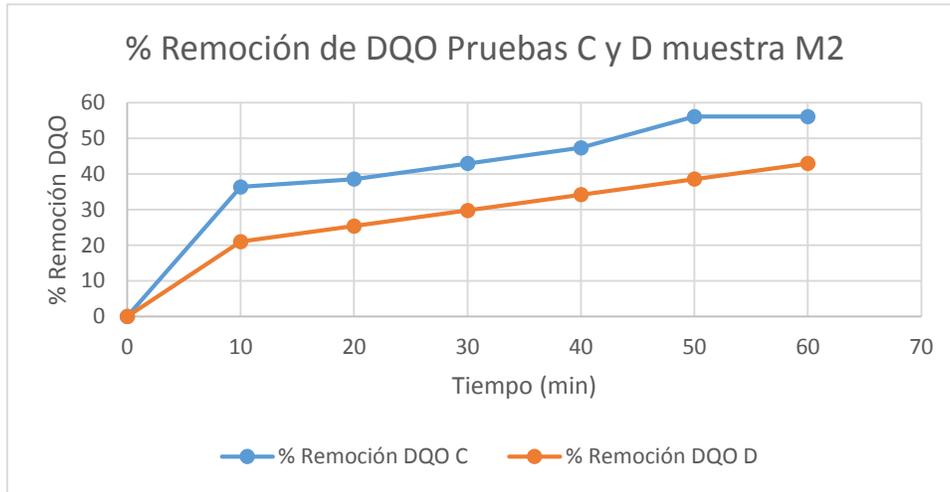


Gráfico 18. Porcentaje de remoción de DQO de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 111 mA/cm².

Al igual que en algunas de las pruebas anteriores, a los 10 minutos de comenzar al tratamiento ocurre la mayor remoción de DQO para la prueba C con electrodos de hierro. A los 60 minutos se tiene un 56.12% de eficiencia del proceso, la más elevada de las cuatro pruebas realizadas.

Después de 10 minutos de eficaz tratamiento, la remoción de DQO en la prueba D con electrodos de aluminio permanece constante de acuerdo al gráfico 32, siendo al finalizar el proceso de 42.95%. La prueba con mayor eficiencia es C, utilizando electrodos de Fe.

El Gráfico 19 reporta la remoción del COT en estas pruebas.

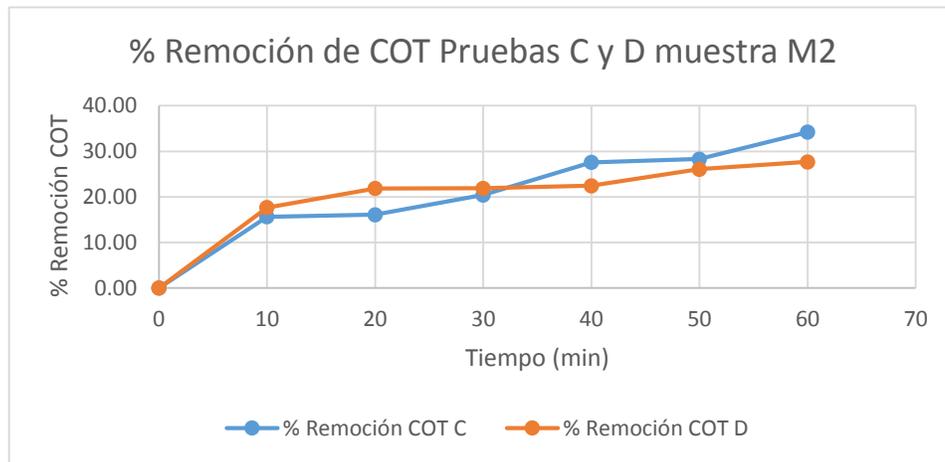


Gráfico 19. Porcentaje de remoción de COT de la muestra de proceso completo con variación de material de los electrodos a densidad de corriente de 111 mA/cm².

El gráfico anterior indica que el COT aminora en un 34.19% al final del tratamiento de electrocoagulación para la prueba C, que corresponde a la más eficiente para la muestra M2.

El porcentaje de disminución de COT para la prueba D es de 27.68%, que junto con la remoción del COT de B, son las más bajas de las cuatro pruebas de la muestra M2. De las dos últimas, la prueba C resultó más eficiente en la degradación de éste parámetro.

Como con la muestra M1, se elaboró el análisis de costo energético para M2 en cada uno de los experimentos.

4.7 Análisis del consumo de energía en las pruebas de electrocoagulación de la muestra de proceso completo

Aplicando la Ecuación 26 y sustituyendo los valores, se genera la Tabla 19.

Tabla 19. Consumo energético por m³ de la muestra de proceso completo.

Parámetros	Pruebas M2			
	A	B	C	D
Material de electrodos	Fe-Fe	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al
Voltaje aplicado (V)	4.7	3.8	7.4	5.8
Corriente aplicada (A)	2	2	2	2
Volumen de muestra (l)	1	1	1	1
Tiempo (h)	1	1	1	1
Consumo de energía (kWh/m ³)	9.4	7.6	14.8	11.6
Costo del proceso (\$MXN)	11.28	9.12	17.76	13.92

Con estos resultados, se elaboraron los Gráficos 20 y 21, que permiten comparar los consumos energéticos entre las pruebas y de esta manera discernir la más accesible.

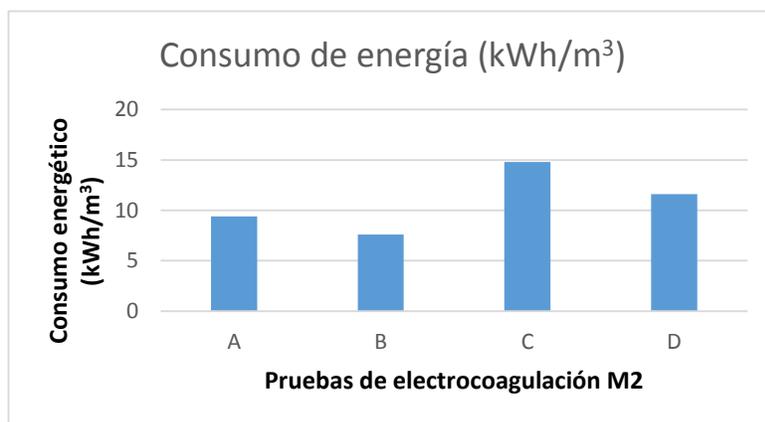


Gráfico 20. Consumo energético (kWh/m³) de las pruebas de la muestra de proceso completo.

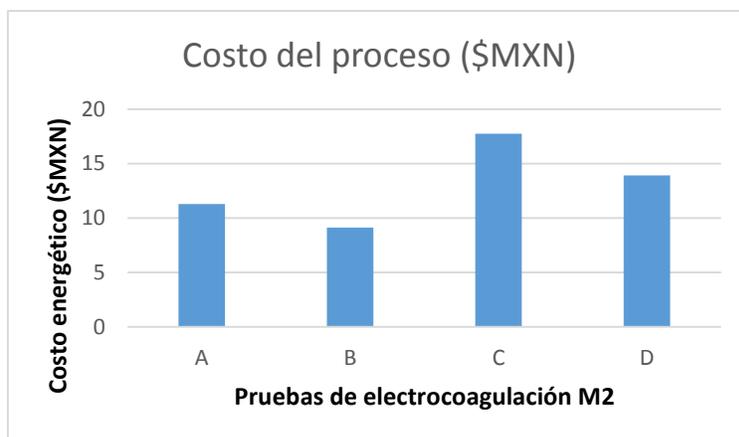


Gráfico 21. Costo energético (\$MXN) pruebas de la muestra de proceso completo.

A partir de los Gráficos 20 y 21, se observa que a mayor densidad de corriente, el consumo energético aumenta. Los costos más elevados pertenecen a C y D, mientras que A y B utilizando una densidad de corriente de 28 mA/cm² continúan presentando los costos más bajos, como en la prueba con M1.

Se analizó también el consumo específico de energía por unidad de masa de COT removido, de acuerdo a la Ecuación 27 y generando la Tabla 20:

Tabla 20. Consumo energético por gramo de COT removido de las muestras de proceso completo.

Parámetros	Pruebas M2			
	A	B	C	D
Material de electrodos	Fe-Fe	Al-Al	Fe-Fe	Al-Al
$\Delta\text{COT}_{\text{exp}}$ (mg/l)	740.3	750.9	682.4	750
CE_{COT} (kWh/g COT)	0.013	0.010	0.022	0.015

De esta tabla se obtiene el Gráfico 22 con los resultados:

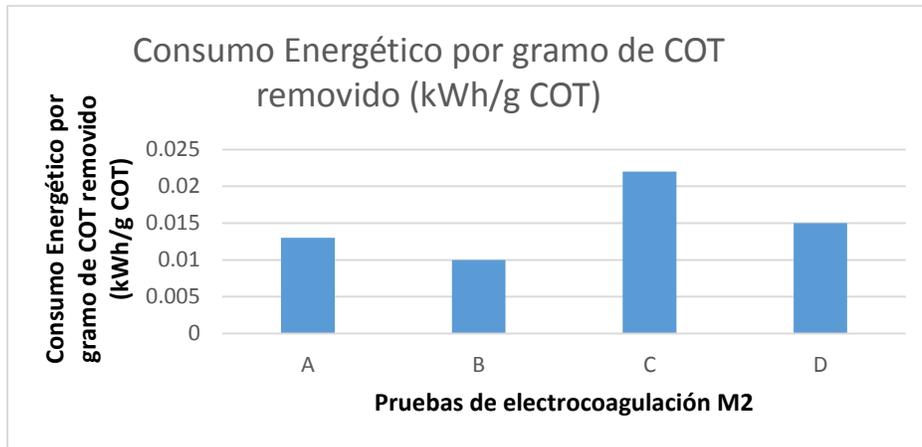


Gráfico 22. Consumo energético por gramo de COT (kWh/g COT) removido pruebas de la muestra de proceso completo.

Siendo las de menor consumo energético:

A = 0.013 kWh/g COT para electrodos de hierro.

B = 0.010 kWh/g COT para electrodos de aluminio.

La prueba A presenta mayor consumo energético por la remoción más elevada que presenta con respecto a B.

La prueba B con electrodos de aluminio es la que consume menor cantidad de energía, pero es la que presenta menor remoción de COT. La prueba más efectiva es C, con un consumo de 0.022 kWh/g COT.

De acuerdo a los análisis de costo energético, la prueba con menor costo y consumo de energía, es la efectuada con electrodos de aluminio a 28 mA/cm², pH 7, 1 hora de reacción y 1 litro de efluente tratado, para ambas muestras.

4.8 Parámetros finales de la muestra de la etapa de proceso completo

Con las determinaciones anteriores, se tiene la Tabla 21:

Tabla 21. Parámetros finales de las pruebas de electrocoagulación de la muestra de proceso completo.

Parámetros Finales Muestra 18/02/16	A	B	C	D
DQO (% remoción)	47	34	56	43
COT (% remoción)	29	28	34	28
ST (mg/l)	12,338	12,170	12,636.66	12,614.99
SST (mg/l)	100	53.33	86.66	53.33
SSV (mg/l)	48.33	11.66	43.33	13.33
SS (ml/l)	0	0	0	0
Cromo total (mg/l)	0*	0*	0*	0*
pH	9.02	8.43	12.05	8.83
Conductividad (mS/cm)	16.45	16.34	16.45	16.42
T (°C)	21.6	21.5	20.6	20.2
Turbidez (NTU)	0.36	0.31	0.33	0.05
Cloruros (Cl-) (mg/l)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
Lodo (ml/l)	250	350	300	350
Hierro total (mg/l)	0*	0*	0*	0*
Costo energético de COT removido (KWhg ⁻¹ COT)	0.013	0.010	0.022	0.015
Costo del proceso (MXN)	11.28	9.12	17.76	13.92

*Por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica.

Las remociones más eficientes de DQO y COT corresponden a las pruebas A y C, con electrodos Fe-Fe.

Los sólidos totales disminuyeron en un 11.15% para A y 12.36% para B, resultando en la mayor remoción de las pruebas, el experimento B.

Las pruebas B y D resultaron en la misma cantidad de sólidos suspendidos totales al final, con una remoción del 95.48%. Los sólidos suspendidos volátiles con las menores concentraciones son para estas mismas muestras, con una disminución del 98.42% para B y 98.19% para D. Estos resultados concuerdan con los de Solak *et al.* (2009) y Kobya *et al.* (2006), que demostraron el buen desempeño de electrodos de aluminio en la remoción de sólidos suspendidos. Explican que la diferencia en cuanto a los electrodos de hierro se debe en parte a que el Fe(OH)₃ de color amarillento formado durante la electrólisis es difícil de sedimentar y permanece en suspensión en el medio, lo que se demuestra en la Figura 17 de la prueba A, lo que contribuye al nivel más alto de sólidos suspendidos en estas pruebas.



Figura 17. Prueba A. Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspendidos en el agua.
Fuente: Archivo.

Los niveles de hierro y cromo son muy bajos, por lo que se resalta que están por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica, el cual es de 1 ppm.

La prueba C excede el pH permitido para descarga de la NOM-002-SEMARNAT-1996, mientras que las otras logran entrar en el rango de los límites máximos permisibles, aunque mostrando valores alcalinos mayores a 8.

La conductividad aumenta debido a la adición de NaOH, la presencia de iones de Fe y Al que no reaccionaron completamente y al efecto de la corriente eléctrica sobre los enlaces de compuestos en el medio.

La menor turbidez corresponde a la prueba D, con una disminución del 99.98%.

El lodo producido en más baja cantidad fue el de la prueba A, que corresponde con C de M1, bajo las mismas condiciones y utilizando electrodos Fe-Fe. Se observa que nuevamente que los experimentos con electrodos Al-Al son los que más producen lodos.

Las pruebas A y B son las pruebas con menor costo, debido a la baja densidad de corriente utilizada, con respecto a C y D, que requirieron un voltaje más elevado para su densidad de 111 mA/cm^2 .

En comparación a M1, la remoción de contaminantes como DQO y COT es menor debido a que se trata de una muestra con diversas cantidades de sustancias y reactivos agregados a la piel que M1, además de que se efectuó un proceso completo desde ribera, curtido y RTE, por lo que la dinámica del sistema es más compleja.

CONCLUSIONES

Se caracterizaron dos muestras provenientes de dos distintos procesos de curtido de piel bovina del laboratorio del cuero de CIATEC. La muestra M1 es el resultado de las operaciones de curtido de 78 kg de piel. Su caracterización presentó problemas debido a una concentración muy elevada de cloruros de $>1,000$ mg/l para muestra sin diluir y muestra 1:10, lo que interfirió con la determinación de la DQO. Se reportó el valor obtenido junto con concentraciones elevadas de COT, pH, cromo, sólidos suspendidos totales y sedimentables que exceden los límites máximos permisibles de la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece las características para las descargas de agua residual a las redes de alcantarillado municipal. La turbidez y conductividad también son elevadas, representando un problema para los organismos y el medio ambiente.

La muestra M2 proviene de un proceso completo de ribera, curtido y RTE, siendo sus parámetros de inicio más altos que M1, excediendo también los límites máximos permisibles de la norma ya mencionada. Su composición en cuanto a sustancias adicionados es más compleja por la diversidad de los mismos que en M1.

De acuerdo a las pruebas de electrocoagulación para M1, las condiciones óptimas de tratamiento son 28 mA/cm², pH ajustado a 7, durante una hora con electrodos tanto de hierro como aluminio. La prueba C con electrodos Fe-Fe y la prueba J con Al-Al resultaron las mejores en cuestión de costo operacional, remoción de DQO, COT y cromo total. Las pruebas con mayor densidad de corriente presentan buena eficiencia de remoción de DQO, pero no de COT, además de que incrementan los costos de operación en gran medida.

Para M2, la mayor remoción de contaminantes como COT y DQO se llevó a cabo con una densidad de corriente de 111 mA/cm², sin embargo, esto elevó los costos operacionales. Las pruebas A y B presentaron mejor remoción de sólidos totales que C y D, (11.15% y 12.36%, respectivamente), la generación de lodo es menor para A, el pH de ambas muestras es menor que C y D, donde el resultante de C lo hace mayor al de los límites máximos permisibles de la norma de descarga. Si bien las remociones de DQO y COT son menores que C y D, se contemplaría la separación de los efluentes por etapa de generación para obtener remociones efectivas de estos parámetros, ya que M1 al ser de una sola etapa del proceso de curtido presenta mejor remoción con estas condiciones (69.26% para Fe-Fe y 72.46% para Al-Al de DQO, 59.58% para Fe-Fe y 56.89 para Al-Al de COT).

De igual manera, se recomienda para disminuir la carga contaminante a niveles dentro del rango de los límites máximos permisibles, acoplar el proceso de electrocoagulación con otro como la electro-oxidación (García-García *et al.* 2015) o electro-Fenton (Módenes *et al.* 2012).

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

- Caracterizar los lodos generados en los procesos de electrocoagulación.
- Llevar a cabo estudios aplicando las condiciones encontradas en el electrocoagulador de la planta piloto de tratamiento de CIATEC.
- Evaluar el desempeño y factibilidad de un método acoplado de tratamiento para las aguas residuales del laboratorio del cuero de CIATEC.

REFERENCIAS

Libros

Chang, R. y Kenneth, A. (2013). *Química*. China: Mc Graw Hill.

CIATEC. (2006). *CIATEC. Haciendo camino al andar*. León: Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas.

Lorber, K., Conrad, C., Marcelo, F., Muñoz, C., Méndez, R. y Rivela, B. (2007). Análisis de los flujos de materia en las industrias de curtido. En R. Méndez Pampín, *Producción limpia en la industria de curtiembre* (pág. 63). Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela.

Moeller, G. (2009). *Operación y mantenimiento de plantas de tratamiento de lodos activados*. Cuernavaca: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

Valderrama, J. (2004). *Información Tecnológica*. La Serena: Centro de Información Tecnológica.

Vidal, G., Nieto, J., Mansilla, H. y Bornhardt, C. (2007). Tratamiento combinado oxidación avanzada-biológica de un efluente proveniente de la etapa de pelambre de una industria de curtiembre. En R. Méndez Pampín, *Producción limpia en la industria de curtiembre* (pág. 297). Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela.

Informes técnicos y de investigación

Bañuelos, J., López Araiza, M., Nieto, Y. y Ramírez, V. (2016). *Antecedentes y Generación Actual de Agua Contaminada de la Planta Piloto de Curtiduría de CIATEC, A.C.* León: CIATEC, A.C.

Quezada, R., Varela-Tutor, E. y Rosa, M. (2012). *Remediación natural para completar la depuración del cromo (VI) en efluentes de curtiembres*. Córdoba: Universidad Tecnológica Nacional.

Reuniones, congresos, jornadas

Eliana, V., Pablo, S., Craik, J., Tutor, C. y Rosa, M. (2010). Tratamientos de aguas residuales provenientes de la curtiembre por vía electroquímica. En J. C. Peretti, *IV CyTAL 2010. Libro de actas*. Córdoba, Argentina.

Pacheco-Vega, R. (2004). Historia de dos ciudades: un análisis comparativo de los distritos industriales del cuero y calzado en León y Guadalajara. En *Meeting of the Latin American Studies Association*. Nevada, Estados Unidos de América.

Pardo, B., Galván, F., Gutiérrez, S., Serafín, A. y Pérez, P. (2015). Caracterización microbiológica de agentes metanogénicos sobreproductores de biometano en condiciones termofílicas para lodos de tenería. En *Jóvenes en la Ciencia*, 1(2), 1944-1948. Guanajuato, México.

Von Sonntag, C. (2006). The basics of oxidants in water treatment. Part A: OH radical reactions. En *4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment* (págs. 37-40). Goslar, Alemania.

Tesis

Aguilar, E. (2015). *Evaluación de la eficiencia de una celda de electrocoagulación a escala laboratorio para el tratamiento de agua*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Barboza Palomino, G. (2011). *Reducción de la Carga de Contaminantes de las Aguas Residuales de la Planta de Tratamiento de Totorá –Ayacucho Empleando la Técnica de Electrocoagulación*. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.

Calte, N. (2012). *Manual de curtido artesanal de pieles de conejos. Tesis doctoral*. Veracruz: Universidad Veracruzana.

Figueredo, N. (2010). *Estudio del proceso de compostaje de los lodos producidos en la operación de pelambre en la industria del curtido de pieles*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

Galiana, M. (2010). *Estudio experimental de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

García, J. (2010). *Remoción en arsénico en agua por electrocoagulación*. Jiutepec: Universidad Nacional Autónoma de México.

Hernández, G. (2005). *Parque industrial de curtidores y productores en piel en León, Guanajuato*. México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.

Jaramillo, E. (2012). *Diseño y construcción de un reactor de electrocoagulación para el estudio de tratamiento de agua residual de tintura y acabado textil*. Ibarra: Universidad Técnica del Norte.

Jiménez, E. y Rangel E. (2011). *Remoción de metales pesados en una muestra modelo mediante un proceso electroquímico*. Poza Rica de Hidalgo: Universidad Veracruzana.

Martínez, F. (2007). *Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional*. Ciudad Real: Universidad de Castilla-La Mancha.

Moctezuma, P. (2014). *Diseño y caracterización de un proceso de remoción de dureza y alcalinidad de agua subterránea basado en precipitación fisicoquímica y electrocoagulación-floculación*. Guanajuato: Universidad de Guanajuato.

Morales, Z. y Cacharuco, R. (2010). *Estudio de la contaminación de los drenajes H y T, municipio Simón Bolívar, estado Anzoátegui*. Barcelona: Universidad de Oriente.

Navas, C. (2014). *Diseño de una planta de tratamiento del efluente proveniente del tanque 220 de la empresa aglomerados Cotopaxi S.A., mediante la combinación de*

procesos de sedimentación, electrocoagulación y ozonificación para mejorar la calidad del agua. Quito: EPN.

Otero, N. (2007). *Filtración de aguas residuales para reutilización.* San Cristóbal de la Laguna: Universidad de la Laguna.

Pagalo, T. y Juan, S. (2013). *Diseño de un Sistema de Tratamiento de Agua Residual del Proceso de Pelambre para su Reutilización, Curtiembre Pieles Puma.* Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Poyatos, J. (2007). *Biorreactores de membrana aplicados al tratamiento de aguas residuales urbanas y su influencia en la calidad del agua tratada.* Granada: Universidad de Granada.

Rentería, C. (2006). *La problemática de las aguas residuales provenientes de la industria de la curtiduría en León Guanajuato, desde una perspectiva legal.* León: Universidad Iberoamericana León.

Artículos de revista

Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. y Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.

Álvarez-Castañón, L. (2014). Gestión tecnológica de agua en empresas curtidoras: sistema de monitoreo de variables ambientales. *Revista Gestión de las Personas y Tecnología*, 7(20), 13.

Arango, Á. (2012). La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(1), 49-56.

Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J., Nair, B. y Ramasami, T. (2004). Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. *Environmental science & technology*, 38(1), 300-306.

Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Amor, M., Lopicque, F. y Leclerc, J. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 123, 124-129.

Aytaç, A., Gürbüz, M. y Sanli, A. (2011). Electrooxidation of hydrogen peroxide and sodium borohydride on Ni deposited carbon fiber electrode for alkaline fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 36(16), 10013-10021.

Basiriparsa, J. (2012). High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni-Sb-SnO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(3), 1011-1018.

Benhadji, A., Ahmed, M. y Maachi, R. (2011). Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. *Desalination*, 277(1), 128-134.

- Bezerra-Pontes, R., Barreto-Monteiro, E., Almeida-de Oliveira, R. y Carvalho-de Paiva, S. (2011). Clasificación de la agresividad costera de Recife en función del nivel de contaminación por cloruros. *Ingeniería Revista Académica*, 15(1), 19-26.
- Bravo, C., Miguel, H., Vargas, R., Coral, C., Flor, M., Flores del Pino, L. y Figueroa, L. (2014). Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido tradicional y alternativo que utiliza acomplejantes de cromo. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(3), 183-191.
- Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, J., Rodríguez, R., Arias, C. y Comninellis, C. (2004). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 49(25), 4487-4496.
- Calheiros, C., Rangel, A. y Castro, P. (2008). Evaluation of different substrates to support the growth of *Typha latifolia* in constructed wetlands treating tannery wastewater over long-term operation. *Bioresource technology*, 99(15), 6866-6877.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, 11-41.
- Cuberos, E., Rodríguez, A. y Prieto, E. (2009). Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. . *Revista de salud pública*, 11(2), 278-289.
- Da Mota, I., De Castro, J., De Góes, R., y De Oliveira, A. (2015). Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(2), 109-113.
- De Laat, J., Le, G. y Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
- De Sousa, L., Franco, D. y Da Silva, L. (2016). Electrochemical ozone production using electrolyte-free water for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 418-427.
- Dogruel, S., Genceli, E., Babuna, F. y Orhon, D. (2004). Ozonation of nonbiodegradable organics in tannery wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(7), 1705-1715.
- Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S. y Leclerc, J. P. (2016). Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of hazardous materials*.
- Esparza, E. y Gamboa, N. (2013). Contaminación debida a la industria curtiembre. *Revista de Química* 15(1), 41-63.
- Espinoza-Quiñones, F., Fornari, M., Módenes, A., Palácio, S., da Silva, F., Szymanski, N., y Trigueros, D. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 59-65.

- Esplugas, S., Bila, D., Krause, L. y Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631-642.
- Fabbricino, M., Naviglio, B., Tortora, G. y d'Antonio, L. (2013). An environmental friendly cycle for Cr (III) removal and recovery from tannery wastewater. *Journal of environmental management*, 117, 1-6.
- Fahim, N., Barsoum, B., Eid, A. y Khalil, M. (2006). Removal of chromium (III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 303-309.
- Feng, J., Sun, Y., Zheng, Z., Zhang, J., Shu, L. y Tian, Y. (2007). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1409-1415.
- Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. y Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1), 93-104.
- Forero, J. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97-109.
- Fuentes, J. (2005). Efecto de los contaminantes químicos en nuestras aguas. *Épsilon*, 37-47.
- Galiana-Aleixandre, M., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, B., Mendoza-Roca, J., Cuartas-Uribe, B., y Iborra-Clar, M. (2005). Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery. *Desalination*, 179(1), 307-313.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F. y Chen, G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 117-123.
- García, J., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A. y Daza, C. (2012). Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*, 17(3), 303-314.
- García-García, A. (2015). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation-electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel*, 46-54.
- García-Jiménez, D., Oré-Núñez, E., Fuentes-López, W., Vicente, M. y Gil, A. (2005). *Aprovechamiento del cromo presente en efluentes líquidos contaminados procedentes del curtido de pieles como agente de intercalación de bentonitas.*
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. y Mantzavinos, D. (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177-4187.

- Hernández-Castañeda, O. y Mendoza-Escobedo, C. (2006). Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 7(1), 57-70.
- Holt, P., Barton, G., Wark, M. y Mitchell, C. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2), 233-248.
- Huber, M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C., y Von Gunten, U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental science & technology*, 39(11), 4290-4299.
- Isarain-Chávez, E., De la Rosa, C., A. Godínez, L., Brillas, E. y Peralta-Hernández, J. (2014). Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 62-69.
- Jara, C., Fino, D., Specchia, V., Saracco, G., y Spinelli, P. (2007). Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1), 479-487.
- Kabdaşlı, I., Arslan, T., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I. y Tünay, O. (2009). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *Journal of hazardous materials*, 165(1), 838-845.
- Katal, R. y Pahlavanzadeh, H. (2011). Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 265(1), 199-205.
- Kobyas, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydin, C. y Demirbas, E. (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1), 201-211.
- Kodera, F., Umeda, M. y Yamada, A. (2009). Effect of platinum oxide on electro-oxidation of trace amounts of sodium hypochlorite in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 625(1), 92-96.
- Kongjao, S., Damronglerd, S. y Hunsom, M. (2008). Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 703-709.
- Kurt, U., Apaydin, O. y Gonullu, M. (2007). Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 143(1), 33-40.
- Lofrano, G., Belgiorno, V., Gallo, M., Raimo, A. y Meric, S. (2006). Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process. *Global Nest J*, 8(2), 151-158.
- Lofrano, G., Meric, S., Belgiorno, V. y Napoli, R. (2007). Fenton's oxidation of various-based tanning materials. *Desalination*, 211(1), 10-21.
- Lofrano, G., Meric, S., Zengin, G. y Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. *Science of the Total Environment*, 461, 265-281.

- López, J. (2010). Técnica de trabajo con el cuero. Guarnicionería. *Revista Digital. Innovación y Experiencias Educativas*, 1-11.
- Lu, J., Wang, Z., Liu, Y. y Tang, Q. (2016). Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Matias, M., Melegari, S., Vicentini, D., Matias, W., Ricordel, C. y Hauchard, D. (2015). Synthetic wastewaters treatment by electrocoagulation to remove silver nanoparticles produced by different routes. *Journal of environmental management*, 159, 147-157.
- Módenes, A., Espinoza-Quiñones, F., Borba, F. y Manenti, D. (2012). Performance evaluation of an integrated photo-Fenton–Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical engineering journal*, 197, 1-9.
- Mohan, N., Balasubramanian, N. y Basha, C. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 644-651.
- Mollah, M., Morkovsky, P., Gomes, J., Kesmez, M., Parga, J. y Cocke, D. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, 114(1), 199-210.
- Morales, N. y Acosta, G. (2010). Electrocoagulation System as Treatment of Galvanic Wastewater. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 20(1), 33-44.
- Moreno-Casillas, H., Cocke, D., Gomes, J., Morkovsky, P., Parga, J. y Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and purification Technology*, 56(2), 204-211.
- Munz, G., Gori, R., Cammilli, L. y Lubello, C. (2008). Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. *Bioresource technology*, 99(18), 8612-8618.
- Munz, G., Gori, R., Mori, G. y Lubello, C. (2007). Powdered activated carbon and membrane bioreactors (MBRPAC) for tannery wastewater treatment: long term effect on biological and filtration process performances. *Desalination*, 207(1), 349-360.
- Murugananthan, M., Raju, G. y Prabhakar, S. (2004). Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Separation and Purification Technology*, 40(1), 69-75.
- Nájera, J. (2012). La Vulnerabilidad de las Redes de Drenaje y el Impacto de los Sedimentos Urbanos sobre estas. *Boletín ambiental. Instituto de Estudios Ambientales. IDEA.*, 3-8.
- Oller, I., Malato, S. y Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Panizza, M. y Cerisola, G. (2004). Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental science & technology*, 38(20), 5470-5475.

- Pire, M., Palmero, J., Araujo, I. y Díaz, A. (2010). Tratabilidad del efluente de una tenería usando un reactor por carga secuencial. *Revista Científica* 20(3), 284-292.
- Powell, B. y Martens, M. (2005). A review of acid sulfate soil impacts, actions and policies that impact on water quality in Great Barrier Reef catchments, including a case study on remediation at East Trinity. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1), 149-164.
- Preethi, V., Kalyani, K., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N. y Vedaraman, N. (2009). Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. . *Journal of hazardous materials*, 166(1), 150-154.
- Priya, P., Ramamurthi, V. y Anand, P. (2012). Degradation studies of tannery effluents using electro flotation technique. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2011.
- Rahmani, A., Nematollahi, D., Godini, K., y Azarian, G. (2013). Continuous thickening of activated sludge by electro-flotation. *Separation and Purification Technology*, 107, 166-171.
- Rajkumar, D., Song, B. y Kim, J. (2007). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and pigments*, 72(1), 1-7.
- Ramírez, J. (2011). La sustentabilidad en la industria de la curtiduría y su relación con el entorno urbano. El caso de León, Guanajuato, México. *Investigación y Ciencia: de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, (51), 25-32.
- Restrepo, A., Arango, A. y Garcés, L. (2006). La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Producción+ limpia*, 1(2), 58-77.
- Salas, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 49-54.
- Sarkar, M., Donne, S. y Evans, G. (2011). Utilization of hydrogen in electroflotation of silica. *Advanced Powder Technology*, 22(4), 482-492.
- Schlichter, B., Mavrov, V. y Chmiel, H. (2004). Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination*, 168, 307-317.
- Sengil, I., Kulac, S. y Özacar, M. (2009). Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* (167), 940-946.
- Shanker, A., Cervantes, C., Loza-Tavera, H. y Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31, 739-753.
- Sharma, S. y Malaviya, P. (2016). Bioremediation of tannery wastewater by chromium resistant novel fungal consortium. *Ecological Engineering*, 91, 419-425.
- Sivaprakasam, S., Mahadevan, S., Sekar, S. y Rajakumar, S. (2008). Biological treatment of tannery wastewater by using salt-tolerant bacterial strains. *Microbial Cell Factories*, 7(1), 1.

- Solak, M., Kılıç, M., Hüseyin, Y. y Şencan, A. (2009). Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of hazardous materials*, 172(1), 345-352.
- Song, Z., Williams, C. y Edyvean, R. (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164(3), 249-259.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S. y Saravanan, P. (2010). Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of hazardous materials*, 180(1), 197-203.
- Suthanthararajan, R., Ravindranath, E., Chits, K., Umamaheswari, B., Ramesh, T. y Rajamam, S. (2004). Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater. *Desalination*, 164(2), 151-156.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S., Neti, R. y Satyanarayan, S. (2005). Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 39(8), 1601-1613.
- Tagle D., Caldera, A. y Villalpando, V. (2015). Negociaciones fallidas en la cuenca del río Turbio 1987-2014: el caso de la industria curtidora y el deterioro del bien común. *Argumentos (México, DF)*, 28(77), 59-77.
- Tamaro, M., Salluzzo, A., Perfetto, R. y Lancia, A. (2014). A comparative evaluation of biological activated carbon and activated sludge processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1445-1455.
- Téllez, J., Roxs, M. y Gaitán, A. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista de la Facultad de Medicina*, 52(1), 50.
- Un, U., Koparal, A. y Ogutveren, U. (2013). Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical engineering journal*, 223, 110-115.
- Varank, G., Erkan, H., Yazıcı, S., Demir, A. y Engin, G. (2014). Electrocoagulation of tannery wastewater using monopolar electrodes: process optimization by response surface methodology. *International Journal of Environmental Research*, 8(1), 165-180.
- Zhang, H., Zhang, D. y Zhou, J. (2006). Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 106-111.
- Zongo, I., Maiga, A., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J., Paternotte, G. y Lapique, F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 70-76.

Medios electrónicos

Bernal, A. (2013). *Color, Turbidez y Dureza*. Curso de Química Ambiental. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México.

Bernal, A. (2013). *Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)*. Curso de Química Ambiental. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México.

Bernal, A. (2013). *Sólidos*. Curso de Química Ambiental. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México.

Páginas web

CFE. (2016). *Comisión Federal de Electricidad*. Recuperado de <http://www.cfe.gob.mx>

INEGI. (2014). *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. Recuperado del Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mapa/denue/default.aspx>

Anexo A

EXTRACTO DE LA NMX-AA-030/2-SCFI-2011 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA - PARTE 2 - DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO – MÉTODO DE TUBO SELLADO A PEQUEÑA ESCALA

La concentración de masa de oxígeno es equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y suspendida, cuando una muestra de agua es tratada con este oxidante bajo condiciones definidas.

Las muestras se oxidan mediante digestión con ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata y sulfato de mercurio (II). La plata actúa como catalizador para oxidar la materia orgánica más resistente. El mercurio reduce la interferencia causada por la presencia de iones cloruro.

Para muestras digeridas turbias y de color atípico, se usa la titulación con sulfato de amonio y hierro (II) estandarizado.

Materiales y equipos

1. Placas de calentamiento, capaz de mantener una temperatura de (150 ± 5) °C sin causar sobrecalentamiento local a los contenidos de los tubos que estén siendo probados. La placa de calentamiento debe tener capacidad para sostener al menos 10 tubos. Los orificios en la placa de calentamiento deben ser de un diámetro tal que la pared del tubo de vidrio esté en contacto estrecho con la placa de metal. La profundidad en los orificios debe ser tal que pueda ocurrir el calentamiento adecuado de los contenidos.
2. Tubos de digestión, fabricados de vidrio resistente al ácido, capaces de resistir una presión de 600 kPa a 150 °C (e.g. longitud de 185 mm, diámetro externo de 14 mm y grosor de pared de 1 mm) o los disponibles comercialmente. Los tubos de vidrio se acoplarán a la placa de calentamiento de manera tal que la pared esté en contacto estrecho con la placa de metal.
3. Pipeta, capaz de dispensar $(2,00 \pm 0,02)$ mL.
4. Bureta, por ejemplo, de 10 mL con graduaciones de 0,02 mL, o titulador digital, por ejemplo, con una resolución de 0,02 mL o mejor (para titular muestras digeridas turbias de los tubos sellados).

Reactivos

1. Agua, con las siguientes características: Conductividad máxima 5.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C y pH de 5.0 a 8.0.
2. Tubos sellados DQO-TS.
3. Dicromato de potasio, disolución de referencia certificada (donde aplique), c ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0.10 mol/L (intervalo de hasta 1 ,000 mg/L de DQO-TS).

4. Ácido sulfúrico.
5. Disolución de sulfato de mercurio (II), $c(\text{HgSO}_4) = 1.35 \text{ mol/L}$.
6. Sulfato de plata en ácido sulfúrico, $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0.0385 \text{ mol/L}$.

Preparación de los tubos

1. Colocar (0.50 ± 0.01) mL de dicromato de potasio en tubos de digestión individuales. Agregar con cuidado (0.20 ± 0.01) mL de disolución de sulfato de mercurio (II), seguido de (2.50 ± 0.01) mL de sulfato de plata.

Reactivos para detección mediante titulación (que se utilizan para muestras digeridas en tubos sellados, y que presentan color atípico y/o turbiedad)

1. Disolución indicadora de sulfato de hierro (II) fenantrolina (ferroína).
2. Disolución de sulfato de amonio y hierro (II) (FAS), aproximadamente, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.075 \text{ mol/L}$.

Etapas de digestión

1. Inspeccione con cuidado todos los tubos nuevos sellados de digestión para ver si tienen algún defecto. Verificar si la disolución en el tubo muestra alguna traza de color verde; si es así, rechace el tubo.
2. El método es adecuado para concentraciones de masa de cloruro de hasta 1,000 mg/L. En el Apéndice informativo F se proporciona un método para verificar la concentración de masa de cloruro.
3. Encender la placa de calentamiento y precalentar a 150°C .
4. Quitar la tapa del tubo de digestión.
5. Agitar vigorosamente y homogenizar la muestra e inmediatamente pipetear 2.00 mL de la muestra en el tubo de digestión. Para cualquier muestra que se prevé que tenga un valor de DQO-TS mayor a 1,000 mg/L, pipetear en el tubo de digestión 2.00 mL de una porción de la muestra diluida apropiadamente. Llevar a cabo una determinación de blanco utilizando agua con cada lote de análisis.
6. Colocar la tapa firmemente y mezclar el contenido invirtiendo suavemente el tubo varias veces.
7. Limpiar el exterior del tubo con un papel suave.
8. Colocar el tubo en la placa de calentamiento. Reflujar el contenido a 150°C durante $2 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$.
9. Retirar los tubos de la placa de calentamiento y dejar enfriar a 60°C o menos. Mezclar el contenido invirtiendo cuidadosamente cada tubo varias veces mientras permanezca

caliente. Después, dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente antes de medir la absorbancia.

Determinación mediante titulación

1. Retirar cuidadosamente la tapa del tubo que contenga la muestra digerida. Enjuagar las paredes internas con menos de 1 mL de agua o, en vez de ello, transfírela cuantitativamente a un recipiente adecuado.

2. Mientras agita, agregar una gota de la disolución indicadora de ferroina. Si el color de la disolución inmediatamente cambia de azul-verde a naranja-café, el valor de concentración de masa de DQO-TS de la muestra original estará por arriba del intervalo del método. La muestra deberá entonces ser diluida y la digestión, repetida.

3. Si el color permanece verde lima, titular la muestra con FAS mientras agita hasta que el color de la muestra cambie drásticamente de azul verdoso a naranja-café. Registrar el volumen de FAS gastado (V_2 mL). Después, titular un blanco digerido utilizando agua en vez de una muestra de prueba y registrar el volumen de FAS gastado (V_1 mL). Transferir la muestra al tubo de digestión. Volver a tapar el tubo y desechar en concordancia con las regulaciones nacionales o locales.

Calcule la demanda química de oxígeno, γ (DQO-TS), en miligramos de oxígeno por litro, usando la siguiente ecuación:

$$\gamma(\text{DQO-TS}) = \frac{8000 \cdot c(\text{FAS}) \cdot (V_1 - V_2)}{V_0}$$

Dónde:

γ DQO-TS) Es la concentración de masa de DQO, expresado en mg/L

c (FAS) Es la concentración de cantidad de sulfato de amonio y hierro (II) utilizada en la medición, expresada en mol/L

V_0 Es el volumen de la porción de prueba antes de dilución (si la hay), expresado en mililitros (mL).

V_1 Es el volumen del sulfato de amonio y hierro (II) (FAS) usado en la titulación contra el blanco, expresado en mililitros (mL).

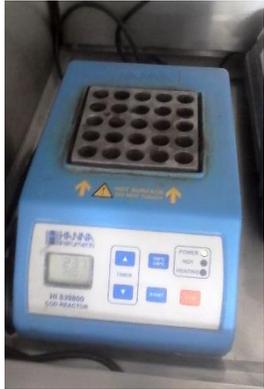
V_2 Es el volumen del sulfato de amonio y hierro (II) (FAS) usado en la titulación contra la porción de prueba, expresado en mililitros (mL).

8,000 Es la masa molar de $\frac{1}{2}$ O₂ (O), expresada en mg/mol.

Anexo B

La Tabla 1 del presente Anexo muestra los equipos utilizados en laboratorio para las mediciones de los parámetros del agua residual.

Tabla 1. Equipo de laboratorio para determinación de parámetros de agua residual

Nombre	Marca	Modelo	Imagen
<p style="text-align: center;">Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)</p>	<p style="text-align: center;">TOC-L Shimadzu Total Carbon Analyzer</p>	<p style="text-align: center;">TOC-L CSN</p>	
<p style="text-align: center;">Digestor para muestras de demanda química de oxígeno (DQO)</p>	<p style="text-align: center;">Hanna Instruments</p>	<p style="text-align: center;">HI 839 800-01 COD Reactor</p>	
<p style="text-align: center;">Digestor de microondas</p>	<p style="text-align: center;">One Touch Technology CEM</p>	<p style="text-align: center;">MARS 6</p>	

<p>Espectrómetro de absorción atómica</p>	<p>Thermo Scientific</p>	<p>ICE 3000 series</p>	
<p>Mufla digital</p>	<p>FELISA Fabricantes Feligneo, S.A. de C.V.</p>	<p>FE – 340</p>	
<p>Horno de convección</p>	<p>Controls Group</p>		
<p>Bomba de vacío</p>	<p>FELISA Fabricantes Feligneo, S.A. de C.V.</p>	<p>FE – 1500</p>	

<p>Potenciómetro portátil</p>	<p>EXTECH Instruments</p>	<p>407227</p>	
<p>Conductímetro portátil</p>	<p>HACH</p>		
<p>Turbidímetro portátil</p>	<p>HACH</p>	<p>2100P</p>	
<p>Balanza analítica</p>	<p>RADWAG Wagi Elektroniczne</p>	<p>AS 220/C/2</p>	

Fuente de poder 1	B&K Precision Corporation	1621A DC Power Supply	 A photograph of a B&K Precision 1621A DC Power Supply. The device is blue and white, with a digital display showing '0.00 0.00'. It has several control knobs and a power switch on the front panel.
Fuente de poder 2	B&K Precision Corporation	1627A DC Power Supply	 A photograph of a B&K Precision 1627A DC Power Supply. The device is blue and white, with a digital display showing '0.00 0.00'. It has several control knobs and a power switch on the front panel.

Anexo C

En el presente Anexo se presentan las Curvas de Calibración utilizadas para la determinación espectrofotométrica de hierro y cromo total de éste documento.

Cromo

Se preparó una solución con $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 100 ppm y se realizaron diluciones a 0.5, 1, 2, 3 y 4 ppm para elaborar la curva de calibración.

Tabla 1. Datos para la curva de calibración de cromo.

Estándar	Concentración (mg/l)	Absorbancia (nm)
0.5	0.5	0.018
1	1	0.039
2	2	0.082
3	3	0.119
4	4	0.148

Con esta información se procedió a graficar la curva de calibración para establecer la concentración de cromo de cada una de las muestras analizadas, desde su recolección hasta su tratamiento por electrocoagulación.

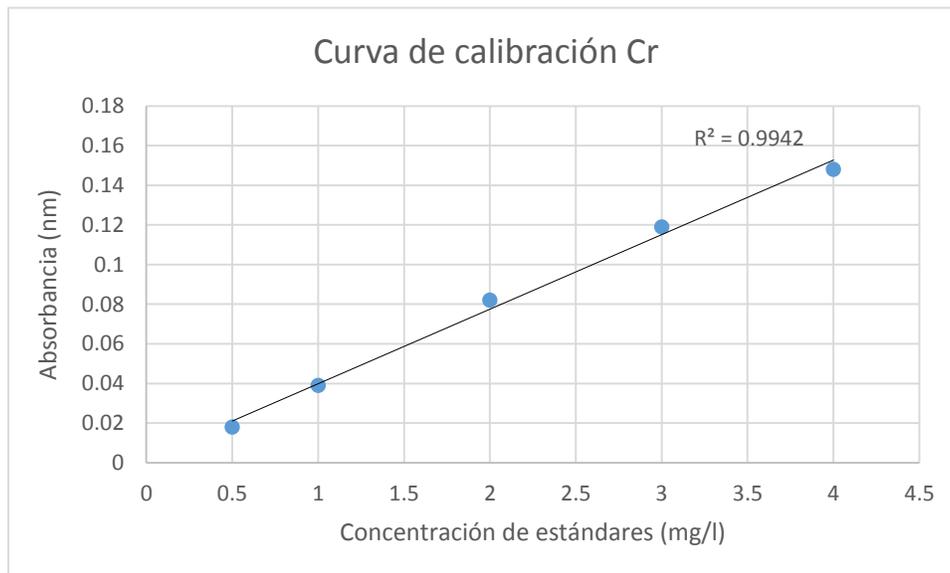


Gráfico 1. Curva de calibración de cromo.

Hierro

Se preparó una solución con FeCl_3 de 100 ppm y se realizaron diluciones a 1, 2, 3, 4 y 5 ppm para elaborar la curva de calibración.

Tabla 2. Datos para la curva de calibración de hierro.

Estándar	Concentración (mg/l)	Absorbancia (nm)
1	1	0.035
2	2	0.072
3	3	0.104
4	4	0.14
5	5	0.175

Con los datos de la concentración de los estándares se graficó la curva de calibración correspondiente para el hierro.

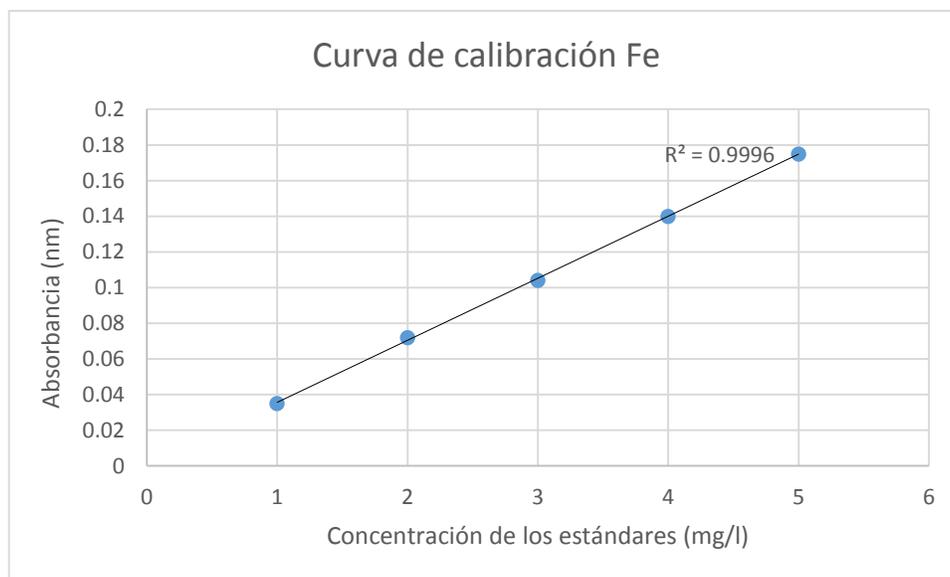


Gráfico 2. Curva de calibración de hierro.