



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**  
**DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

---

---

**Aplicación de Electrodialisis e Intercambio iónico para la  
remoción y recuperación de Cr (III) en soluciones sintéticas**

Tesis para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico

Presenta

**Carlos Alfredo Vázquez Campa**

Dirigido por

**Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo**



Guanajuato, Gto., Diciembre del 2017



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**  
**DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

---

**Aplicación de Electrodiálisis e Intercambio iónico para la  
remoción y recuperación de Cr (III) en soluciones sintéticas**

Tesis para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico

Presenta

**Carlos Alfredo Vázquez Campa**

Dirigido por

**Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo**

SINODALES

**Dr. Martín Caudillo González**

**Dr. José Luis Nava Montes de Oca**

**Dra. María Mercedes Salazar Hernández**



Guanajuato, Gto., Diciembre del 2017



---

## Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a la Universidad de Guanajuato donde he recibido formación y experiencia de su equipo docente, el cual me permitió llegar hasta este punto. También agradecer a la Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo por su paciencia, dedicación y por forjar en mi los conocimientos necesarios para lograr llegar al final de este camino de mi carrera profesional.

A mis padres Moisés Guadalupe Vázquez Mendieta y Amelia Campa Alférez, quienes han estado a mi lado en las buenas y en las malas, de quienes he recibido todo su amor y buenos consejos que me motivaron para seguir luchando.

A mi hermana Michel Guadalupe Vázquez Campa y a mi abuela Amelia Campa Romero, de quienes he recibido todo el apoyo que he necesitado, así como me han enseñado con su ejemplo de vida grandes lecciones que me han ayudado a formar mi carácter.

A mis amigos Alejandro, Iván, Cesar, José, Brenda, Ángel, Ramón, Mariano, Darío, Israel, Gustavo y Josué, con quienes he pasado muchos momentos buenos y malos que han sido fuente de motivación para seguir creciendo como persona y por formar parte de esta etapa de mi vida ayudándome a alcanzar este logro.

---

## **Dedicatoria**

A mi padre quien ha sido mi ejemplo a seguir, así como mi fuerza y fortaleza, que con sus sabios consejos ha sabido guiarme durante toda mi trayectoria estudiantil, por creer siempre en mí y sobre todo por su inmenso amor, apoyo y sacrificio a lo largo de todo este tiempo.

A mi madre, por ser mi amiga y compañera que me ha ayudado a crecer, gracias por estar conmigo en todo momento, por brindarme buenos consejos, su amor, su comprensión y su confianza hoy y siempre.

De igual manera dedico esta tesis a mi asesora de tesis Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo y el coordinador de carrera Dr. Martin Caudillo González, quienes me estuvieron apoyando durante todo este trayecto.

## Resumen

El presente trabajo aborda la problemática de soluciones con contenido de Cr (III), como lo son soluciones provenientes de industrias minero-metalúrgicas, cromadoras y curtidorías, estableciéndose así una propuesta de tratamiento de dichos efluentes mediante la aplicación de sistemas electroquímicos como la electrodiálisis e incluso electrodeionización, así como el intercambio iónico para la remoción y recuperación de Cr (III) a partir de soluciones sintéticas. Los estudios se realizaron para soluciones con concentraciones de 100 y 1000 ppm de Cr (III). Dentro de la experimentación se determinaron parámetros de corriente límite esenciales para el diseño del proceso de electrodiálisis, mientras que para el intercambio iónico por su parte se estudió la capacidad de las resinas de intercambio mediante modelos de isothermas de adsorción, Langmuir y Freundlich, así como cinéticas de remoción y regeneración de la resina, encontrándose capacidades de hasta 600 mg/g de resina.

Por su parte, durante el proceso de electrodiálisis, se lograron remociones mayores al 90% para soluciones de 100 y 1000 ppm de Cr (III) con consumos de energía de 3 hasta 9.7 kWh/m<sup>3</sup> en un lapso de 11 horas.

Por último, el sistema de Electrodiálisis se modificó añadiendo resina de intercambio catiónico en el compartimento diluido, electrodeionización, alcanzando remociones de hasta un 97% en 6 horas con consumos de energía en general menores que el proceso de electrodiálisis simple.

---

# Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>i</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de Tablas .....</b>	<b>vi</b>
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>1</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.2 HIPÓTESIS.....	3
1.3 OBJETIVOS .....	3
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>5</b>
<b>Antecedentes .....</b>	<b>5</b>
2.1 EL CROMO .....	6
2.1.1 Propiedades .....	6
2.1.2 Abundancia.....	7
2.1.3 Usos .....	10
2.1.4 Toxicidad del cromo .....	10
2.1.5 Contaminación por cromo y Normatividad ambiental .....	12
2.2 EL CROMO EN LA INDUSTRIA .....	13
2.2.1 Galvanoplastia: el cromado.....	13
2.2.2 Curtiduría.....	14
2.2.3 Impacto ambiental de la industria del cromado y del curtido .....	14
2.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CROMO (III) .....	16
2.3.1 Electrodiálisis (ED) .....	19
2.3.1.1 Principio .....	19
2.3.1.2 Membranas .....	20
2.3.1.3 Polarización de Concentración y Corriente límite.....	21
2.3.1.4 Principio .....	21
2.3.1.5 Resinas de intercambio iónico .....	22

---

2.3.1.6	Isotermas de adsorción.....	23
2.3.2	Electrodeionización (EDI).....	25
2.3.2.1	Principio .....	25
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>27</b>
<b>Desarrollo Experimental.....</b>		<b>27</b>
3.1	ELECTRODIÁLISIS (ED) .....	28
3.1.1	Selección de material .....	28
3.1.2	Corriente Límite y Electrodialisis .....	30
3.2	INTERCAMBIO IÓNICO (IX).....	31
3.2.1	Acondicionamiento de resinas .....	32
3.2.2	Pruebas de dosificación .....	33
3.2.3	Modelos de Isotermas de adsorción .....	33
3.2.4	Cinéticas de intercambio iónico .....	34
3.3	ELECTRODEIONIZACIÓN (EDI).....	34
<b>CAPÍTULO IV.....</b>		<b>37</b>
<b>Resultados .....</b>		<b>37</b>
4.1	TERMODINÁMICA DEL SISTEMA Cr (III) – H <sub>2</sub> O.....	<b>37</b>
4.2	ELECTRODIÁLISIS.....	40
4.2.1	Corriente límite .....	40
4.2.1.1	Cromo (III) 100 ppm .....	40
4.2.1.2	Cromo (III) 1000 ppm .....	43
4.2.2	Estudio de Electrodialisis .....	46
4.2.2.1	Cromo (III) 100 ppm .....	46
4.2.2.2	Cromo (III) 1000 ppm .....	49
4.3	INTERCAMBIO IÓNICO.....	52
4.3.1	Dosificación de resina .....	52
4.3.2	Isotermas de adsorción y cinetica de intercambio .....	54
4.3.3	Electrodeionización .....	58
4.3.3.1	Electrodeionización 100 ppm Cr (III).....	59
4.3.3.2	Electrodeionización 1000 ppm Cr (III).....	63
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>70</b>
<b>Conclusiones y perspectivas futuras .....</b>		<b>70</b>
<b>Bibliografía.....</b>		<b>72</b>
<b>APÉNDICES .....</b>		<b>77</b>



---

## Índice de Figuras

Figura 2. 1. Localización geológica: Tipo y tamaño de los mayores depósitos de cromita .....	9
Figura 2. 2. Ilustración del mineral de Cromita .....	9
Figura 2. 3. Diagrama del proceso de Electrodiálisis.....	19
Figura 2. 4. Estructura de las membranas de intercambio iónico.....	20
Figura 2. 5. Diagrama del proceso de intercambio iónico.....	22
Figura 2. 6. Estructura de las resinas de intercambio iónico .....	23
Figura 2. 7. Diagrama del proceso de Electrodeionización .....	25
Figura 2. 8. Cambio de pH en las soluciones de Concentrado y Diluido.....	26
Figura 3. 1. Arreglo de la celda ED .....	29
Figura 3. 2. Compartimentos electródicos .....	29
Figura 3. 3. Sistema de ensamblado de la celda ED y EDI .....	30
Figura 3. 4. Esquema de trabajo para experimentos de intercambio iónico.....	32
Figura 3. 5. Sistema de Intercambio iónico.....	33
Figura 3. 6. Ensamblaje de la celda EDI.....	35
Figura 3. 7. Resina en el compartimiento diluido EDI.....	35
Figura 4. 1. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Cr (III)- H <sub>2</sub> O a 25°C. ....	38
Figura 4. 2. Curvas de polarización I vs E utilizando 100 ppm Cr (III) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	41
Figura 4. 3. Curvas de polarización I vs E utilizando 100 ppm Cr (III) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	42
Figura 4. 4. Curvas de polarización I vs E utilizando 1000 ppm Cr (III) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	44
Figura 4. 5. Curvas de polarización I vs E utilizando 1000 ppm Cr (III) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	45
Figura 4. 6. Electrodialisis I <sub>lim</sub> 11.74 mA, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 ppm Cr (III).....	48

---

Figura 4. 7. Electrodialisis $I_{lim}$ 7.31 mA, $K_2SO_4$ , 100 ppm Cr (III).....	49
Figura 4. 8. Electrodialisis $I_{lim}$ 70.4 mA, $Na_2SO_4$ , 1000 ppm Cr (III).....	50
Figura 4. 9. Electrodialisis $I_{lim}$ 42 mA, $K_2SO_4$ , 1000 ppm Cr (III). ....	51
Figura 4. 10.a) [Cr] vs masa de resina; b) pH vs masa de resina .....	53
Figura 4. 11. [Cr] en la fase resina vs Cr en la fase solución; b) pH vs masa de resina .....	54
Figura 4. 12.a) Ajuste lineal para la isoterma de langmuir; b) Ajuste lineal para la isoterma de freundlich durante la adsorción de Cr (III).....	56
Figura 4. 13 Cinetica de intercambio ionico, [Cr(III)] vs tiempo .....	57
Figura 4. 14.Cinetica de regeneración de resina [Cr(III)] vs tiempo .....	58
Figura 4. 15.a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo durante el proceso EDI con solución de 100 ppm y $K_2SO_4$ .....	61
Figura 4. 16.a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo durante el proceso EDI con solución de 100 ppm y $Na_2SO_4$ .....	63
Figura 4. 17.a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo durante el proceso EDI con solución de 1000 ppm y $K_2SO_4$ .....	66
Figura 4. 18.a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo durante el proceso EDI con solución de 100 ppm y $Na_2SO_4$ .....	68

---

## Índice de Tablas

Tabla 2. 1. Propiedades del Cromo .....	6
Tabla 2. 2. Distribución del cromo en la naturaleza .....	8
Tabla 2. 3. Principales minerales que contienen Cromo .....	8
Tabla 2. 4. Efectos tóxicos de la exposición de Cr (III) en las personas .....	11
Tabla 2. 5. Efectos tóxicos de la exposición de Cr (VI) en las personas .....	11
Tabla 2. 6. Regulaciones vigentes establecidas para Cr .....	12
Tabla 2. 7. Características de las aguas residuales de las curtidoras .....	15
Tabla 3. 1. Propiedades de las membranas de intercambio iónico .....	30
Tabla 3. 2. Propiedades de la resina de intercambio catiónico .....	32
Tabla 4. 1. Reacciones para el sistema Cr (III)- H <sub>2</sub> O .....	37
Tabla 4. 2. Valores de Energía libre de Gibbs para el sistema Cr (III)- H <sub>2</sub> O .....	38
Tabla 4. 3. Zonas de predominio de las especies en el sistema Cr (III)- H <sub>2</sub> O a 25°C .....	39
Tabla 4. 4. Corriente límite de acuerdo a la solución electrolítica .....	46
Tabla 4. 5. Resultados del proceso de Electrodialisis .....	52
Tabla 4. 6. Resultados del proceso de Electrodeionización .....	69

## **Introducción**

La actividad minero- metalúrgica es una actividad económica de gran importancia para la generación de bienes y servicios claves en el desarrollo de una sociedad; sin embargo, aunado a dicha actividad, se encuentra la generación de residuos con contenido metálico, los cuales, debido a la concentración a la cual se encuentran, son difícil de recuperar, ya que implica altos costos; y es así que se decide realizar la disposición de los mismos a manera de residuo. De ahí, la necesidad de aplicar nuevas estrategias encaminadas al tratamiento de los mismos, a un bajo costo. Por otro lado, la misma generación de estos desechos es un factor latente de impacto ambiental en el ecosistema. Tratando de disminuir dichos impactos, el gobierno ha emitido una normatividad en materia ambiental, con el objeto de proteger el ecosistema.

En cuanto al tratamiento de efluentes con contenido metálico, han surgido diversos procesos de tratamiento siendo clasificados como físicos, químicos, fisicoquímicos, electroquímicos y biológicos. Entre los procesos químicos se encuentra la precipitación, cuyo objetivo consiste en la formación de un compuesto no soluble; entre los métodos físicos se tiene la filtración y ultrafiltración, que consisten en la eliminación de sólidos disueltos; entre los métodos fisicoquímicos se tiene la adsorción e intercambio iónico que consisten en la eliminación de iones; los

---

procesos electroquímicos, entre los que pueden encontrarse se tienen métodos de membranas, electrodiálisis y electrodeionización (Kiril et al. 2014; Cooney, 1999). Estos últimos en específico, son métodos que han demostrado una gran capacidad en la separación iónica de efluentes, cuya principal ventaja es la de generar un efluente despojado del ion no deseado, todo ello mediante la aplicación de un campo eléctrico, en caso específico el proceso de electrodiálisis ya ha sido aplicada por la industria alimentaria, química y farmacéutica, mientras que la electrodeionización aún se encuentra a nivel piloto. Entre los iones metálicos que la industria minero- metalurgia descarga hacia los efluentes se tienen principalmente plomo, níquel, cadmio y cromo. Donde el cromo se caracteriza por tener un grado de toxicidad elevada al permanecer en su estado hexavalente, aunque la mayoría de las descargas por la actividad industrial (minero- metalúrgica y curtiduría) utilizan cromo trivalente, este puede cambiar al entrar en contacto en un ambiente oxidante. De ahí la importancia de aplicar algún método de tratamiento para evitar una posible contaminación por cromo hexavalente. En México la descarga de aguas residuales se encuentra regulada a través de la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, la cual destina un límite permisible de 0.5 ppm de cromo total; por otro lado, la NOM-002-SEMARNAT-1996 establece un límite máximo permisible de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de 0.5 ppm de cromo hexavalente.

En el presente proyecto se propone la aplicación de reactores electroquímicos de membrana para el tratamiento de los efluentes con contenido de cromo trivalente, ya que son sistemas que implican relativamente bajo costo, no requieren adición de álcali o ácidos, no generan residuos y han demostrado, en el caso de Electrodiálisis, contar con la capacidad técnica para realizar separaciones eficientes aplicables en la industria química y de los alimentos.

---

## **1.1 JUSTIFICACIÓN.**

Tan solo en México se generan aproximadamente 200 m<sup>3</sup>/s de agua residual, es decir un total anual 6,300 millones de m<sup>3</sup> por año, de las cuales 82 m<sup>3</sup>/s son de origen industrial (aprox. 2,600 millones m<sup>3</sup>/año) recibiendo tratamiento solo el 15% del agua residual total [Gutiérrez et al., 2001; Bautista, 1999]. Como caso particular, en el estado de Guanajuato, existen descargas anuales de agua residual que alcanzan los 102 millones de m<sup>3</sup>/año, siendo de éstas casi 30 millones que provienen del sector industrial [CONAGUA, 2016], 803 m<sup>3</sup>/año provenientes de la industria minero- metalúrgica y 1255 m<sup>3</sup>/año de la industria del curtido de pieles, esta última es una de principales actividades económicas en el estado de Guanajuato, en la cual se utiliza el cromo trivalente y se sabe que no es del todo recuperado y/o tratado siendo descargado hacia sistemas de alcantarillado municipal y/o efluentes de agua. Se sabe que las descargas provenientes de este tipo de industrias llegan a una concentración de 71 kg/m<sup>3</sup> (71 ppm) de cromo, las cuales no cumplen la normatividad establecida mediante la NOM-SEMARNAT-001 y 002. Es por ello que es importante atender los retos relacionados en materia ambiental y, por ende, la implementación de tecnologías eficientes remoción de metales pesados de manera selectiva.

## **1.2 HIPÓTESIS**

Un sistema de separación electroquímico operado por membranas e intercambio iónico será capaz de remover más allá del 90% de cromo trivalente de soluciones sintéticas partiendo de concentraciones de 100 y 1000 ppm.

## **1.3 OBJETIVOS**

El Objetivo general de este proyecto es el de diseñar un proceso para el tratamiento de efluentes con contenido de Cr (III), basado en un reactor electroquímico de

---

tecnología de membranas: Electrodialisis y electrodeionización, donde se utilizarán soluciones sintéticas que concuerden con la concentración de este metal de los efluentes típicos de descarga. En este sentido, se perseguirán los siguientes objetivos particulares:

- Conocer la termodinámica del sistema Cr (III)-H<sub>2</sub>O.
- Diseñar el sistema de electrodialisis para la separación de Cr (III).
- Definir condiciones de operación de la celda, como:  $I_{lim}$  y caudal.
- Lograr un porcentaje de remoción de Cr (III) de la solución sintética de 100 ppm y 1000 ppm respectivamente, hasta de un 90% de la solución original.

# Antecedentes

Los métodos convencionales para remover metales pesados de efluentes industriales suelen ser costosos o bien generan otro tipo de residuo que tiene que volver a ser tratado. Los métodos de separación por membranas se distinguen por ser una alternativa novedosa, eficiente e industrialmente utilizada por la industria alimenticia, química y farmacéutica para aplicaciones tratamientos de agua [Nath, 2008]; estos métodos se divide en aquellos que se basan en la diferencia de concentración como es el caso de la diálisis; aquellos que se basan en un gradiente de presión como osmosis, osmosis inversa, filtración y ultrafiltración; y aquellos en lo que es aplicado un gradiente de potencial como el proceso de electrodiálisis y electrodeionización, cada método con sus respectivos intervalos de concentración para su aplicación, así como ventajas y desventajas.

El presente estudio se enfocó en el diseño de un sistema de Electrodiálisis aplicable a soluciones sintéticas con Cromo (III), para separarlo del efluente, de tal manera que éste se concentrase en un volumen menor y al mismo tiempo tener una corriente libre de este. En este sentido, a continuación, se presentan las propiedades, abundancia, usos industriales, toxicidad y métodos de remoción de este ion(es).



---

## 2.1 EL CROMO

### 2.1.1 Propiedades

El Cromo, cuyo símbolo es Cr, es un metal de transición perteneciente al grupo VIB de la tabla periódica, cuyas propiedades se citan en la Tabla 2.1. Este elemento fue descubierto a partir del mineral de Crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ) en 1797 por Louis Nicolas Vauquelin en Francia, y no fue sino hasta 1799 que se reconocieron las menas más abundantes de cromo en el mineral llamado Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) [Raymond, 2010; Vassallo, 2008]. El cromo se encuentra en la naturaleza como parte de compuestos; en su forma metálica, tiene un color de blanco a grisáceo, el cual es muy resistente al desgaste y aunque el cromo presenta estados de oxidación de +2, +3, +4, +5 y +6, los más estables y, por lo tanto, comunes de encontrar son sus estados (III) y (VI); los demás estados de oxidación son poco frecuentes e inestables, lo que origina que rápidamente pasen a un estado trivalente [Park, 2013; Vargas, 2012]. En estado trivalente, se encuentra mayoritariamente como parte del compuesto óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), el cual es muy estable, resistente a los ácidos y además de tener un alto punto de fusión, sus derivados son capaces de formar iones complejos, estables y coloridos [Vargas, 2012; Brown et al., 2009]. La solubilidad del Cr (III) depende del pH y disminuye dramáticamente en valores de pH superiores a 4.5; a medida que se incrementa el pH, se forma un medio fuertemente oxidante y da lugar entonces al Cr (VI), o bien, comienza a precipitar a pH de 5.5 [Park, 2013; Capeáns, 2007].

Tabla 2. 1. Propiedades del Cromo

Numero Atómico	Masa Atómica g/mol	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C	Densidad gr/cm <sup>3</sup>	Abundancia de la corteza terrestre
24	52	1857	2672	7.9	21

Raymond, 2010 y Brown et al., 2009

---

### 2.1.2 Abundancia

El Cromo se encuentra distribuido en la naturaleza en plantas, suelo, agua, polvo, gas volcánico y por supuesto, como mineral [Albert, 2012; Zitting et al., 2009], ver Tabla 2.2. Se sabe que existen más de 25 minerales que lo contienen [Vassallo, 2008] (Tabla 2.3), de los cuales sus principales depósitos provienen del mineral llamado cromita, encontrándose en los Montes Urales (Ex Unión Soviética), Filipinas, Nueva Zelanda, Zimbabwe (Sudáfrica), Cuba, Saxalin (Ex Unión Soviética), Albania y Turquía (Figura 2.1), siendo el 75% de la producción mundial de cromita proveniente de los países de la Ex Unión Soviética, Albania y Zimbabue, mientras que en América Latina el principal productor es Brasil con un 10% de la producción mundial [Kogel, 2016; Schumann, 2007].

La cromita, al ser principalmente la mena de cromo es utilizada en la industria metalúrgica en un 65%, en la industria de los aislantes contra el calor en un 18% y en la industria química en 17% [Vassallo, 2008]. La cromita se encuentra normalmente en hábitos granulares, masivos y raramente en pequeños cristales octaédricos, [Rupert, 1999]. Este mineral es opaco y tiene un brillo metálico (Figura 2.2), formado por rocas ígneas, especialmente ultra básicas y básicas, se caracteriza por su insolubilidad en ácidos, débilmente magnética, no funde en contacto con una llama, posee una dureza de 5.5 en la escala de Mohs, un peso específico entre 4.5 y 4.8 g/cm<sup>3</sup>, y cristalográficamente hablando, pertenece al sistema cúbico [Schumann, 2007; Pellant, 1993; Sorrell et al., 1978].

Tabla 2. 2. Distribución del cromo en la naturaleza

Material	Contenido de Cr (ppm)	
	Intervalo	Promedio
Agua de mar	0.00004- 0.0005	-
Agua fresca	0.0001- 0.08	0.00018
Areniscas	-	35
Carbones	10- 1000	20
Corteza continental	80- 200	125
Fosforitas	30- 3000	300
Lutitas y arcillas	30- 590	120
Rocas ígneas basálticas	40- 600	220
Rocas ígneas graníticas	2- 90	20
Rocas ígneas ultramáficas	1000- 3400	1800
Suelos	10- 150	40

Albert, 2012; Cervantes, 1999.

Tabla 2. 3. Principales minerales que contienen Cromo

Mineral	Formula	Mineral	Formula
Bentorita	$\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Lopezzeita	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Brezinaita	$\text{Cr}_3\text{S}_4$	Loveringita	$(\text{Ca,Ce})(\text{Ti, Fe, Cr, Mg})_{21}^{\circ}38$
Crocoita	$\text{PbCrO}_4$	Murchisita	$\text{Cr}_5\text{S}_6$
Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	Knorringita	$\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Dietzeita	$\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$	Schreibersita	$(\text{Fe, Ni, Cr})_3\text{P}$
Donathita	$(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Fe})_2^{\circ}4$	Stichtita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Escolaita	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Tarapacaita	$\text{K}_2\text{CrO}_4$
Fenicocroita	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)$	Tongbaita	$\text{Cr}_3\text{C}_2$
Florensovita	$\text{Cu}(\text{Cr, Sb})_2\text{S}_4$	Ureyita	$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$
Fornacita	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{CrO}_4)(\text{OH})$	Uwarowita	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Kalininita	$\text{ZnCr}_2\text{S}_4$	Warwickita	$(\text{Mg, Ti, Fe, Cr, Al})_2^{\circ}(\text{BO}_3)$
Kammererita	$(\text{Mg,Cr})_6(\text{OH})_8(\text{Al,Si})_3^{\circ}10$	Vauquelinita	$\text{CuPb}_2(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$
Rilandita	$(\text{Cr, Al})_6\text{SiO}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		

Vassallo, 2008; Shumann, 2007; Medenbach, 2005; MackKenzie et al., 1997; Lye, 1995; Pellant, 1993; Nickel et al., 1997; Sorrell, 1978

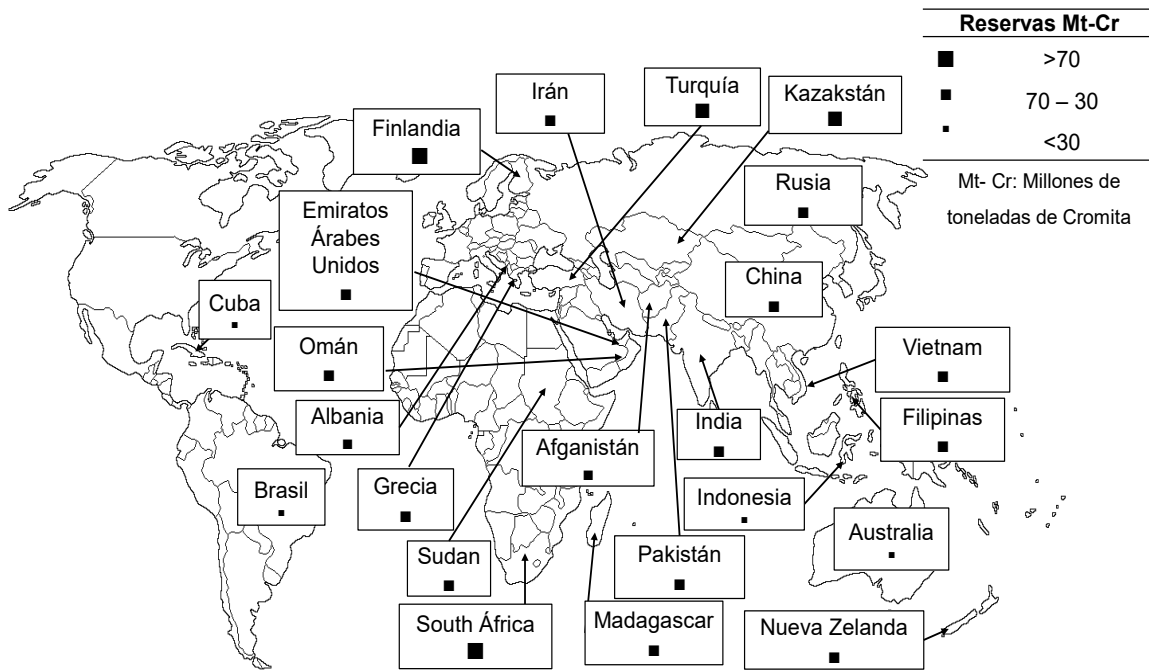


Figura 2. 1. Localización geológica: Tipo y tamaño de los mayores depósitos de cromita. [Kogel, 2006]



Figura 2. 2. Ilustración del mineral de Cromita. [Schumann, 2007]

---

### 2.1.3 Usos

Si bien, a inicios del siglo XIX comenzó a ser utilizado para la fabricación de materiales aislantes de calor en los hornos de la industria metalúrgica, como pigmento y agente endurecedor de pieles, a finales del siglo XIX se empezó a extender sus aplicaciones hacia la ingeniería de materiales, siendo adicionado para formar parte de las aleaciones como lo es en el caso del acero, ya que las propiedades de este metal permitieron mejorar los parámetros de solidificación del metal aleante, dureza y propiedades anticorrosivas [Volke, et al., 2005], así como también la galvanoplastia utilizando recubrimientos mediante la deposición de una capa muy delgada de metal sobre materiales utilizando la técnica de cromado. Es utilizado principalmente en tres industrias: metalúrgica con el 57%, química con 13% y de materiales refractarios con el 30% [Papp, 1994; Nriagu et al., 1988].

En la industria metalúrgica el Cr(0) se utiliza en los aceros inoxidables, así como en aleaciones metálicas para mejorar sus propiedades de dureza y resistencia a la corrosión, casos concretos, el galvanizado y el tratamiento de superficies metálicas como lo es el cromado y la galvanoplastia; uno de sus usos en materiales refractarios, es en la fabricación de ladrillos a base de magnesita y cromo para el uso de hornos metalúrgicos permitiendo la fabricación del acero [Volke et al., 2005]; por otro lado, la cromita es utilizada como aislante en hornos industriales debido a que es resistente a elevadas temperaturas [Lepora, 2006].

Por último, para la industria química, se produce comúnmente tanto Cr (III) como Cr(VI), los cuales son utilizados para operaciones de tratamiento de maderas, inhibidores de la corrosión, tratamiento de aguas, materiales fotográficos, cintas magnéticas, textiles, manufactura de pigmentos y en el curtido de pieles [Albert, 2012].

### 2.1.4 Toxicidad del cromo

La toxicidad de los compuestos de cromo va relacionado con el estado de oxidación que este posea. Se considera poco tóxico al Cr (III) dado que, la absorción es muy

escasa en el cuerpo humano; además del hecho de que en este estado de oxidación forma parte de algunos alimentos en pequeñas cantidades, y se sabe que es un nutriente esencial que promueve la acción de la insulina en el ser humano [Shils et al., 2002]. Sin embargo, la exposición prolongada o en grandes cantidades de Cr (III) puede provocar daños a la salud (Tabla 2.4). Por otro lado, el Cr (VI) ejerce una acción tóxica dependiendo de la parte del cuerpo que esté expuesta, además puede ser fácilmente reducido a Cr (III) en presencia de materia orgánica. El efecto tóxico más asociado a la exposición a largo plazo del cromo es el cáncer pulmonar, el cual suele aparecer aun y después de haber cesado la exposición (Tabla 2.5). Existen diversas fuentes de exposición, entre ellas: procesos de minería, galvanizados, cromados, curtido de pieles, conservantes de la madera, revelado de fotografías a color y además de estar presente en pinturas y pigmentos [América et al., 2012; Mencías et al., 2000].

Tabla 2. 4. Efectos tóxicos de la exposición de Cr (III) en las personas

<b>Efectos Tóxicos de la exposición de Cr (III)</b>	
Piel	Enrojecimiento en la piel y dermatitis alérgica.
Ojos	Conjuntivitis, lagrimeo y dolor en los ojos.
Sistema Respiratorio	Irritación en la nariz, estornudos, comezón, úlceras y sangrado.
Tracto gastrointestinal	Vómitos, diarrea y sangre en las heces.

Vargas, 2012; Pulido et al., 2003

Tabla 2. 5. Efectos tóxicos de la exposición de Cr (VI) en las personas

<b>Efectos Tóxicos de la exposición de Cr (VI)</b>	
Piel	El ácido crómico es corrosivo para la piel, se presentan úlceras crónicas y dermatitis.
Ojos	Conjuntivitis, lagrimeo y dolor en los ojos.
Sistema Respiratorio	Irritación en la nariz, estornudos, comezón, sangrado, úlceras y posiblemente la perforación del tabique nasal.
Tracto gastrointestinal	Causa vómitos sanguinolentos, diarrea, sangre en las heces y posiblemente el colapso cardiovascular que podría causar la muerte.

Vargas, 2012; Pulido et al., 2003

## 2.1.5 Contaminación por cromo y Normatividad ambiental

La presencia del Cr (III) en aire, agua y suelo, es el resultado de algunos procesos industriales tales como: residuos provenientes de la quema del carbón y petróleo, producción de acero, cromados, curtido de pieles, industria textil, manufactura de colorantes y pigmentos [Albert, 2012; Cervantes, 1999], donde uno de los principales problemas es la descarga a los cuerpos de agua, ya que solo una pequeña parte puede ser absorbida por la biota, mientras que el resto forma óxidos altamente insolubles en agua [Botello et al., 2005], además, la posibilidad de oxidarse en Cr (VI), debido a la presencia de humedad y pequeñas cantidades de materia orgánica [América et al., 2012; Cary, 1982].

La normatividad vigente en México sobre el manejo de Cromo establece los límites máximos permisibles por la presencia de Cr (VI) o bien Cr Total (Tabla 2.6). Como puede observarse el límite más estricto es lógicamente para el agua potable, seguido de descargas a sistemas de alcantarillado, uso urbano, protección a la vida acuática y finalmente riego.

Tabla 2. 6. Regulaciones vigentes establecidas para Cr

NORMA	DESCRIPCIÓN	Límite máximo permisible (Promedio)	
		Mensual	Diario
<b>NOM-001-SEMARNAT-1996</b> Descargas de aguas residuales y bienes nacionales.	<b>Cromo total</b>		
	-Uso en riego agrícola	1 ppm	1.5 ppm
	-Uso público urbano	0.5 ppm	1 ppm
	-Protección de vida acuática	0.5 ppm	1 ppm
	-Explotación pesquera, navegación y otros usos	0.5 ppm	1 ppm
	-Recreación	1 ppm	1.5 ppm
	-Humedales naturales	0.5 ppm	1 ppm
<b>NOM-002-SEMARNAT-1996</b> Descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal.	<b>Cromo Hexavalente</b>	0.5 ppm	0.75 ppm
<b>NOM-127-SSA1-1994</b> Calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. SEMARNAT y SSA.	<b>Cromo Total</b>	0.5 ppm	0.75 ppm

---

## **2.2 EL CROMO EN LA INDUSTRIA**

Como se ya menciono el cromo es utilizado en la industria metalúrgica, debido a que posee propiedades para mejorar dureza, resistencia a la corrosión, además de dar un acabado brillante, por lo que suele ser utilizado en la galvanoplastia brindando un tratamiento superficial mediante la electrodeposición de una capa protectora a base de cromo, tal como el cromado; mientras que en la industria química es utilizado en el curtido de pieles ya que brinda propiedades que impiden la degradación de la piel así como generar una textura suave , flexible y permeable al agua. Los tratamientos mencionados se describen a continuación.

### **2.2.1 Galvanoplastia: el cromado**

La galvanoplastia es una rama de la industria metal- mecánica, que se refiere a la deposición electroquímica de metales sobre objetos metálicos y no metálicos. Este proceso consiste en cubrir por electrólisis una superficie con una capa de un metal o de varios metales con el propósito de crear una protección contra la corrosión, mejorar propiedades superficiales, al actuar como resistencia, obtener cierto espesor, conductividad, lubricación, capacidad de estampado, y generalmente aumento en la durabilidad y decorativo. [Izurieta; Ministerio ambiental, 2010].

El uso del cromado tiene fines decorativos e industriales, en el cromado brillante se depositan capas de cromo delgadas y brillantes de efecto decorativo o de protección anticorrosiva, sobre capas intermedias de níquel logrando un espesor alrededor de 5  $\mu\text{m}$ , mientras que el “cromado duro”, utilizado para aumentar la dureza de herramientas, así como incrementar la resistencia al desgaste mantiene un espesor de entre 20 a 250  $\mu\text{m}$  dependiendo de la temperatura con la que se trabaje, ya que entre más elevada sea la temperatura se logra un mayor espesor en la pieza utilizado a fines industriales [Hufnagel, 1992]. El uso del cromado aplica desde la industria textil usando en guía de hilos, carriles y rodillos, en la construcción de maquinaria en general, discos de freno y poleas conductoras [Hufnagel, 1992]. En el apéndice A se encuentra citado el proceso completo de cromado.



---

### **2.2.2 Curtiduría**

Se denomina curtido al proceso de someter las pieles a una serie de etapas provocando una estabilización de la proteína de la piel, a causa del tratamiento con diversas sustancias curtientes, entre otras diversas operaciones destinadas a producir reacciones químicas para la unión de las cadenas poliméricas, con el objetivo de aumentar la rigidez, temperatura de retracción, permeabilidad al agua, generar una textura suave y flexible [Chávez, 2010; McCann, 2006]. La etapa de curtición se puede realizar con productos orgánicos e inorgánicos como lo son las sales de Cr; las cuales representan el 80% de la producción total de cueros en el mundo [Vian, 2006]. En el apéndice A se describe el proceso de curtido.

### **2.2.3 Impacto ambiental de la industria del cromado y del curtido**

La industria de recubrimientos metálicos genera residuos metálicos tales como: Cromo, Cadmio, Plomo, Cobre y Níquel. En México se identificó un total de 803 m<sup>3</sup> de residuos provenientes de los procesos de galvanoplastia que fueron destinados a efluentes de agua residual (Comisión ambiental metropolitana, Sociedad Alemana de cooperación técnica, 1998). En Guanajuato se informó la cantidad de contaminantes en el 2010 correspondientes a 7 sustancias de mayor grado en descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado, entre los cuales fue citado el Cromo con 71 kg/m<sup>3</sup> (71 ppm) pertenecientes a industrias de fabricación de productos metálicos, industria química y del curtido de pieles (SEMARNAT, 2010).

Por su parte, la industria de la galvanoplastia genera anualmente grandes cantidades de sólidos llamados lodos, que contienen metales pesados en concentración importante, en México la industria de los recubrimientos electrolíticos es una de las fuentes más importantes de efluentes potencialmente contaminados, ya que se genera efluentes ácidos con metales pesados [Cruz et al., 2012]. En cuanto a la industria del curtido de pieles, ésta genera un volumen de residuos tóxicos que provocan problemas de contaminación en aguas, malos olores, residuos sólidos y fangos [Ruíz, 1995; Sans et al., 1986]. El consumo de agua está entre 20

y 30 m<sup>3</sup> por cada 1000 kg de piel procesada y los productos químicos entre 400 y 600 kg por cada 1000 kg de piel. Entre las sustancias químicas de mayor impacto ambiental presentes en las descargas hacia los efluentes en estado disuelto se encuentran el sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y las sales de Cr (III) (Tabla 2.7) [Elías, 2012; Ruíz, et al. 1995].

Tabla 2.7. Características de las aguas residuales de las curtidoras

Parámetro	Concentración (ppm)
Demanda Bioquímica de Oxígeno	2,025
Demanda Química de Oxígeno	4,755
Sólidos Suspendedos	2,370
Aceites y Grasas gastrointestinal	415
Sulfuros	105
Cr (III)	50-10000

Ruiz et al., 1995; Armienta et al., 1995

En México, la mayor parte de las curtidorías se encuentran localizadas en la zona metropolitana de la ciudad de México, Nuevo León, Jalisco y Guanajuato [Gutiérrez et al., 1999]. En el estado de Guanajuato es el mayor productor a nivel nacional, ya que genera alrededor del 65% del curtido y acabado del cuero. El municipio de León cuenta con más de 500 curtidorías y tenerías, que constituye su principal actividad económica [Gutiérrez et al., 1999]. En León, Guanajuato son procesados alrededor de 5 millones de cueros anualmente, lo cual implica un gasto promedio de 1,255 m<sup>3</sup>/año por la industria curtidora, así como agua residual proveniente de los baños de curtido al cromo, la cual no es recuperada y presenta concentraciones hasta 10000 ppm Cr (III) [Valderrama, 2004]. Los residuos del curtido sin tratar en las aguas superficiales pueden producir un rápido deterioro de sus propiedades físicas, químicas y biológicas [McCann, 2006].

---

## 2.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CROMO (III)

Existen varios métodos destinados para la remoción del cromo de efluentes industriales entre los que destacan se tiene adsorción con carbón activado, coagulación-floculación, extracción por solventes, osmosis inversa, precipitación, intercambio iónico, además de procesos que utilizan membranas de intercambio iónico tal es el caso de electrodiálisis y electrodeionización. Entre los métodos convencionales en la remoción de metales pesados se encuentra la precipitación, intercambio iónico y electrodiálisis ya que estos procesos son eficientes para remover o bien recuperar metales a concentraciones muy elevadas. Los tratamientos mencionados se describen a continuación.

### **Adsorción con carbón activado**

Técnica de tratamiento físico-químico utilizada para la remoción de compuestos inorgánicos disueltos en aguas residuales tanto en forma granular o en polvo, esta técnica logra una eficiencia del 97% de remoción en poco tiempo. Una de las desventajas de este método es la regeneración térmica del carbón activado ya que se suele perder cerca del 5- 10% de carbón y la desorción del Cr [Nriagu, et al. 1988].

### **Coagulación-floculación**

Proceso de tratamiento previo esencial para los sistemas de purificación de agua, el proceso consiste en añadir un coagulante a la solución a tratar con el fin de crear una atracción entre las partículas en suspensión, este método tiene la ventaja de generar un bajo costo de operación por cantidad de volumen tratado, la desventaja es que no aplica a flujos pequeños o intermedios de solución así mismo genera una gran cantidad de residuos sólidos y el manejo de grandes volúmenes de agua [Agency, U. S. E. P, et al. 1990].

### **Electrodeionización**

Esta técnica es la unión de las resinas de intercambio iónico junto con la electrodiálisis. Las ventajas de este método son la remoción de un 95% del metal de interés, eficacia mayor y menor duración de operación en comparación con electrodiálisis, de mantenimiento bajo y en combinación con un pretratamiento de

---

osmosis inversa se logra eliminar hasta un 99.9% de los iones en el agua. Sin embargo, los inconvenientes que se tienen son un pretratamiento para eliminar residuos sólidos insolubles, no se puede utilizar con durezas altas debido a la obstrucción de membranas y la degradación de las membranas [Nath, 2008].

### **Electrodiálisis**

Proceso en el que las especies iónicas se intercambian a través de una membrana selectiva, por la acción de un campo eléctrico; esta membrana permite el paso de determinadas especies así mismo impide el paso de especies con signo contrario. El flujo de iones de una disolución va desde la menos concentrada a la más concentrada. Entre las ventajas que tiene es una concentración mayor que la osmosis inversa o el intercambio iónico logrando una remoción desde el 95% hasta un 97%, eficiente energéticamente, así como no genera productos orgánicos, como inconvenientes se encuentra un proceso previo de filtrado, la membrana es sensible a la distribución del flujo, así como al pH [Opazo, et al., 1990].

### **Extracción por solventes**

La extracción por solventes es un proceso utilizado para purificar, concentrar y separar los metales de interés que se encuentre en una solución. Consiste en una operación de transferencia de masa en un sistema líquido- líquido este método logra una recuperación del 99% de metales, así como el disolvente podría reutilizarse sin pérdida de eficacia de extracción, como desventaja se tiene un costo elevado en disolventes orgánicos, así como una vez extraído el metal se debe remover la materia orgánica [Nriagu, et al. 1988].

### **Intercambio iónico**

Es una reacción química estequiométrica reversible en donde el ion que se encuentra en una solución se cambia por otro ion cargado de manera similar unido a una partícula sólida inmóvil. Esta técnica tiene una adsorción bastante rápida con una eficacia del 99%, como desventaja se encuentra la constante regeneración de la resina y la desorción de Cr, además de que la resina tiende a adsorber materia orgánica provocando un ensuciamiento [Mohammad, 2012; Nriagu, et al. 1988].

---

## **Osmosis inversa**

Proceso que consiste en una aplicación de presión a la disolución a tratar dirigir el agua a través de una membrana semipermeable que retiene las sales y contaminantes. El agua generada de este proceso es limpia, la cual puede volverse a utilizar en lavados o baños de recubrimiento. Se obtienen rendimientos del 98% para recuperación de cromo, algunos inconvenientes es el rango limitado de concentración, necesita filtración previa, la membrana es sensible al pH y se necesita un control de presiones [Opazo, et al., 1990].

## **Precipitación**

Esta es la técnica más usualmente utilizada para la remoción de metales pesados de aguas residuales, los químicos más comunes utilizados para la precipitación se encuentra la cal y carbonato de sodio. Entre las ventajas de este proceso es la generación de un precipitado de hidróxido de cromo el cual puede ser utilizado en el proceso, como inconveniente se encuentra el incremento de sólidos disueltos en el agua residual [Nriagu, et al. 1988].

Los métodos antes descritos muestran ventajas y desventajas en sus aplicaciones, ya que el hecho de utilizar cierto proceso implica un inconveniente posterior tal es el caso de la extracción por solventes y precipitación que genera un incremento de sólidos disueltos en el agua residual; osmosis inversa cuya limitante es el rango bajo de concentración; coagulación- floculación se ve restringido por la generación de residuos sólidos y el consumo de grandes volúmenes de agua; adsorción con carbón activado tiene que ser regenerado térmicamente; intercambio iónico el cual requiere un etapa de elución que implica el uso de ácidos o bases según sea el caso; electrodiálisis y electrodeionización si bien como inconveniente se tiene la degradación de la membrana, requiere un proceso previo para eliminar sólidos en suspensión y se ve limitado a bajas concentraciones. En este caso se estudiará el proceso de electrodiálisis en donde se abordarán concentraciones típicas de los procesos de galvanoplastia y curtiduría.

## 2.3.1 Electrodiálisis (ED)

### 2.3.1.1 Principio

La Electrodiálisis (ED) es un proceso de separación electroquímica, basada en el intercambio iónico de aniones y cationes, a través de membranas selectivas permeables separadas entre dos electrodos, bajo la acción de un campo eléctrico [Thang, 2008]. El proceso de ED se basa en el movimiento de especies cargadas a través de un campo eléctrico en un reactor electroquímico con varios compartimentos, generados por la intercalación de membranas, en donde se coloca un arreglo tal de éstas, que permita que uno de los compartimentos se concentre (concentrado), mientras el otro vaya perdiendo concentración (diluido) durante el proceso. Ello se logra debido a que el campo eléctrico promueve el movimiento de aniones migrando hacia el polo positivo (ánodo), mientras que los cationes son atraídos por el polo negativo (cátodo), Fig. 2.6, [Opazo, et al., 1990]. Los cationes migrarán fácilmente a través de la membrana de intercambio catiónico, ya que posee grupos fijos cargados negativamente, y serán barrera para los aniones [Manahan, 2007], conforme transcurra el tiempo el resultado será un aumento en la concentración de iones en el compartimiento llamado concentrado, mientras que el otro compartimiento la solución agotada se denomina como solución diluida [Strathmann, 2004].

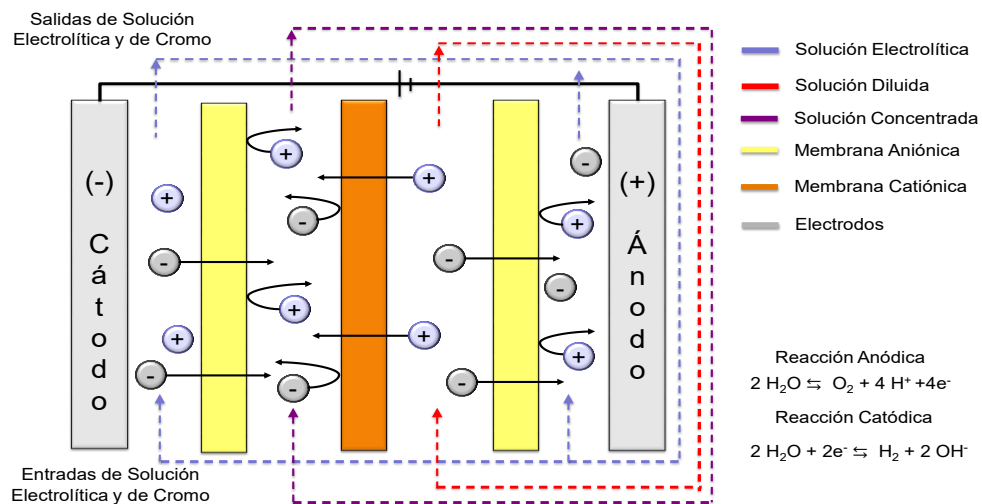


Figura 2. 3. Diagrama del proceso de Electrodiálisis. [Ibáñez, 1989]

### 2.3.1.2 Membranas

Las membranas de intercambio iónico se pueden clasificar como:

- Membrana de intercambio catiónico. Se encuentra cargada negativamente siendo permeables hacia los cationes.
- Membrana de intercambio aniónico. Se encuentra cargada positivamente siendo permeable hacia los aniones.

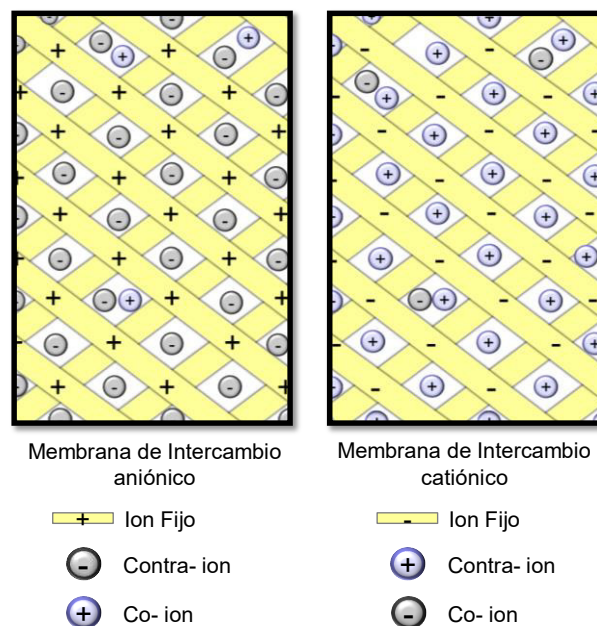


Figura 2. 4. Estructura de las membranas de intercambio iónico, [Strathmann, 2004]

La Figura 2.7 muestra esquemáticamente la matriz de la membrana de intercambio aniónico y catiónico [Thang, 2008]; si la matriz siendo el ion fijo posee carga negativa, los iones móviles se conocen como contra- ion siendo positivos en este caso cationes siendo impulsados a migrar al aplicar el campo eléctrico, mientras que las cargas fijas de la matriz impedirían el paso de los iones de la disolución llamados co- iones debido a su idéntica carga eléctrica. Del mismo modo en el caso contrario si la matriz posee carga positiva, el ion móvil, siendo el anión su contra- ion cargado negativamente y su co- ion será repelido por el ion fijo cargado positivamente [Manahan, 2007; Strathmann, 2004].

---

### **2.3.1.3 Polarización de Concentración y Corriente límite**

Existe polarización de concentración cuando en consecuencia de un potencial eléctrico se produce una corriente eléctrica que realiza cambios en la concentración del electrolito y la velocidad de transporte de los iones en el sistema, esta polarización disminuye con la agitación o mediante otra medida que restablezca las concentraciones; cuanto mayor es la intensidad de corriente en el electrodo, se producirá una velocidad mayor en el transporte de iones que cruzan a través de la membrana logrando una concentración menor de iones [Gómez, et al., 2004]. Cuando mayor sea la intensidad de corriente esta se verá limitada a la producción de la disociación del agua por electrolisis a causa de la poca concentración los iones son insuficientes para hacer circular la corriente por lo que la disociación del agua empieza a conducir corriente eléctrica, en la práctica industrial, la densidad de corriente operatoria es generalmente inferior a la densidad de corriente límite, con el fin de evitar el proceso de disociación del agua, llevando la corriente a un valor operativo del 80% [Coeuret, 1992]. Intercambio iónico (IX)

### **2.3.1.4 Principio**

Las operaciones del intercambio iónico (IX) es un proceso de reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y otro en estado insoluble, llevándose a cabo una reacción de intercambio iónico reversible estequiométrica, con el fin de tratamiento para desechos inorgánicos [Mohammad, 2012]; la resina intercambia determinados iones de la distribución y estos son remplazados por otros de carga iónica similar, existen resinas catiónicas y aniónicas según el ion que se interesa separar (Figura 2.8) [Jiménez, 2001]. Los inconvenientes de este proceso son la entrada de partículas insolubles, la entrada de compuestos orgánicos, aunque la ventaja que se tiene es la baja demanda energética que se requiere respecto a otros métodos de remoción y la recuperación de cromo hasta un 98% de las soluciones tratadas [Opazo, et al., 1990].



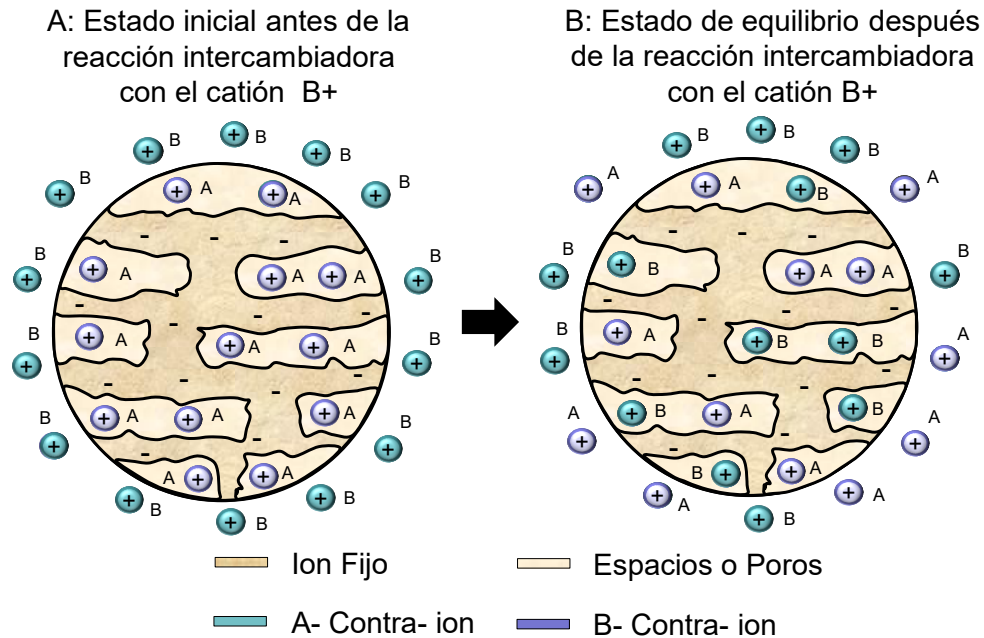


Figura 2. 5. Diagrama del proceso de intercambio iónico. [Strathmann, 2004]

### 2.3.1.5 Resinas de intercambio iónico

Las resinas intercambiadoras de iones son, generalmente hidrocarburos con doble ligadura que contienen grupos funcionales, estos materiales tienen forma granular y pueden ser regenerados [Jiménez, 2001]. Las resinas poseen un número distinto de sitios de iones móviles que establecen la cantidad máxima de intercambio por resina, el uso de una resina de intercambio catiónico y una resina de intercambio aniónico en combinación (Figura 2.9), pueden eliminar prácticamente todos los contaminantes minerales de una solución [Nriagu, et al., 1988]. Se encuentran clasificadas como intercambiadores de cationes fuertes o débiles, o intercambiadores de aniones fuertes o débiles [Nriagu, et al., 1988]. Las resinas de intercambio catiónico de estireno- divinilbenceno se clasifican como ácido fuerte (RSO<sub>3</sub>H) o bien de ácido débil (RCOOH y ROH); las resinas de ácido fuerte poseen una ventaja entre la cual aplica la capacidad de intercambio a pH superior de 3 o 4, mientras que las de ácido débil son útiles para la retención selectiva de sustancias fuertemente básicas en presencia de bases débiles. Las resinas de intercambio aniónico base fuerte (Dowex 1 o 2 o Amberlita IRA- 400) son preferibles a las de

---

base débil (Dowex 3 o Amberlita IR-45); las resinas débilmente básicas retienen aniones de los ácidos fuertes en presencia de ácidos débiles [Laitinen, et al., 1982].

Desafortunadamente, algunos compuestos orgánicos en el agua del proceso ensucian los intercambiadores iónicos y propician el crecimiento o desarrollo microbiano el cual disminuye la eficiencia dado que la resina adsorbe la materia orgánica, además de que la regeneración de las resinas es costosa, los residuos concentrados requieren una evaluación, estabilización y disposición controlada [Manahan, 2007]. Las perlas de resina tienen una estructura interna densa con micro poros de 0.5- 20 nm o macro poros de 20-200 nm [Mohammad, 2012]; la selectividad iónica determina la preferencia de ciertas resinas por ciertos iones que poseen unas características de carga similares, el equilibrio de un sistema iónico depende de la selectividad de la resina [Weber, 2003].

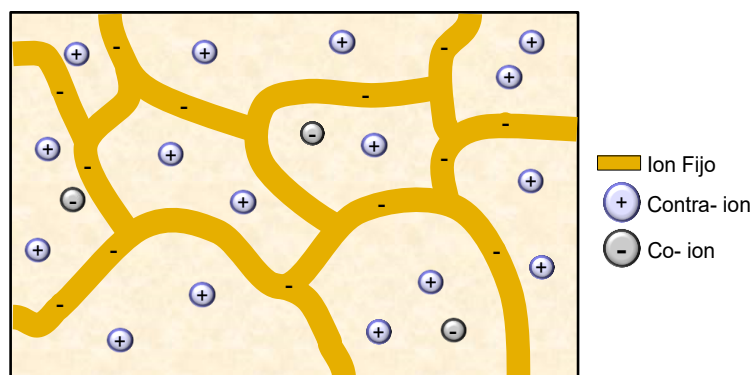


Figura 2. 6. Estructura de las resinas de intercambio iónico. [Palma, 2004]

### 2.3.1.6 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen las relaciones que se obtienen en el equilibrio que se encuentra entre el adsorbente y el adsorbato, el cual se expresa de las isotermas de adsorción lineales convencionales como lo son la de Langmuir y Freundlich [Weber, 2003]. En la isoterma de Langmuir y Freundlich establecen que el soluto se adsorbe como una partícula mono molecular en la superficie adsorbente [Ramalho, 2003], la importancia del modelo de Langmuir y Freundlich es la cinética

---

y equilibrio de adsorción-desorción [Carballo, 2002]. La ecuación de Langmuir considera que la adsorción solamente puede ocurrir en un número fijo de sitios localizados definidos, que cada sitio solo puede retener una molécula de adsorbato, todos los sitios son equivalentes y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas incluso en sitios adyacentes [Ramalho, 2003], esta isoterma viene dada por la ecuación 1.

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de ion intercambiado por unidad en masa o peso de resina,  $Q^o$  es el valor límite de  $q_e$ ,  $C_e$  es la concentración de la disolución,  $b$  es la constante energética de Langmuir,  $K_F$  y  $n$  son constantes empíricas.

La ecuación anterior se puede representar en forma lineal tomando los inversos de ambos miembros, llevándonos a la ecuación 2:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b Q^o} \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

La representación de  $1/q_e$  en función de  $1/C_e$ , según la ecuación anterior esto conlleva a una línea recta, con el objetivo de determinar los parámetros  $K$  y  $b$  a partir de la pendiente de la ordenada al origen [Ramalho, 2003].

Mientras que el modelo de adsorción de Freundlich asume que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas y ha sido aplicada en estudios de adsorción de metales pesados en sistemas heterogéneos. Esta ecuación puede escribirse de tal forma que:

Ecuación 3, de Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Para la ecuación de Freundlich la forma de volver lineal la ecuación es tomando logaritmos de ambos lados [Ramalho, 2003], que viene dado por (4):

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

## 2.3.2 Electrodeionización (EDI)

### 2.3.2.1 Principio

El proceso de Electrodeionización combina la eliminación selectiva de las resinas de intercambio iónico las cuales aumentan el transporte de iones de baja concentración aumentando la difusión y del arreglo de ED para llevar a cabo la separación de iones (Figura 2.10) [Thang, 2008]. Sin embargo, la diferencia entre ED es que; en el compartimiento de flujo del diluido es colocado un lecho mixto de resina de intercambio iónico, esta resina incrementa la conductividad del diluido sustancialmente además de afectar la densidad de corriente limite teniendo un menor consumo de energía y mejora la migración de los iones evitando el efecto de polarización de concentración [Strathmann, 2004]. Algunas limitantes del proceso son las altas perdidas de presión y la distribución de flujo no uniforme de la corriente de alimentación ya que esto resulta en un poco eficiencia de proceso.

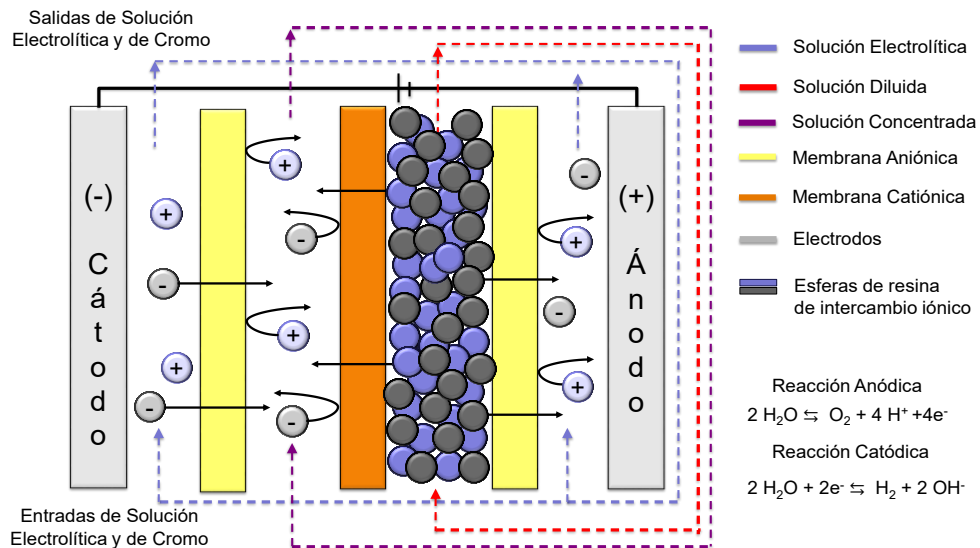


Figura 2. 7. Diagrama del proceso de Electrodeionización. [Strathmann, 2004]

El sistema EDI al estar estrechamente relacionado con ED, la transferencia de masa suele ser distinta en cada diseño del sistema, la composición de la alimentación, la calidad del agua y gradiente en la concentración entre la fase sólida y líquida. El modo de transporte de los iones en la resina cargada actúa bajo la fuerza motriz de un gradiente de potencial eléctrico, de la posible disociación del agua en los puntos de contacto con las perlas de resina de cationes y aniones [Strathmann, 2004], Glueckauf (1959) propuso que principalmente el intercambio iónico se lleva a cabo por difusión y migración, la cual se basa de dos etapas; en la primera etapa los iones se transfieren de la solución a las partículas de resina por difusión, mientras que en la segunda los iones son transportados de la partícula de resina por migración a través de la membrana de intercambio iónico, así llegando a la solución de concentrado [Strathmann, 2004], a menudo las soluciones de diluido y concentrado, tienden a cambiar valores de pH de la que la solución efectúa un grado de disociación de ácidos y bases débiles (Figura 2.11).

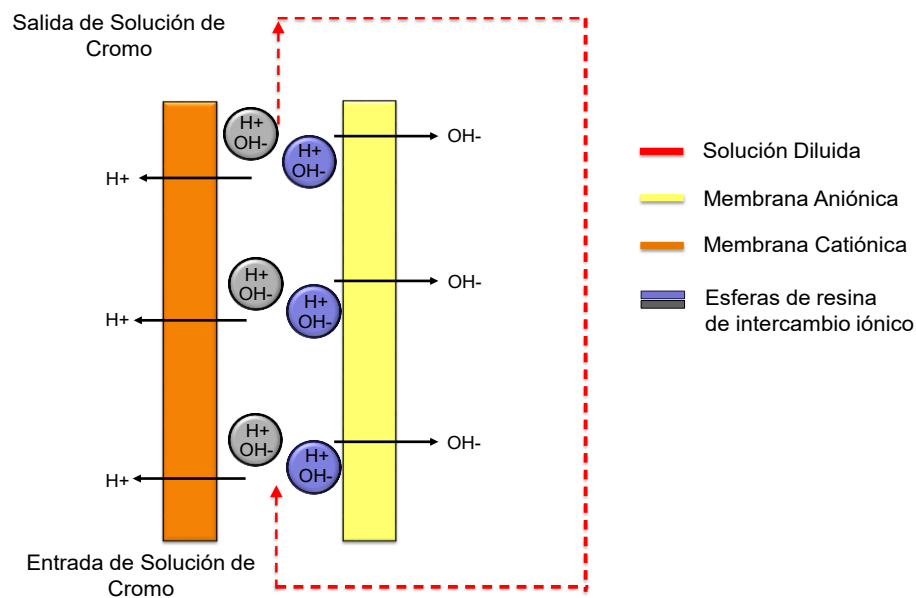


Figura 2. 8. Cambio de pH en las soluciones de Concentrado y Diluido. [Tanaka, 2015]

## Desarrollo Experimental

Para llevar a cabo el estudio de remoción de Cromo (III) se inició por realizar el estudio termodinámico del sistema Cr (III) –H<sub>2</sub>O. Las tecnologías a aplicar fueron: Electrodialisis (ED), Intercambio Iónico (IX) y Electrodeionización (EDI) con una primera aproximación. Los estudios se realizaron para una concentración de 100 y 1000 ppm de Cr (III) a una temperatura de 25° C respectivamente. Las soluciones de Cr (III) fueron preparadas a partir de CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, (Baker Analyzed® 99.1% pureza) empleando agua destilada. Las mediciones de pH se realizaron con un pHmetro EcoTestr™ pH 2. Las diluciones para el análisis se realizaron con una micropipeta (Ecopipette™ by CAPP). Los análisis de Cromo se realizaron mediante Espectroscopía de Adsorción Atómica (Perkin Elmer Analyst 200) y lámpara de cromo (Chromium Lumia Hollow Cathode Lamp, Diameter: 2 in)

---

### **3.1 ELECTRODIÁLISIS (ED)**

Para llevar a cabo el proceso de electrodiálisis, fue empleada una celda acrílica de 40 cm<sup>2</sup> de área efectiva, la cual se describirá a continuación y se sometió a prueba las dos concentraciones de Cromo descritas anteriormente, determinando para cada caso valores de corriente límite, así como caudal óptimo a aplicar.

#### **3.1.1 Selección de material**

El ensamblaje del sistema ED se encontró constituida por 2 placas acrílicas de 8 x 13 cm, con área efectiva de 40 cm<sup>2</sup>, en las cuales se insertó un cátodo (acero inoxidable 304) y un ánodo dimensionalmente estable (Ti/ RuO<sub>2</sub>) con un claro de 7 mm de espesor (espacio para que circulase la solución electrolítica), Figura 3.1, así como tres láminas de acrílico, las cuales, junto con un arreglo de 2 membranas aniónicas y una catiónica del proveedor Membranes International Inc. Membranas de intercambio iónico, fueron utilizados para generar los compartimentos electrolítico, de diluido y de concentrado, respectivamente (Figura 3.2). Las propiedades de las membranas se citan en la Tabla 3.1. El sistema, constó además de tres vasos de precipitado (Pyrex®) de 250 ml, para los reservorios para contener las diluciones de concentrado, diluido y solución electrolítica respectivamente. La solución fue recirculada por medio de una bomba peristáltica Cole-Palmer 6- 600 rpm modelo 7553-20, utilizando Manguera L/S 14 Máster Flex. La diferencia de potencial se aplicó con una fuente de poder GW modelo GPS-1830 y las mediciones de corriente fueron obtenidas con un multímetro digital SERCOM modelo MD726, en la Figura 3.3 se muestra el sistema completo.

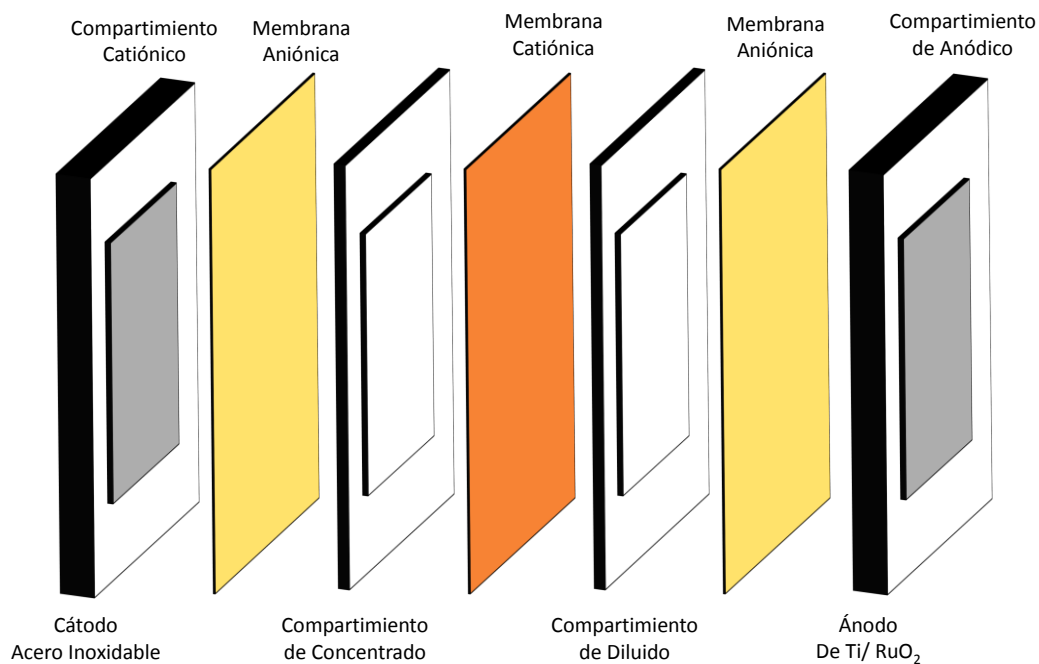


Figura 3.1 Arreglo de la celda ED.

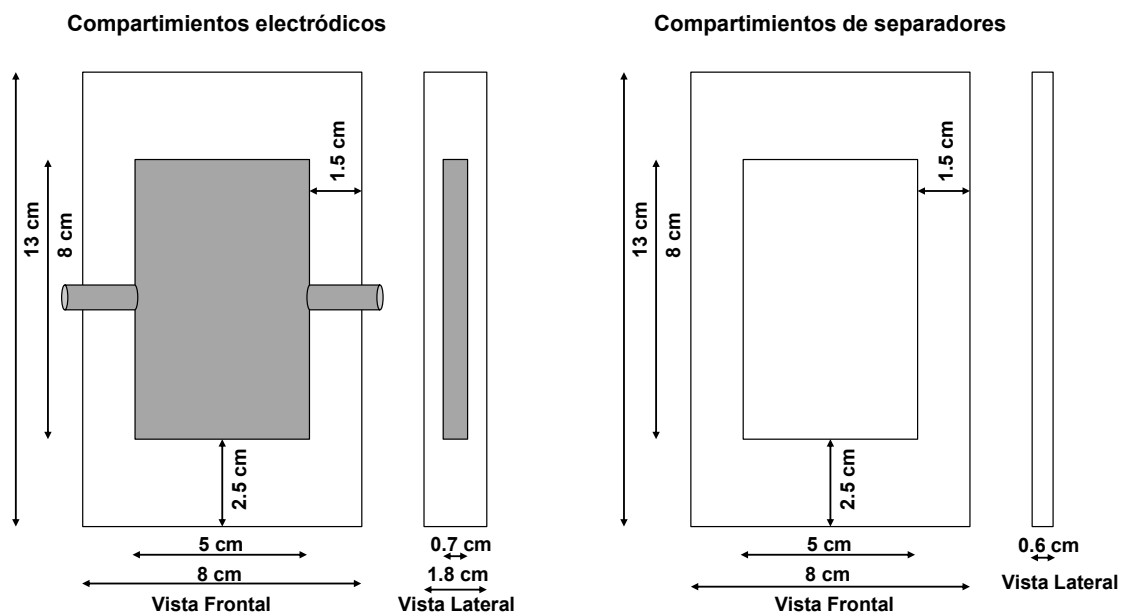


Figura 3.2 Compartimientos electrónicos (izquierda) y centrales (derecha) en la celda ED.



Tabla 3.1 Propiedades de las membranas de intercambio iónico

Nombre	Tipo	Propiedades de estructura	Grupo funcional	Capacidad de intercambio (meq/g)	Espesor (mm)
CMI- 7000S	Ácido fuerte – Catiónica	Base gel de poliestireno entrecruzada con divinilbenceno	Ácido sulfúrico	$1.6 \pm 0.1$	0.15
AMI- 7001S	Base fuerte- Aniónica	Base gel de poliestireno entrecruzada con divinilbenceno	Amonio cuaternario	$1.3 \pm 0.1$	0.15



Figura 3.3 Sistema ensamblado de la celda ED y EDI (1: Fuente de poder, 2: Celda y 3: Bomba peristáltica)

### 3.1.2 Corriente límite y Electrodiálisis

Las membranas de intercambio iónico fueron sumergidas en una disolución de NaCl al 5%, así manteniéndolas hidratadas. La determinación de la corriente límite se realizó mediante un Potenciostato/ Galvanostato (Princeton Applied Research, modelo VMP2- 220) utilizando curvas de polarización mediante técnicas de voltamperometría lineal, siendo el software utilizado Ec.Lab V10.40 tomando como base el rango de potencial 0- 10 V impulsado a una velocidad de barrido  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , a diferentes velocidades de flujo siendo 5, 10, 15, 20 y  $30 \text{ ml s}^{-1}$  ello debido a como se mencionó anteriormente que al incrementarse el caudal se pretende disminuir el

---

grosor de la doble capa que se encuentra presente en la superficie de las membranas este caudal es aplicando mediante la bomba peristáltica, el valor de corriente límite es determinado mediante la intersección de las líneas de tendencia de los puntos, una vez obtenido este valor se aplicara un 80% de  $I_{lim}$  con el fin de minimizar la reacción de disociación del agua en la superficie de las membranas. En los compartimentos electródicos fue utilizada una disolución 0.1 M de  $K_2SO_4$  (Productos Químicos Monterrey, S.A. 99% pureza) y de  $Na_2SO_4$  (Industrial Kem de León, S.A. de C.V. 99% pureza) respectivamente, mientras que, en los compartimentos concentrado y diluido, una solución de Cr (III). Dicha prueba se llevó a cabo para una concentración de 100 y 10000 ppm de Cr (III) de manera separada.

Con los valores obtenidos de corriente límite se estableció un caudal con el cual se trabajaría para el proceso de Electrodiálisis, donde se estableció una corriente fija en un lapso 11 horas utilizando la fuente de poder, tomando muestra de 5 ml de las soluciones de concentrado y diluido cada 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600 y 660 minutos, así como analizando pH y temperatura de las disoluciones de concentrado y diluido. Las diluciones se realizaron 1:10, graficando la concentración final de Cr vs tiempo, así como pH vs tiempo.

### **3.2 INTERCAMBIO IÓNICO (IX)**

Para llevar a cabo el estudio de intercambio iónico se realizaron pruebas de:

Dosificación, la cual consiste en determinar la cantidad de intercambiador a utilizar para lograr observar el sistema en equilibrio.

Isotermas de adsorción, para determinar la cantidad de cromo intercambiada en el equilibrio por la resina.

Cinética, para determinar la velocidad con la cual se remueve el Cr (III) y cinéticas de desorción determinando la cantidad de Cr (III) extraído de la resina.

El material utilizado fueron matraces Erlenmeyer Pyrex® de 125 ml de capacidad, una placa de agitación Magnetic Stirrers 12 x 250 ml Velp Scientifica, Modelo Multistirrer 15 y barras magnéticas Spinbar de teflón, tipo octagonal de 7/8 pulgada. La resina utilizada fue Dowex 50wx8™ Sigma Aldrich (Propiedades descritas en Tabla 3.2). En la Figura 3.4 se muestra la representación del sistema empleado.

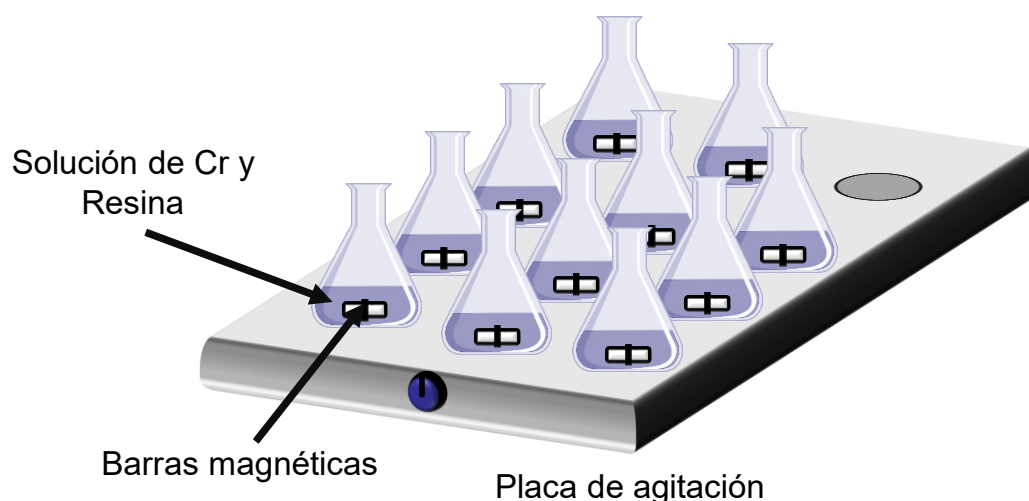


Figura 3. 4. Esquema de trabajo para experimentos de intercambio iónico

Tabla 3.2 Propiedades de la resina de intercambio catiónico

Nombre	Propiedades de estructura	Grupo funcional	Capacidad de intercambio (meq/ml)	Tamaño (mm)
Dowex 50wx8 sigma aldrich	Base gel Estireno- divinilbenceno	Ácido sulfúrico	1.7	0.150- 0.300
Sigma- Aldrich				

### 3.2.1 Acondicionamiento de resinas

En la etapa de acondicionamiento de la resina se procedió a cambiar el contra-ion de la resina dejándola en contacto con una solución 250 ml de HCl 1 M a temperatura ambiente pesando 15 g de resina a 380 rpm durante 30 minutos; al término de este tiempo se realizó 15 minutos de enjuague separando la resina

---

mediante filtración y enjuague con agua destilada, finalmente dejándola secar a 60 °C.

### 3.2.2 Pruebas de dosificación

Esta prueba determina la cantidad óptima de resina que se utilizara en las siguientes pruebas. Los materiales que se utilizaron fueron 11 matraz Erlenmeyer donde se adicionaron: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 1, 2, 3 y 4 g de resina seca, añadiendo 50 ml de disolución de Cr (III); las pruebas se realizaron en agitación de 380 rpm durante 2 horas (Figura 3.5), la resina fue separada de la solución para detener el proceso de intercambio y con la solución filtrada se determinó la concentración de cromo por absorción atómica. Los resultados obtenidos se analizaron mediante la construcción de un gráfico [Cr] vs masa de resina.



Figura 3. 5. Sistema de Intercambio iónico

### 3.2.3 Modelos de Isotermas de adsorción

Con los resultados del experimento de dosificación, se continuaron con los experimentos de isotermas de adsorción, donde fueron medidos varias masas de 0.75 g de resina y se pusieron en contacto con 100 ml de disolución de Cr (III) variando las concentraciones: 100, 120, 140, 160 y 180 ppm bajo agitación de 380 rpm durante 2 horas, después de llevarse a cabo el tiempo se realizó la filtración de

---

las muestras y se determinó la concentración de cromo en la solución, para así aplicar los modelos de Langmuir y de Freundlich.

#### **3.2.4 Cinéticas de intercambio iónico**

La cinética con la que se remueve Cr (III) de la fase acuosa se estudió, preparando sistemas con 0.75 g de resina y agregando 100 ml de disolución de Cromo manteniendo en agitación, 380 rpm, durante los siguientes minutos: 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos. La construcción del gráfico para su análisis se basó en [Cr (III)] vs tiempo.

Para estudiar el proceso de intercambio iónico inverso, similar a una desorción, se procedió a saturar resina con Cr (III). Donde 15 g de resina fueron agregados a 250 ml de una disolución de Cr a 1000 ppm, durante 300 minutos a 380 rpm; terminado dicho tiempo se realizó un enjuague de 15 minutos, se filtró y finalmente se dejó secar. La cinética de desorción se lleva a cabo bajo las mismas condiciones de tiempo, velocidad y cantidad de resina que el experimento anterior, solo que ahora la solución son 100 ml de HCl 1 M.

### **3.3 ELECTRODEIONIZACIÓN (EDI)**

Los estudios de Electrodeionización se realizaron utilizando el mismo sistema para Electrodiálisis, así como las mismas concentraciones de Cr (III) y soluciones electrónicas, solo realizando una modificación en el compartimiento de diluido ya que se le agregó la resina catiónica, además de tomar como base las condiciones experimentales de la corriente límite realizadas en ED. Este sistema tiene la finalidad de comparar la velocidad de remoción de Cr (III), de acuerdo al sistema convencional de ED, así como el gasto energético de un método y otro.

Como se mencionó anteriormente, la selección de material utilizado es el mismo que un sistema de Electrodiálisis (Figura 3.6), las membranas (Tabla 3.1), así como la resina catiónica utilizada en intercambio iónico en el compartimiento de diluido

mostrada en la Figura 3.7, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.2. Las condiciones de acondicionamiento siguen los mismos parámetros que en intercambio iónico, solo que la cantidad de resina catiónica seca utilizada en el compartimiento diluido fue de 15 g.

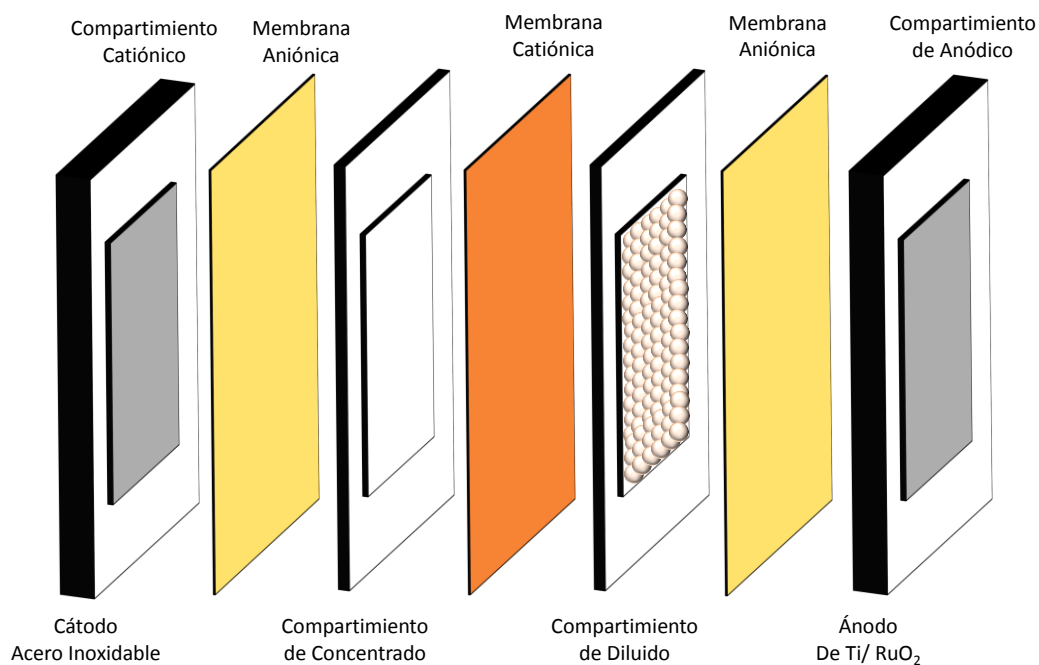


Figura 3. 6. Ensamblaje de la celda EDI.

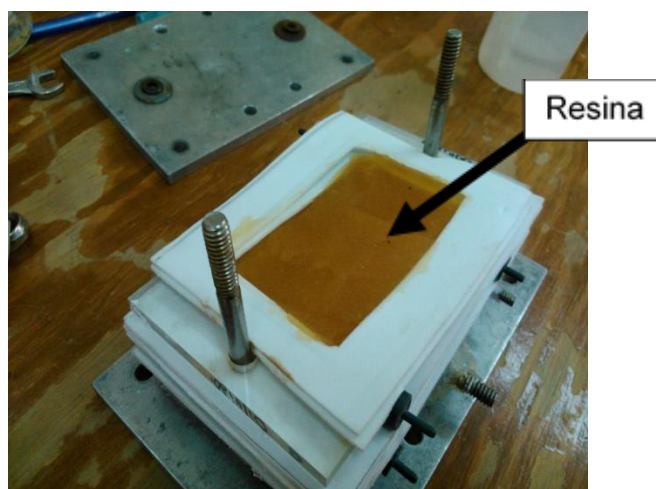


Figura 3. 7. Resina en el compartimiento diluido EDI.

---

Para llevar a cabo el experimento de Electrodeionización se exploraron las mismas condiciones que en ED, solo que para este experimento la duración de cada prueba constó de solo 6 horas, tomando muestra del concentrado y diluido cada 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, mediciones de pH y obteniendo el gráfico de [Cr] vs tiempo y pH vs tiempo respectivamente.

## Resultados

### 4.1 TERMODINÁMICA DEL SISTEMA Cr (III) – H<sub>2</sub>O

Para la termodinámica del sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O se estudiaron las concentraciones de 100 (1.92x10<sup>-3</sup> M) y 1000 ppm (1.92x10<sup>-2</sup> M) de Cr (III) a una temperatura de 25 °C con un pH inicial promedio de 3.0, estos estudios permitieron predecir la especie de Cr (III) presente durante las pruebas realizadas. Dicha información es representada a través de un diagrama de zonas de predominio la cual relaciona las especies de acuerdo a la concentración y al pH. La construcción del diagrama fue resultado de involucrar las reacciones en Cr (III)- H<sub>2</sub>O, así como los valores de ΔG de las especies (Tabla 4.1 y 4.2).

Tabla 4. 1. Reacciones para el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O

No.	Reacción
1	$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{3(am)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)}$
2	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(am)} \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
3	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{4(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)}$
4	$\text{Cr}(\text{OH})_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{3(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)}$
5	$\text{CrOH}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_{2(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)}$
6	$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+}_{(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)}$

You et al, 2009



Tabla 4. 2. Valores de Energía libre de Gibbs para el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O

No.	Especies	$\Delta G^{\circ 298^{\circ}\text{C}}$ (kJ/mol)
1	H <sub>2</sub> O (l)	-237.14
2	H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	0
3	Cr <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	-198.3
4	Cr(OH) <sub>3</sub> (aq)	-817.3
5	Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-616.4
6	CrOH <sup>2+</sup> (aq)	-415.1
7	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-989.0

You et al, 2009

En la Figura 4.1, se muestran las zonas de predominio para el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O calculado a 25°C, donde puede observarse que las diferentes especies de Cr (III) únicamente dependen de los cambios de pH siendo independientes de la concentración. Con dicha información se obtuvo la especie predominante durante los experimentos de electrodiálisis, como se cita en la Tabla 4.3.

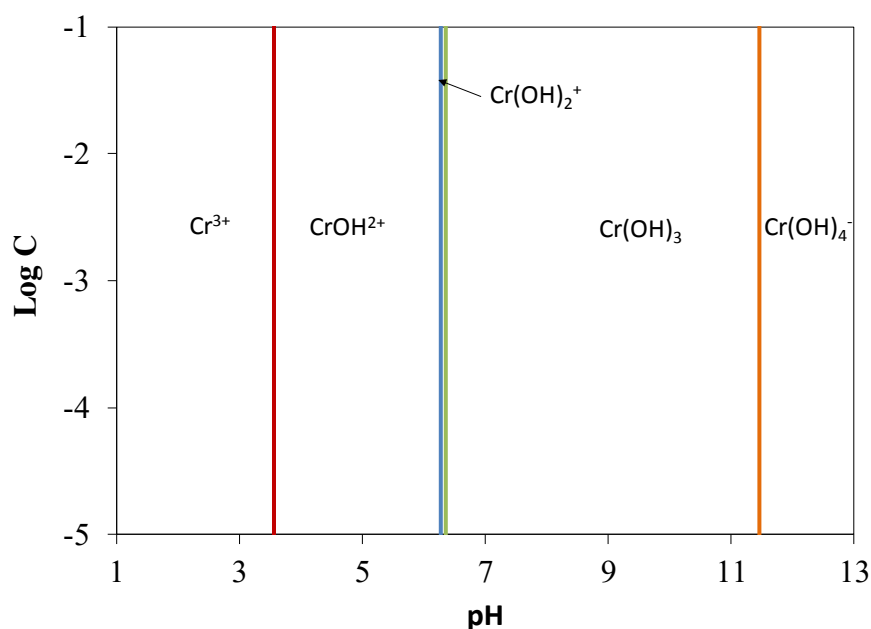


Figura 4.1. Diagrama de zonas de predominio para el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O a 25°C.

Tabla 4. 3. Zonas de predominio de las especies en el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O a 25°C.

Método	Condiciones iniciales				Condiciones finales					
	[Cr]	Electrolito	pH	Especie	[Cr] ppm		pH		Especie	
	ppm	(0.1M)			C	D	C	D	C	D
ED	100	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	Cr <sup>3+</sup>	215.2	7.0	2.3	5.9	Cr <sup>3+</sup>	CrOH <sup>2+</sup>
ED	100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.7	CrOH <sup>2+</sup>	204.4	4.4	2.3	5.3	Cr <sup>3+</sup>	CrOH <sup>2+</sup>
ED	1000	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6	Cr <sup>3+</sup>	1491.5	91.6	1.7	4.3	Cr <sup>3+</sup>	CrOH <sup>2+</sup>
ED	1000	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5	Cr <sup>3+</sup>	1713.9	59.0	1.6	3.7	Cr <sup>3+</sup>	CrOH <sup>2+</sup>

Como puede observarse en la tabla de zonas de predominio de las especies en el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O las especies predominantes al inicio de los experimentos realizados para una concentración de 100 ppm fueron Cr<sup>3+</sup> y CrOH<sup>2+</sup>, por una variación de pH de 0.4; Mientras que para la concentración de 1000 ppm se encuentra predominantemente como Cr<sup>3+</sup> en un pH promedio de 2.6. Para ambos casos las especies que predominan al final de las pruebas fueron Cr<sup>3+</sup> y CrOH<sup>2+</sup>, ya que los pH se mantuvieron en un intervalo de 3.7 a 5.9.

---

## 4.2 ELECTRODIÁLISIS

El proceso de electrodiálisis se reporta para las dos diferentes concentraciones de Cr (III) y electrolitos utilizados como solución electrodica. Dicho estudio se comenzó con la determinación del valor de corriente límite obteniéndose resultados que se presentan a continuación.

### 4.2.1 Corriente límite

Mediante una curva de polarización, gráficos I vs E el valor de corriente límite fue evaluado acorde al procedimiento descrito en la sección de metodología para cada concentración estudiada, caudal y solución electrodica utilizada.

#### 4.2.1.1 Cromo (III) 100 ppm

En la Figura 4.2a, se muestra que para una concentración de 100 ppm de Cr (III) y solución electrodica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, variando el caudal de 5 a 30 ml/min, se observó que conforme el caudal es aumentado, el valor de la intensidad de corriente obtenida para un valor de potencial dado va en aumento también; ello debido que al aumentar el caudal se ve disminuido el grosor de la doble capa presente en la superficie de las membranas y con ello una mayor facilidad para el paso de iones a través de estas. Sin embargo, dicho incremento es más pronunciado en el intervalo de 5 a 20 ml/min, donde para el mismo valor de energía aplicada € se obtiene una mayor intensidad de corriente y en cambio entre el valor de 20 y 30 ml/min es mínima la diferencia, y dado que el utilizar un mayor caudal implica gasto de energía por bombeo se decidió trabajar con el valor de 20 ml/min. En la Figura 4.2b se muestra el cálculo de corriente límite para el flujo de 20 ml/min, en donde la intersección de las pendientes de tendencia muestran un valor de 14.7 mA (3.66 V), siendo 11.7 el 80% de dicho valor.

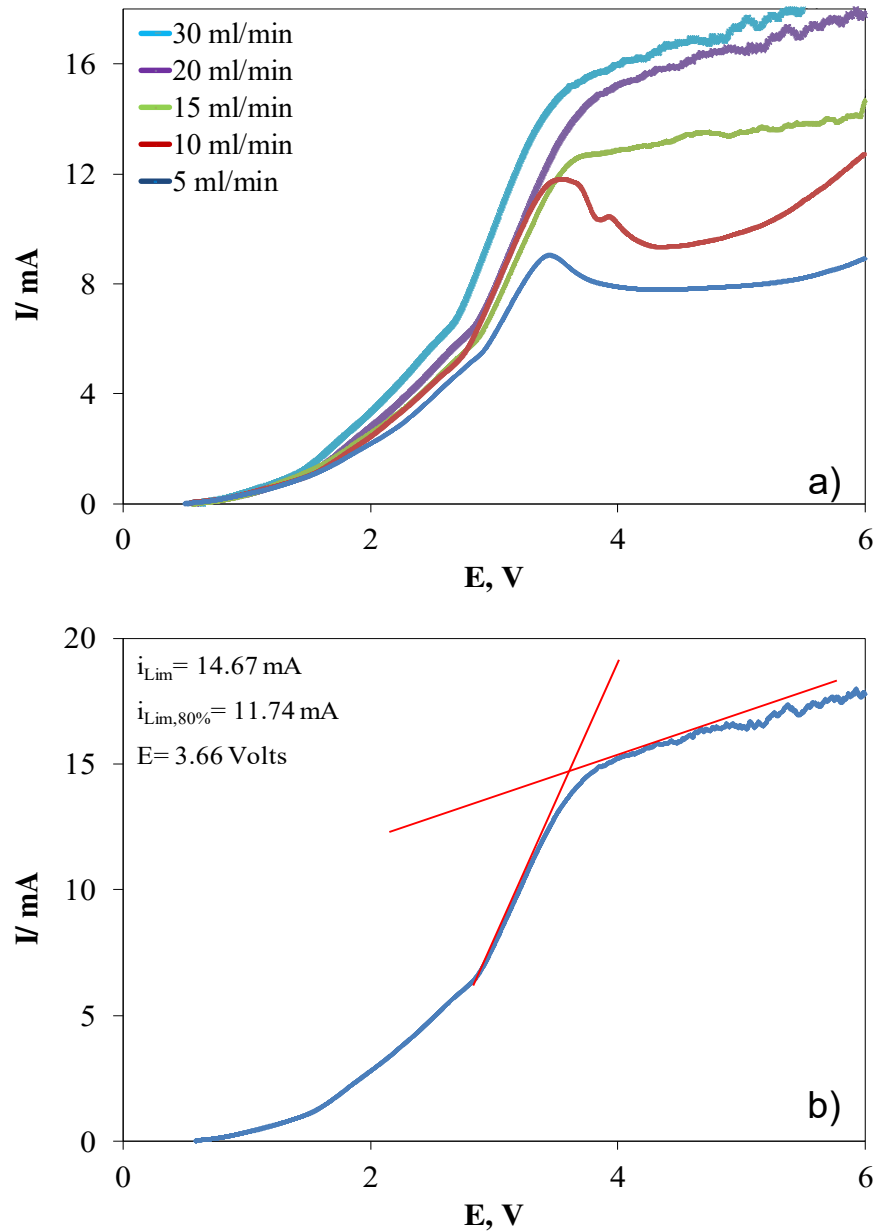


Figura 4.2 Curvas de polarización I vs E, utilizando soluciones 100 ppm Cr (III) a 25°C y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como solución electrodica; a) Variando el caudal b) Determinación de  $i_{Lim}$  a un caudal de 20 ml/min.

El mismo estudio se realizó utilizando como solución electrodica K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, en donde se pudo observar (Figura 4.3a) que el cambio de pendiente, indicio de acercarse al valor de corriente límite sucede a un valor de tensión muy similar al del caso anterior (3.3 V). Por otro lado, puede observarse que la variación de la corriente obtenida es menor a diferencia del experimento anterior (utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), por lo

que se decidió utilizar el mismo caudal que el elegido para el caso anterior (Figura 4.3b). El valor de corriente límite a las condiciones establecidas fue de 9.1 mA siendo el 80% 7.3 mA.

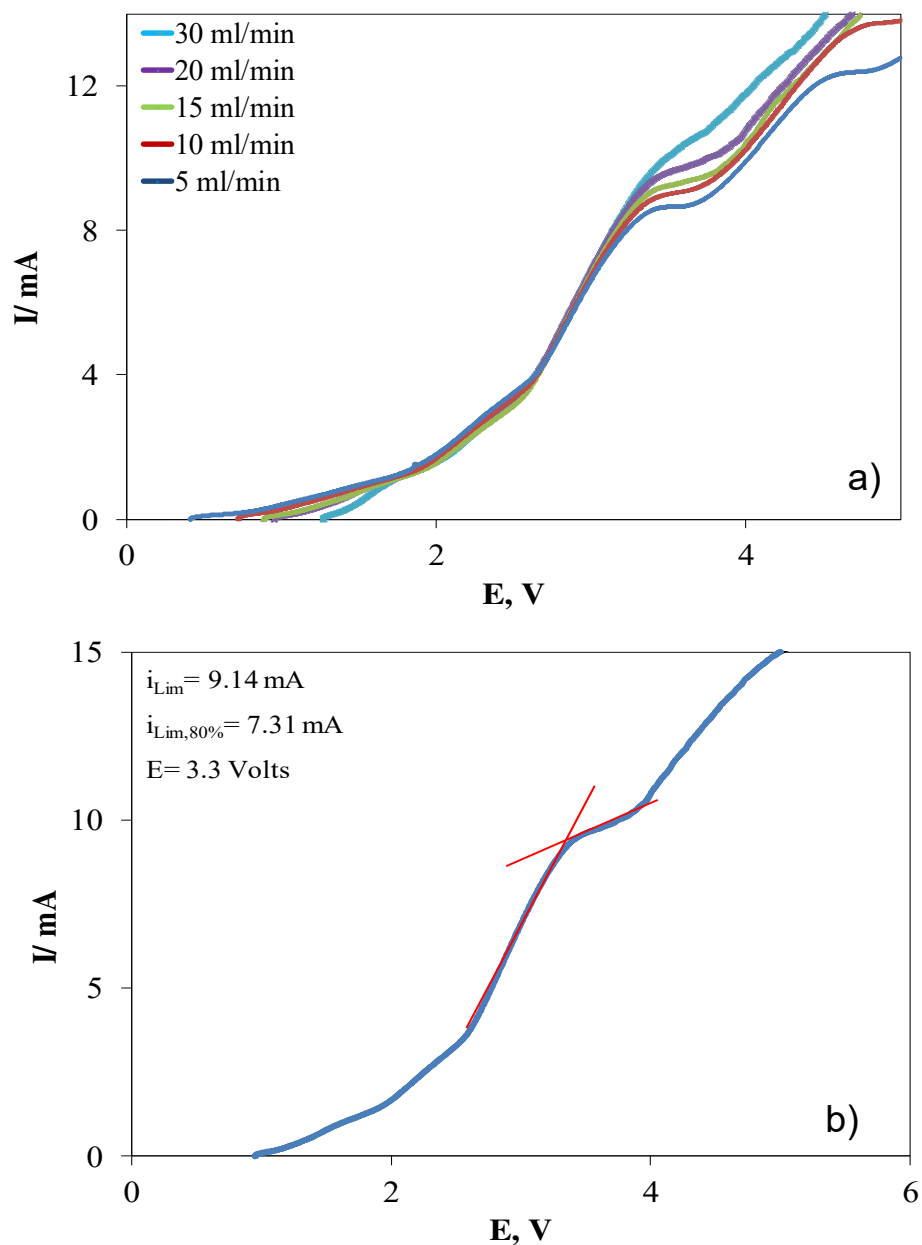


Figura 4.3. Curvas de polarización I vs E, utilizando soluciones 100 ppm Cr (III) a 25°C y  $K_2SO_4$  como solución electrodica; a) Variando el caudal b) Determinación de  $i_{lim}$  a un caudal de 20 ml/min.

---

#### 4.2.1.2 Cromo (III) 1000 ppm

Se determinó el valor de corriente límite para una solución de Cr (III) de 1000 ppm y solución electrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, Figura 4.4a, explorando velocidades de flujo entre 5 a 30 ml/min. Se observa que en los primeros 4 V la respuesta en corriente es la misma, no importando el valor del caudal; sin embargo, puede apreciarse que en los subsecuentes incrementos más allá de 4 V existe un cambio en la pendiente de la curva de acuerdo al caudal aplicado, no así para las velocidades de flujo de 20 y 30 ml/min, donde puede ser observada una tendencia casi igual, hecho por el cual se optó por seguir utilizando el valor de 20 ml/min. En la Figura 4.4b, se muestra el cálculo de corriente límite, el cual fue de 88 mA a 5.35 V siendo el 80% 70.4 mA. Por otro lado, fue determinada la corriente límite de la solución de 1000 ppm utilizando la solución electrolítica de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.1 M a las mismas condiciones de flujo. Como puede observarse en la Figura 4.5a en los primeros 2.5 V la respuesta del sistema es la misma, de tal modo que pasando dicho valor ésta toma diferentes tendencias de acuerdo al flujo. Como puede observarse en dicha figura el cambio de pendiente en los caudales de 5 a 20 ml/min se dan a un valor de potencial similar, mientras que en caso de 30 ml/min implica un mayor gasto de energía pese al aumento corriente límite. En la Figura 4.5 b se determina el valor de corriente límite a un caudal de 20 ml/min, obteniéndose en 52.5 mA.

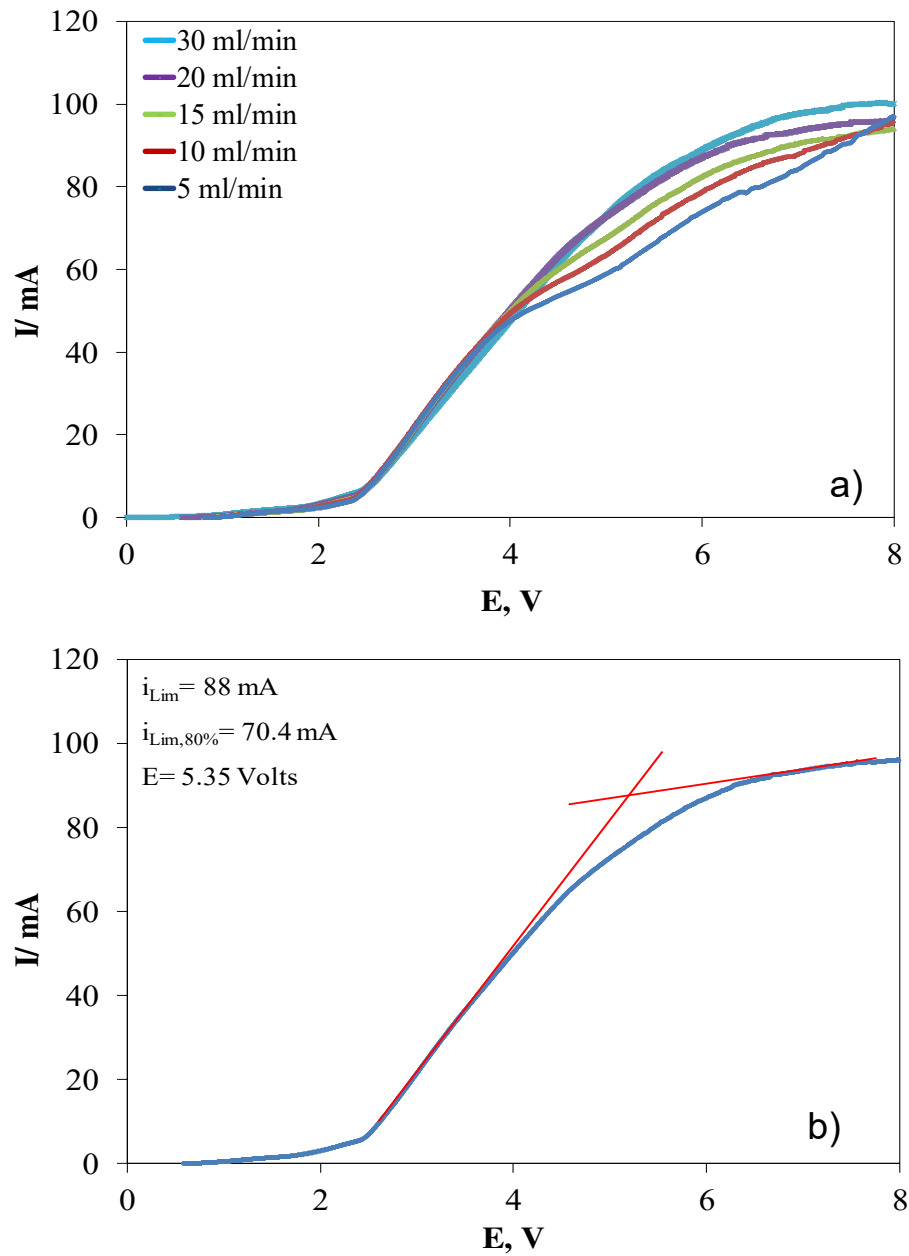


Figura 4.4. Curvas de polarización  $I$  vs  $E$ , utilizando soluciones de 1000 ppm Cr (III),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ ; a) Variando el caudal b) Determinación de  $i_{Lim}$  a un caudal de 20 ml/min.

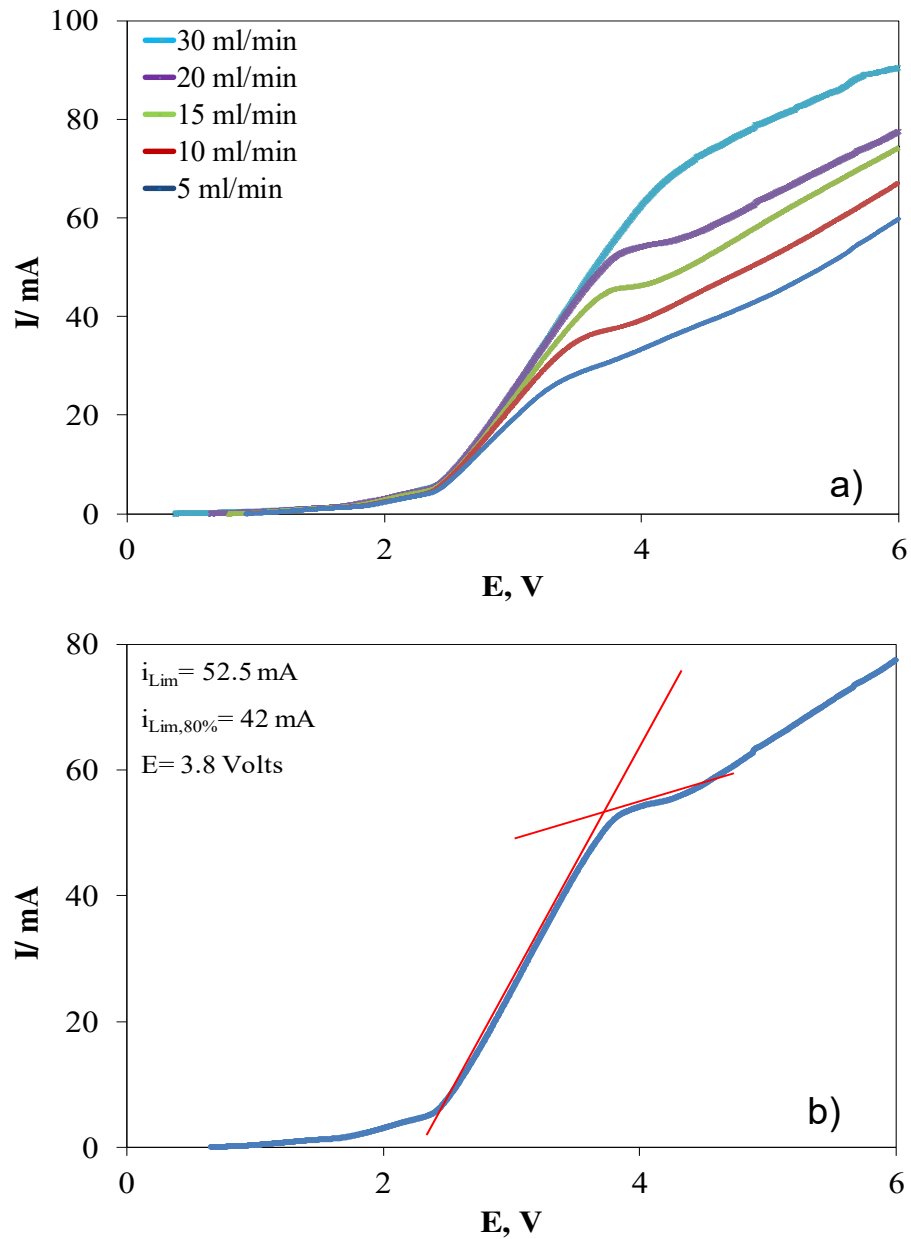


Figura 4.5. Curvas de polarización I vs E, utilizando soluciones de 1000 ppm Cr (III), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C; a) Variando el caudal b) Determinación de  $i_{lim}$  a un caudal de 20 ml/min.

A manera de resumen se muestra en la Tabla 4.4 los resultados de corriente límite obtenidos para ambas concentraciones, soluciones electródicas y caudales, de manera general el incremento en la corriente se obtiene conforme el caudal aumenta y, por otro lado, dichos valores se ven beneficiados por el uso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como solución electródica.



Tabla 4. 4. Corriente límite de acuerdo a la solución electrolítica.

Caudal ml/min	100 ppm				1000 ppm			
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	lim	lim80%	lim	lim80%	lim	lim80%	lim	lim80%
5	8.5	6.8	9.1	7.3	26.9	21.5	46.4	37.1
10	8.9	7.1	11.7	9.4	35.6	28.5	70.2	56.1
15	9.0	7.2	12.7	10.2	45.2	36.2	78.7	62.9
20	9.1	7.3	14.7	11.7	52.5	42.0	88.0	70.4
30	10.0	8.0	14.9	11.9	70.5	56.4	90.7	72.6

## 4.2.2 Estudio de Electrodiálisis

Una vez adquirido el valor de corriente límite se procedió a realizar el proceso de ED al 80% de éste, tratándose 250 ml de solución (la cual a medida que avanzó el proceso sería nuestro compartimento diluido) y por otro lado, 250 ml de concentrado y al igual que la solución electrolítica. Dicha prueba fue llevada a cabo para la solución de cromo de 100 ppm con solución electrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y otra a la misma concentración con solución electrolítica de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; mismo procedimiento se aplicó para tratar la solución de cromo de 1000 ppm.

### 4.2.2.1 Cromo (III) 100 ppm

En la Figura 4.6a se muestra la variación de concentración de Cromo respecto al tiempo, al aplicar 11.74 mA de manera constante durante 11 horas al sistema, el cual lleva las condiciones de caudal elegido para trabajar, 20 ml/min, así como el uso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como solución electrolítica. Como puede observarse, durante 2 h hay una tendencia a la alta para el concentrado, mostrando una concentración acumulada de 160 ppm, representando una ganancia en concentración hasta este punto del 59%, adquiriendo un pH de 3.0 (Figura 4.6b). A dichas condiciones, de acuerdo al Diagrama de zonas de predominio (Figura 4.1) para el sistema Cr (III)-H<sub>2</sub>O a 25°C, se tiene la especie Cr<sup>3+</sup>, mientras que para el diluido la tendencia, como es de esperarse, es a la baja, obteniéndose una concentración, a dicho

---

tiempo, de 70 ppm con un porcentaje de remoción del 30%; en cuanto al pH, este se mantiene en 4.3 mostrando un mayor predominio para la especie  $\text{CrOH}^{2+}$ , mientras que la tendencia a las 7 h en adelante el concentrado se mantiene constante con una concentración de 199 ppm, mientras que para el diluido a las 7 h la solución contaba aun con 43 ppm dando una remoción del 57%, mostrando una baja a partir de este tiempo y para un tiempo de 11 h el proceso alcanzó una concentración de 4.4 ppm, representando una remoción del 95.6% de remoción. En cuanto al pH final para el concentrado se obtuvo un valor de 2.2 mientras que para el diluido un valor de 5.2 manteniendo las especies antes mencionadas; uno de las posibles incrementos de pH en el concentrado se debe a que conforme la concentración aumente el pH tiende a incrementar tal es el caso de la solución de 1000 ppm. El proceso requirió un voltaje de 6.60 V respecto a la lectura inicial de 3.5 V.

En la Figura 4.7a, a partir de las primeras 2 h en concentrado se observa una concentración de 171 ppm y diluido 55 ppm con un porcentaje de remoción del 75% mostrando una tendencia de la recta a la baja en ambos casos, en el caso del pH este muestra un incremento considerable a las 4 h manteniendo nuevamente su tendencia a partir de las 8 h donde la pendiente de la recta se ve reflejando una linealidad hasta las 12 h, mientras que en un lapso de 5 h la tendencia muestra un en un punto un decline para el concentrado teniendo una concentración de 176 ppm teniendo una remoción del 81%, para la disolución del concentrado se obtuvo que para los primeros 4 V la tendencia de la curva va en incremento, pero conforme transcurre el tiempo tiende a tener una tendencia menor, mientras que para el diluido la tendencia permanece casi lineal. De acuerdo a la concentración final del diluido se logró una remoción del 93.1% dejando una concentración de 7.0 ppm, teniendo un voltaje inicial de 3.8 contra un 11.70. Para la Figura 4.7b se tiene ilustrado el comportamiento de pH de acuerdo al tiempo, teniendo para el concentrado un pH inicial de 3.52 vs 2.25 final, para el diluido se tiene 3.52 para un pH final de 5.89.

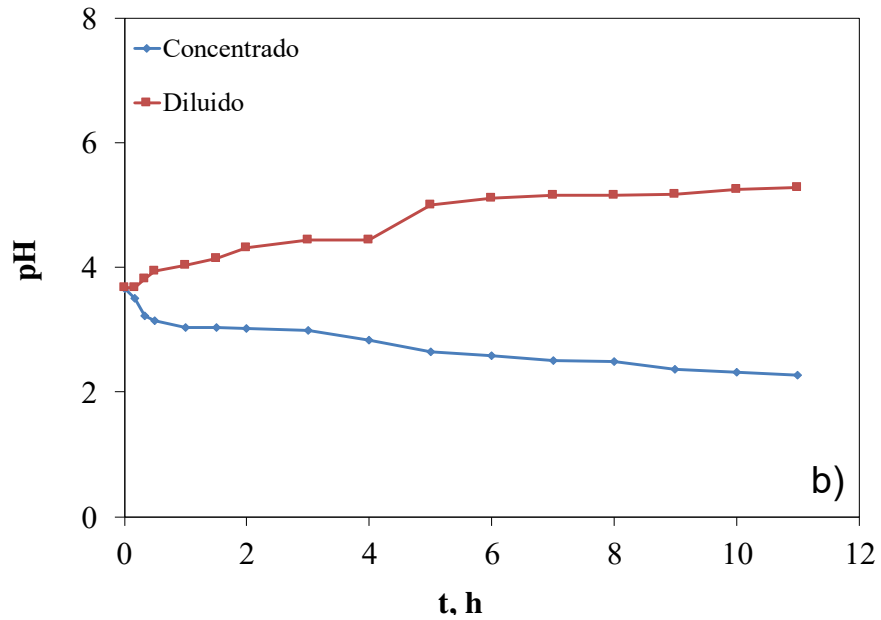
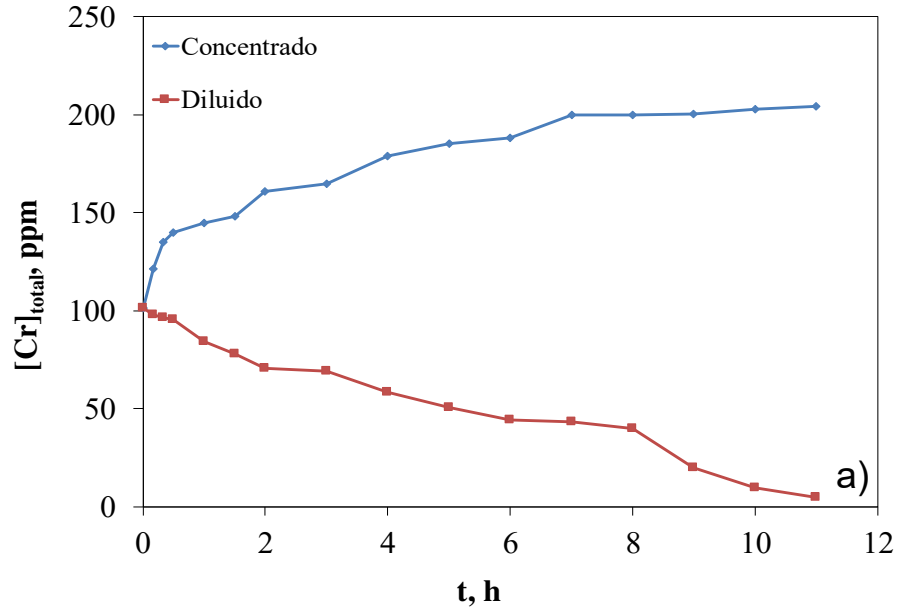


Figura 4.6 Electrodiálisis  $i_{lim}$ , 11.74 mA,  $Na_2SO_4$ , 100 ppm Cr (III) 25°C, a) [Cr] vs t, b) pH vs t.

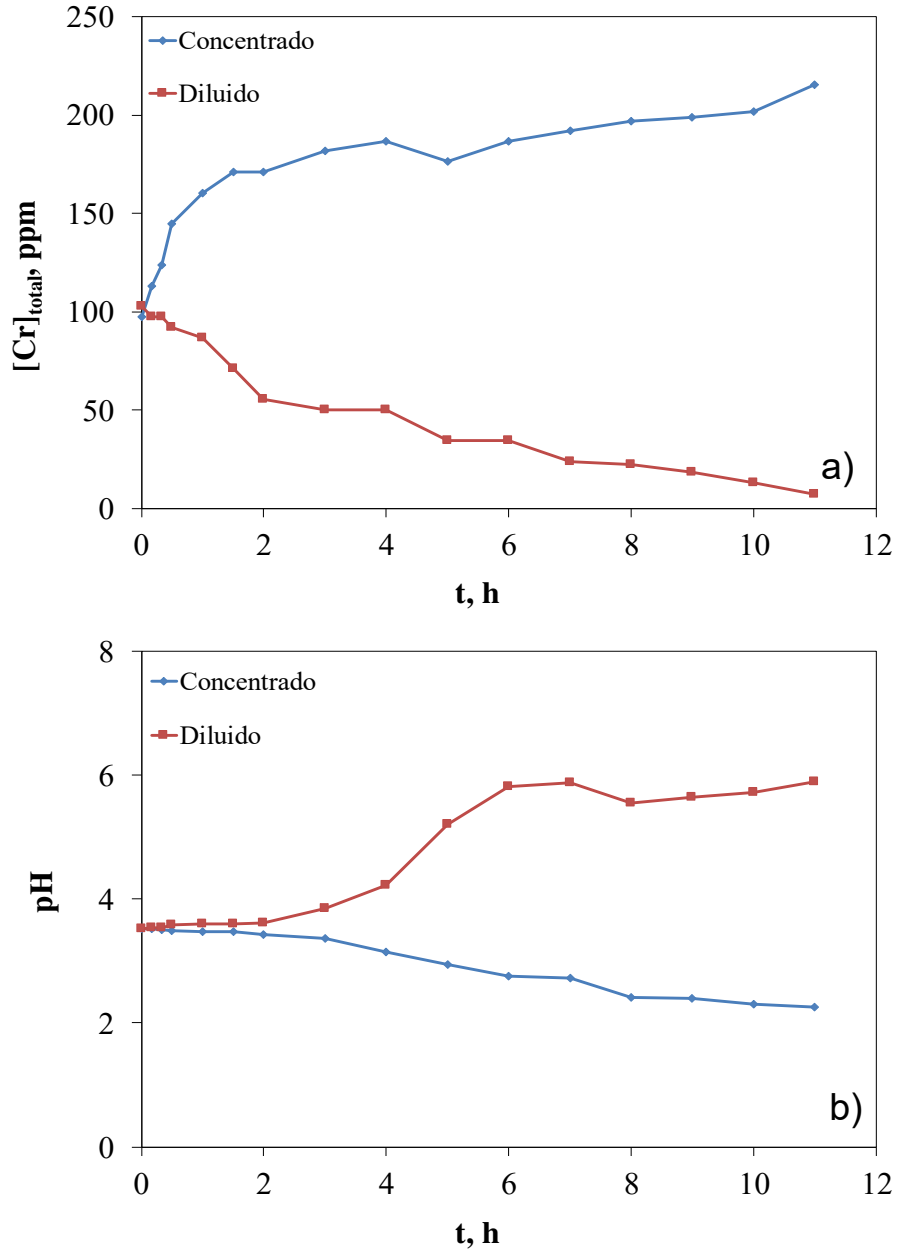


Figura 4.7 Electrodiálisis  $I_{lim}$ , 7.31 mA, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 ppm Cr (III) 25°C, a)  $[Cr]$  vs t, b) pH vs t.

#### 4.2.2.2 Cromo (III) 1000 ppm

El comportamiento durante la ED para una disolución de 1000 ppm utilizando solución electrolítica de Sulfato de Sodio, se encuentra en la Figura 4.8a, mostrando una tendencia definida en las primeras 2 horas en cuanto a variación de concentración de cromo para concentrado y diluido, sin embargo a partir de este tiempo cambia la pendiente para mantenerse constante por las próximas 9 horas.

Tras 11 h de tratamiento se obtuvo una remoción del 93.5% dejando 59 ppm de concentración para el diluido, registrándose un voltaje inicial de 3.0 V y terminando en 9.9 V. En cuanto a los cambios en el pH de la solución, figura 4.8b, al inicio del proceso se registra un pH de 2.45 y termina en el concentrado con 1.60 y 3.72 para el diluido.

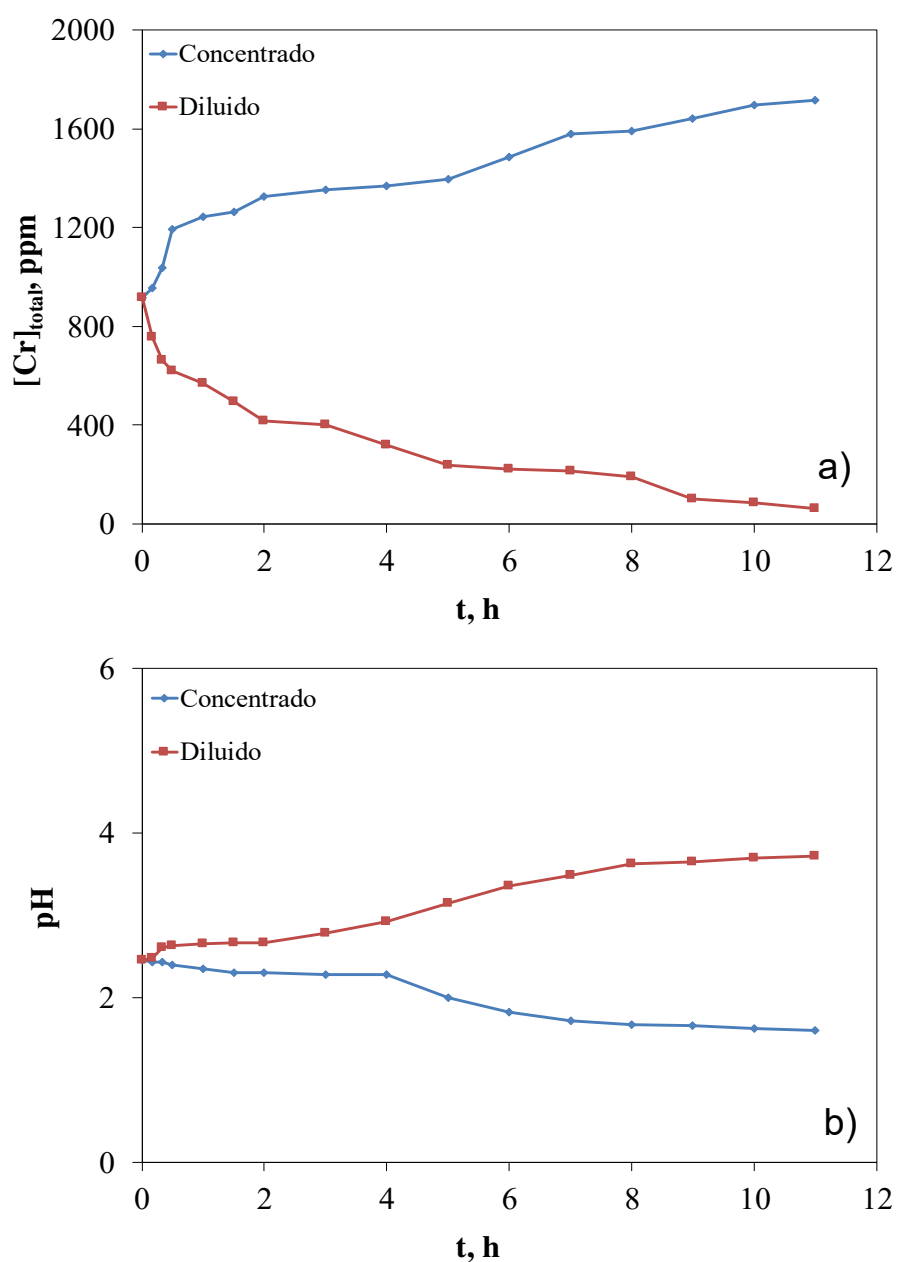


Figura 4.8 Electrodiálisis  $I_{lim}$ , 70.4 mA,  $Na_2SO_4$ , 1000 ppm Cr (III) 25°C, a)  $[Cr]$  vs t, b) pH vs t.

La ED realizada con solución electrolítica de Sulfato de Potasio, se muestra en la Figura 4.9a, donde el comportamiento es casi similar al del caso anterior, a diferencia de que inicialmente se obtuvo 3.5 V mientras que al final del proceso fue un valor de 11.8 V. La remoción alcanzada fue del 90.7% dejando la concentración de la solución en 91.6 ppm. El pH en la Figura 4.9b muestra un valor inicial de 2.63 dejando un pH final de 1.66 para el concentrado y 4.29 para el diluido. Ello se debe a la baja de concentración y la tendencia a prevalecer el pH por el aporte acuoso.

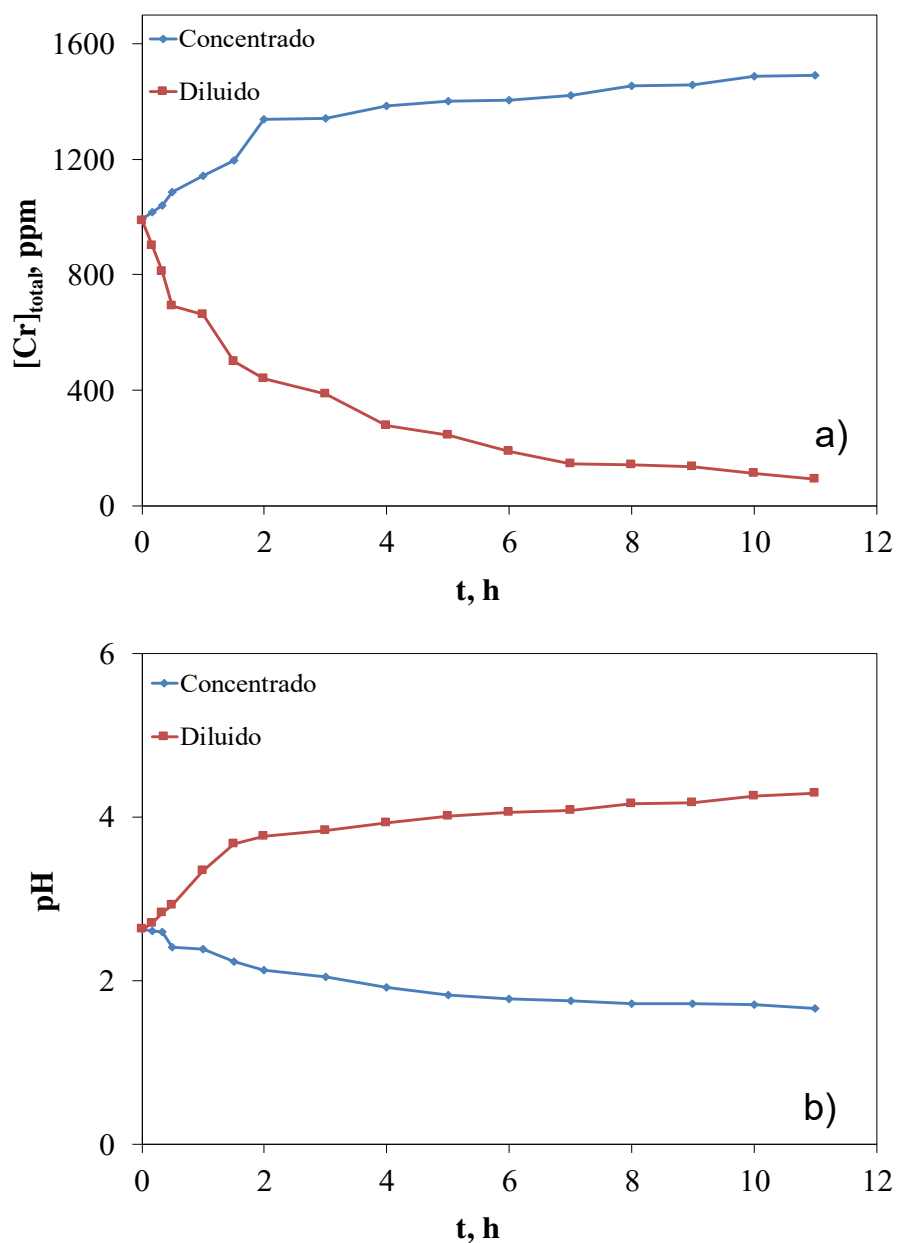


Figura 4.9. Electrodiálisis  $I_{lim}$ , 42 mA,  $K_2SO_4$ , 1000 ppm Cr (III) 25°C, a)  $[Cr]$  vs t, b) pH vs t.

Los resultados del proceso de Electrodiálisis se resumen en la Tabla 4.5, la cual muestra los resultados obtenidos al realizar la experimentación para ambas concentraciones iniciales 100 y 1000 ppm, así como el efecto de las soluciones electródicas utilizadas.

Tabla 4.5 Resultados del proceso de Electrodiálisis

[Cr] <sub>o</sub> ppm	Electrolito Soporte (0.1 M)	I lim (mA)	E		[Cr] <sub>F</sub> ppm		pH		Remoción de Cr (III) (%)	Consumo de Energía kWh/m <sup>3</sup>
			E <sub>o</sub>	E <sub>F</sub>	C	D	C	D		
100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.7	3.5	6.6	204.4	<b>4.4</b>	2.3	5.3	95.6	3.1
100	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.3	3.0	11.7	215.2	<b>7.0</b>	2.3	5.9	93.1	3.6
1000	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70.4	3.0	8.9	1713.9	<b>59.0</b>	1.6	3.7	93.5	6.3
1000	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42.0	3.5	11.8	1491.6	<b>91.6</b>	1.7	4.3	90.7	9.7

Como lo reflejan los resultados, el porcentaje de remoción alcanzado durante 11 horas continuas fue mayor al 90%, para concentración de 100 ppm inicial se obtienen concentraciones finales menores a 10 ppm y se nota el beneficio en cuanto a concentraciones finales en el diluido, así como menor consumo energético al utilizar como solución electródica al Sulfato de Sodio, reflejado desde que se determina el valor de corriente límite, indicando una mayor velocidad del proceso bajo dichas condiciones.

### 4.3 INTERCAMBIO IÓNICO

Los resultados obtenidos en el intercambio iónico con resina catiónica Dowex 50wx8 fueron muy alentadores, los resultados se reportan en el orden que estos fueron obtenidos.

#### 4.3.1 Dosificación de resina

La prueba de Dosificación de masa de resina se presenta en la Figura 4.10a, donde puede ser observado que con el uso de 0.3 g de resina catiónica la concentración

cae drásticamente en la solución, y a partir de esa masa la concentración de cromo de la solución varía desde 8.26 hasta 4 ppm. Es así que debido al cambio de pendiente observado a partir del uso de 0.5 g de resina utilizada, se eligió la masa de 0.75 g para continuar las pruebas de nuestro sistema de 95 mL de solución de 100 ppm de cromo trivalente. Por otro lado, en cuanto el pH, Figura 4.10b, éste

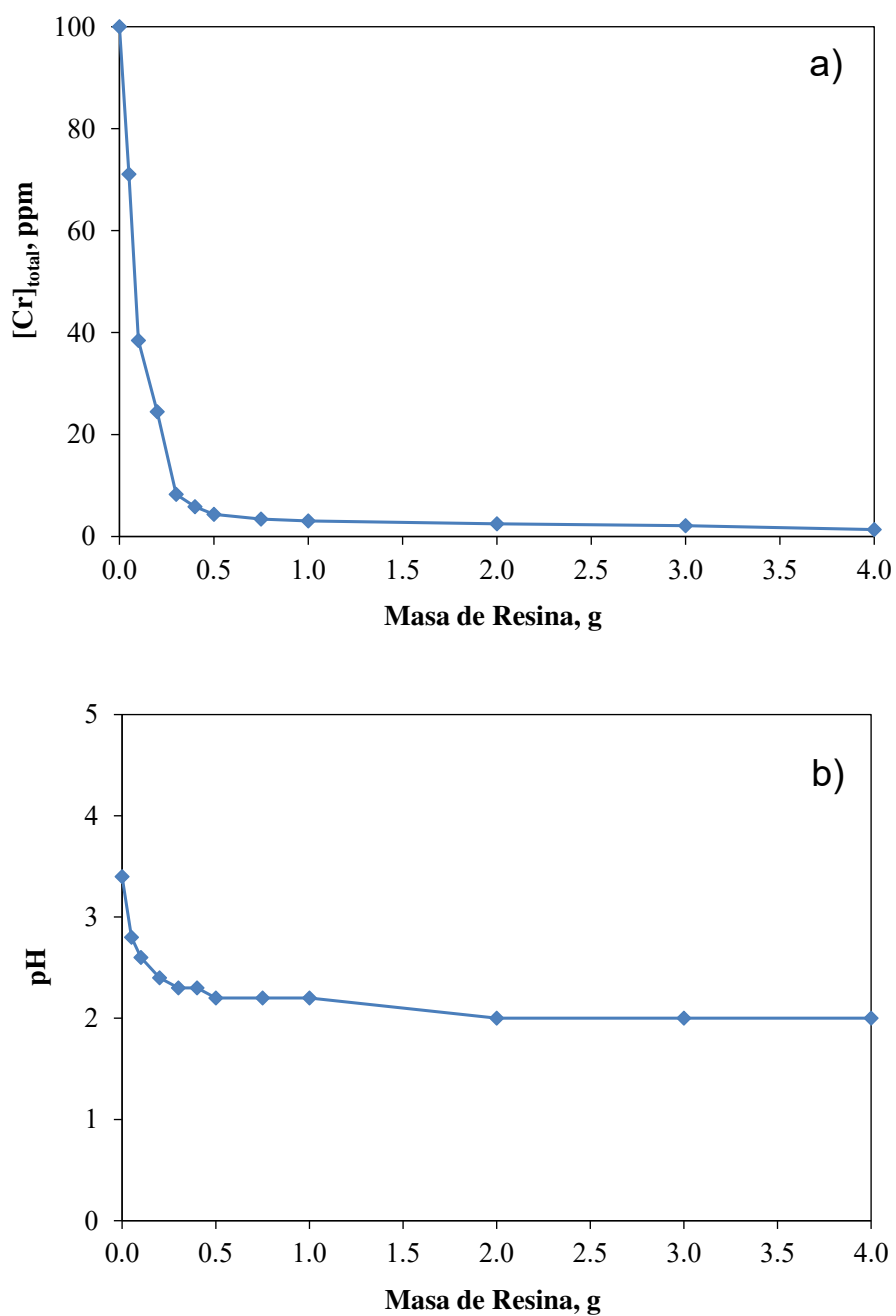


Figura 4.10 a)  $[Cr]$  vs Masa de resina; b) pH vs Masa de resina utilizada



---

varió desde 3.4 a 2.0, y corroborando la tendencia observada en el gráfico referente a la variación de concentración, es a partir del uso de 0.5 g de resina que cambia la pendiente. Es importante hacer notar que el pH baja como producto del intercambio de iones  $\text{Cr}^{3+}$  por  $\text{H}^+$ , forma en que se acondicionó la resina; por otro lado, este pH logra mantener el cromo de la solución en la misma especie  $\text{Cr}^{3+}$ .

### 4.3.2 Isotermas de adsorción y cinética de intercambio

Los resultados anteriores fueron tratados para analizar el ajuste de isotermas de adsorción tipo Langmuir y Freundlich. El primer gráfico construido fue  $q_e$  vs  $C_e$ , es decir diferentes puntos de equilibrio, graficando las concentraciones del cromo trivalente en la resina, respecto a las concentraciones de éste en la solución, Figura 4.11.

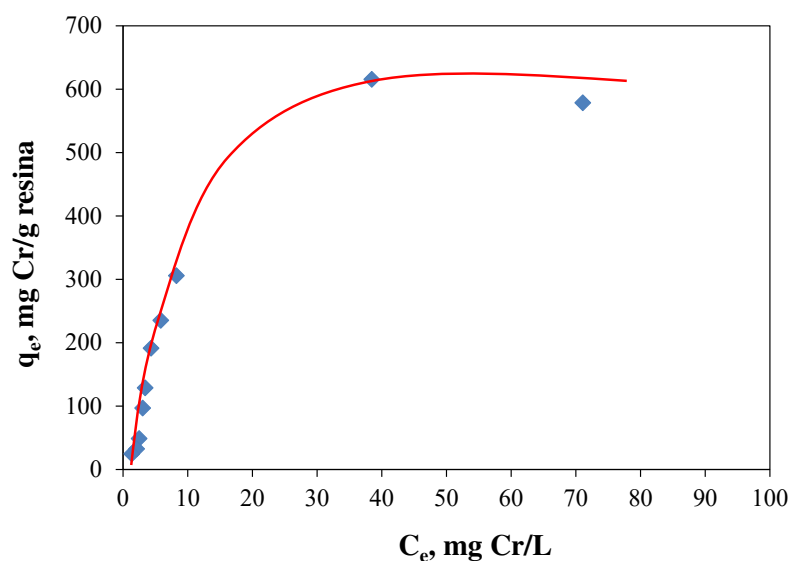


Figura 4.11 [Cr] en la fase resina,  $q_e$ , vs [Cr (III)] en la fase solución,  $C_e$

Como puede observarse, a medida que la concentración en la fase solución adquiere un mayor valor, la concentración en la fase sólida también aumenta, sin embargo cuando la concentración en la fase solución sobrepasa las 40 ppm, la concentración en la fase resina mantiene un valor aproximadamente constante:

---

entre 615 y 580 mg Cr(III)/g resina. La forma de la isoterma indica un Tipo I, es decir monomolecular. El valor donde llega a estabilizarse la concentración en la fase sólida indica que hay una alta afinidad entre el Cr (III) y la resina de intercambio iónico, lo cual se obtendrá mediante el ajuste de la isoterma de Langmuir.

Al realizar el ajuste a la isoterma de Langmuir, para su forma linearizada resulta la ecuación  $1/q_e = 1/(q_{m\acute{a}x}KC_e) + 1/q_{m\acute{a}x}$ , se obtuvo el gráfico 4.12a, que mediante la ecuación  $y = 0.0159x + 0.0015$ , con una  $R^2$  de 0.9647, obteniéndose un valor de  $q_{m\acute{a}x} = 667 \text{ mg Cr (III) g}^{-1}_{\text{resina}}$ . Lo que indica una alta capacidad por parte de la resina para remover Cr (III).

Por otro lado, para los mismos experimentos de intercambio iónico se trataron dichos datos para ajuste de la isoterma de Freundlich de la forma  $\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$ , para lo cual se obtuvo un ajuste de  $R^2$  de 0.92. El ajuste indica una intensidad de adsorción  $n > 1$ , 2.48, lo que indica que la interacción es tipo física. Sin embargo, el ajuste al modelo de Langmuir fue más alto.

La velocidad de intercambio iónico fue analizada para evaluar en qué tiempo sucedía éste. Como se muestra en la Figura 4.13, la mayor remoción del cromo de la solución se alcanza en los primeros 10 minutos, llegando hasta 12 ppm, desde ese tiempo la velocidad de remoción decae, sin embargo continua bajando la concentración hasta 5 ppm en la primera hora y 1 ppm a las 3 horas. Finalmente, el experimento se exploró hasta las 5 horas, donde se adquiere en la solución una concentración 0.5 ppm.

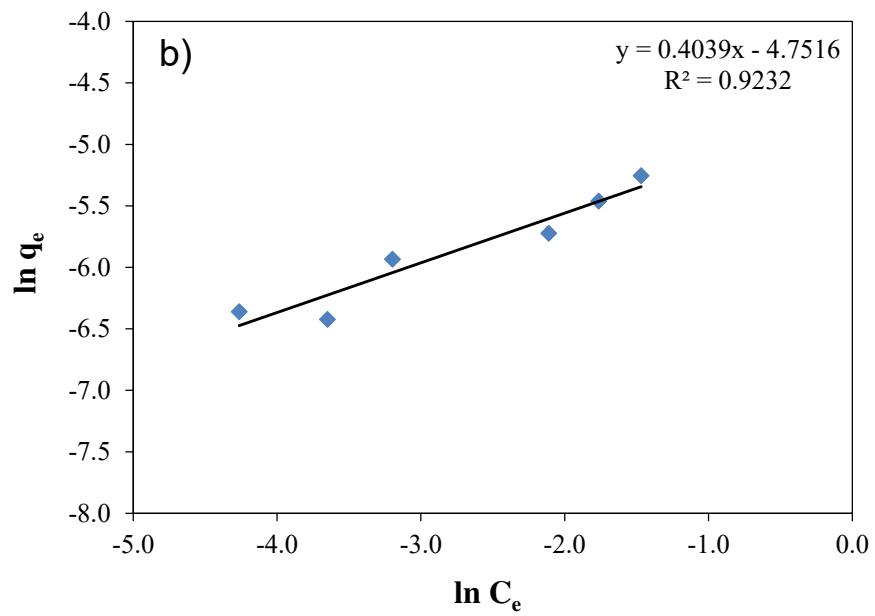
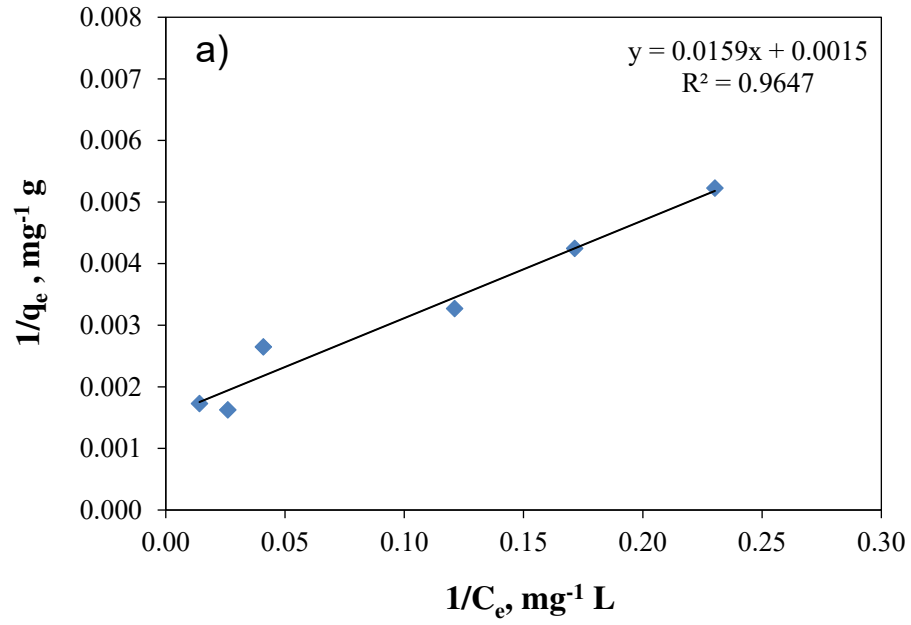


Figura 4.12 a) Ajuste lineal para la isoterma de Langmuir, b) Ajuste lineal para la isoterma de Freundlich durante la adsorción de Cr (III).

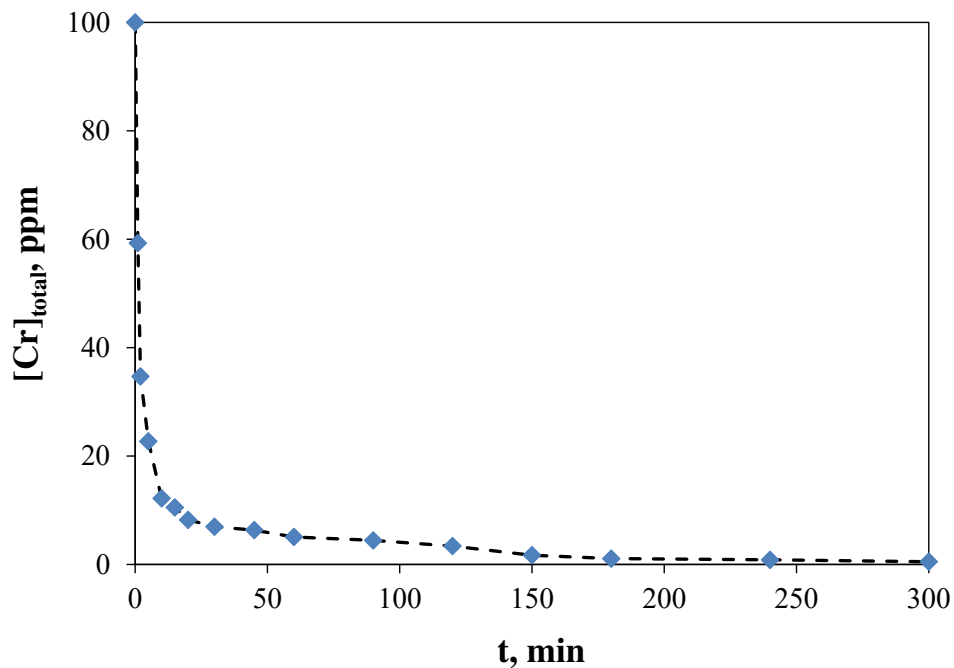


Figura 4.13 Cinética de intercambio iónico, [Cr (III)] vs tiempo

Lo anterior muestra cuán buen intercambiador resulta el material de intercambio iónico, y las bajas concentraciones que podrían llegar a tenerse con este sistema, ya que como se analizó con las isotermas, la capacidad del intercambiador es sumamente alta, pues es casi 10 veces lo que otros intercambiadores convencionales pueden ofrecer. Sin embargo, al realizar la prueba de desorción, Figura 4.14, en la cual se saturó completamente la resina y después se quiso realizar la desorción, nos encontramos con que la cantidad que regresa a la fase solución es demasiado baja, pues de 500 mg de Cr (III) adsorbidos en la resina (0.75 g saturados) apenas si logran recuperar en la fase acuosa 1.4 mg (14 ppm en una muestra de 100 mL de HCl) en un lapso de 14 horas.

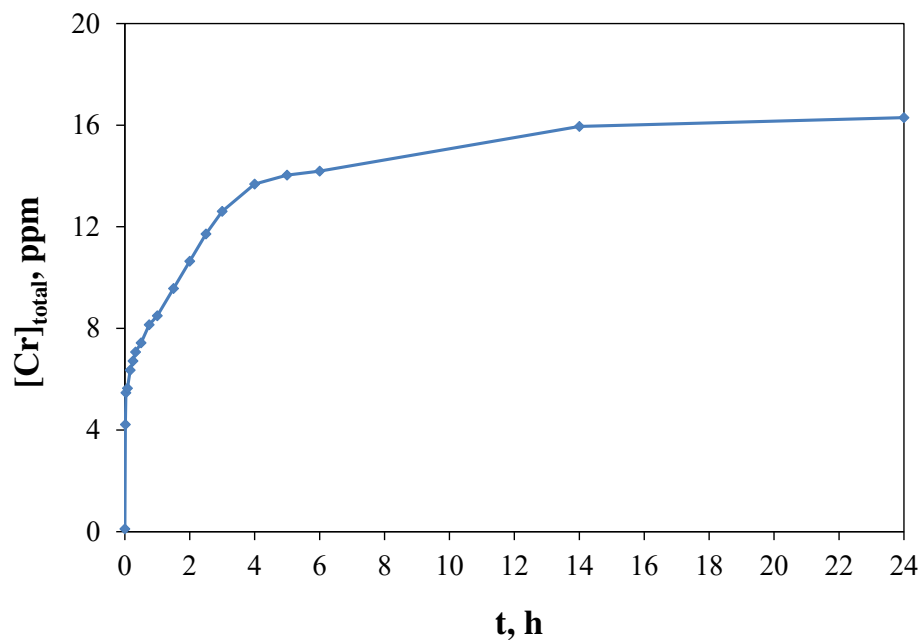


Figura 4.14 Cinética de intercambio iónico invertido, [Cr (III)] vs tiempo.

Lo anterior, refleja un intercambio no favorecido hacia la regeneración, lo cual resulta un problema al momento de pensar en escalar un sistema que se encuentre operando mediante el intercambio iónico, pues la etapa de regeneración sería sumamente ineficiente. Debido a lo anterior se realizaron pruebas con el sistema híbrido de intercambio iónico-electrodialisis: ELECTRODEIONIZACIÓN.

### 4.3.3 Electrodeionización

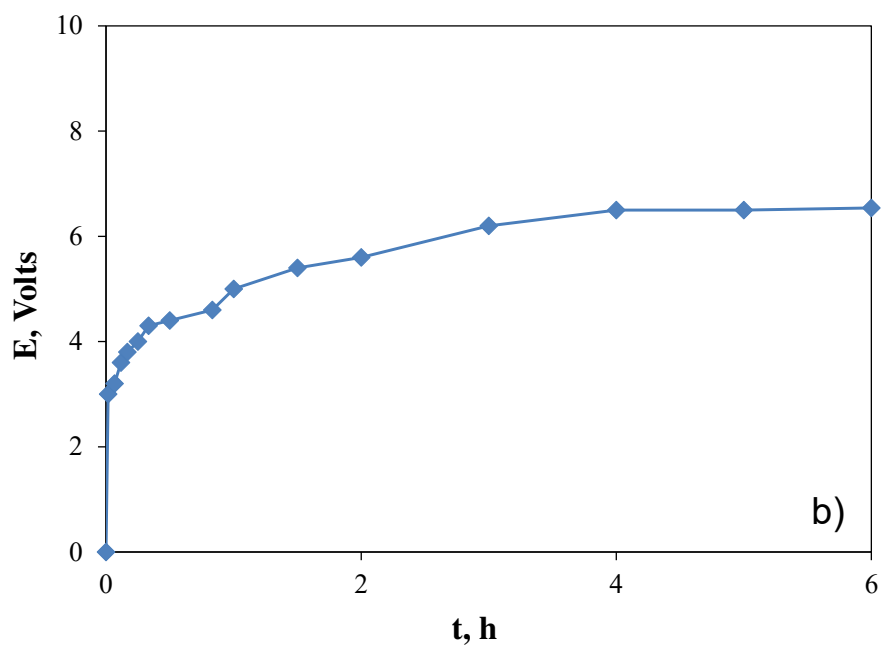
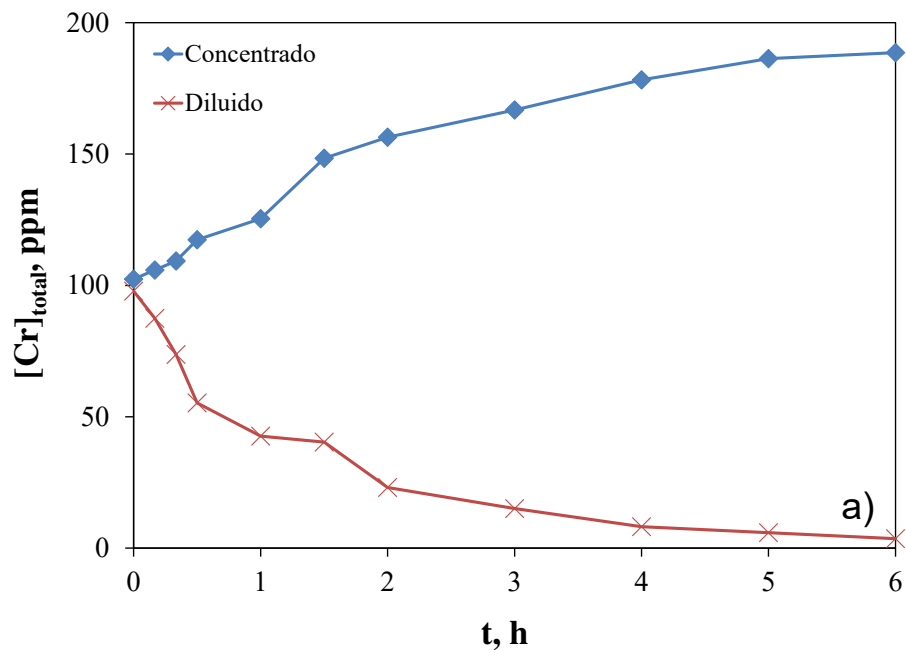
El sistema utilizado para Electrodeionización fue el mismo utilizado en Electrodialisis, la única variante es el uso de resina de intercambio iónico en el compartimento diluido, para permitir una ruta de movimiento por parte del catión. De antemano se prevé que la velocidad del proceso estará limitada por el movimiento del anión en el compartimento diluido, pues la resina utilizada es solo aniónica.

---

#### 4.3.3.1 Electrodeionización 100 ppm Cr (III)

Las primeras pruebas fueron corridas con la solución de  $K_2SO_4$ . Sus resultados se muestran en la Figura 4.15, donde puede ser observado que de manera simétrica concentrado y diluido toman su curso a concentrarse y diluirse respectivamente en cuanto a concentración de Cr (III), 4.15a, por otro lado el gasto de energía se ve incrementado, 4.15b, como es de esperarse de manera más rápida durante la primera hora, para después verse casi estabilizado en 6 V. En cuanto al pH, 4.15c, en ambos compartimentos se mantiene por debajo de 4, lo cual garantiza el tener especie soluble; los cambios más pronunciados en el pH pueden notarse en el concentrado en la primera media hora, ya que comienzan a liberarse  $H^+$  al ser intercambiados por las especies de Cr (III), para después mantenerse constante.

En la Figura 4.15a puede observarse que los cambios más significativos ocurren dentro de la primera media hora de operación, bajando hasta una concentración de 55 ppm, lo que representa alrededor del 50% de remoción del Cromo. Hay que mencionar, que parece ser más lento que en el intercambio iónico, pero en estos casos se partió de una resina saturada, además de estar en sistema tipo batch, lo que ocasiona que los cambios en la concentración sean menos pronunciados, pues una vez que la solución pasa por la celda, ésta baja su concentración, pero se mezcla con la que queda en el reservorio (la cual se encuentra a mayor concentración, inicialmente 100 ppm). Después de la primera media hora de operación, la velocidad de remoción de cromo cambia, lo cual puede notarse en el cambio de pendiente presentado de 0.5 a 2 horas, llegando así hasta una concentración de 23 ppm y finalmente presentando otro cambio de pendiente para finalmente, al cabo de 6 horas llegar a una concentración de 3.6 ppm, lo cual representa una remoción de 96.4%, con un consumo de 1.3 kWh.



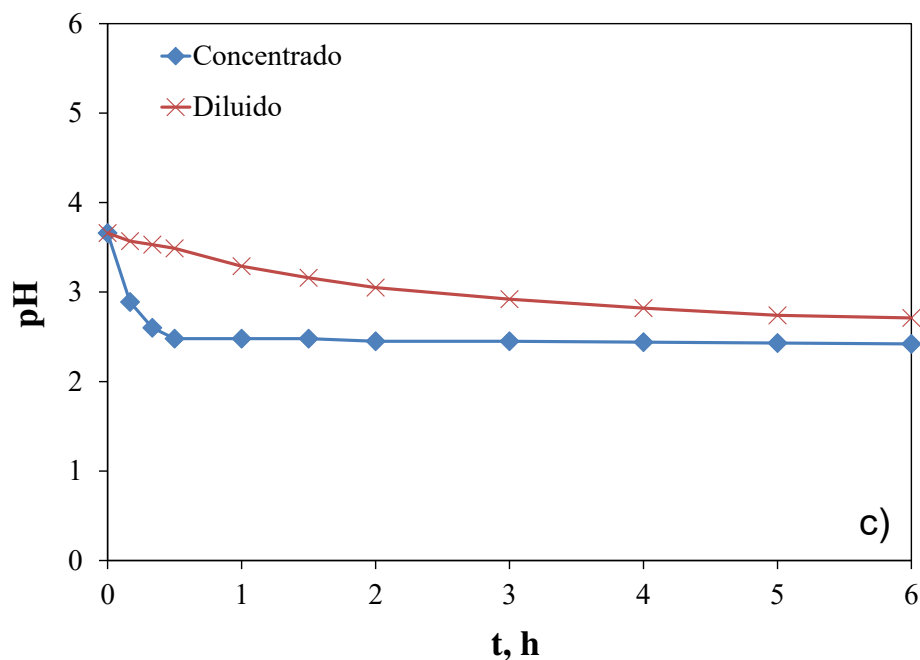
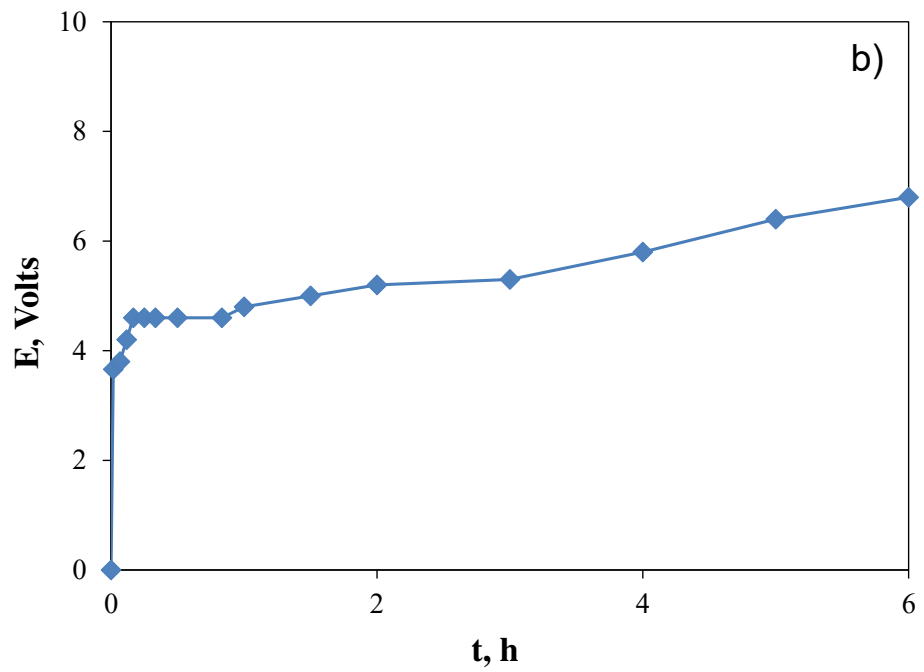
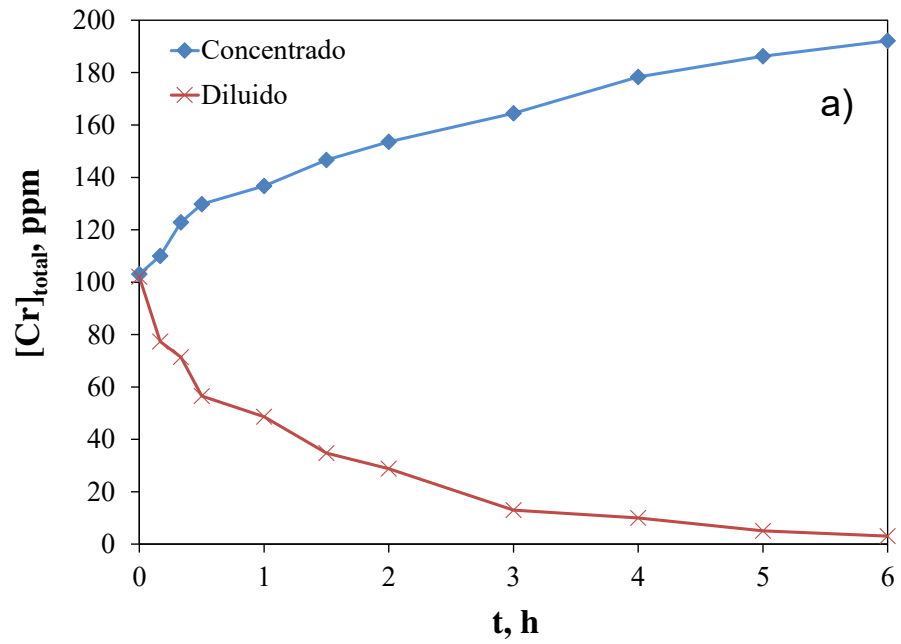


Figura 4.15. a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo, durante el proceso de EDI con solución de 100 ppm de Cr (III) utilizando  $K_2SO_4$  como solución electrolítica.

A continuación, se llevó a cabo el proceso de EDI a las mismas condiciones utilizando una solución electrolítica de  $Na_2SO_4$ , los resultados se muestran en la Figura 4.16. Donde como puede ser observado en 4.16a los cambios en la concentración de diluido y concentrado se presentan de manera muy simétrica desde el inicio del proceso, con fundamentalmente 3 cambios de pendiente, ya que como puede notarse, durante la primera media hora se nota una velocidad de remoción constante, llegando a una concentración de 56 ppm, de igual manera con la EDI que utilizó sulfato de potasio como solución electrolítica (Figura 4.15). Después de dicho tiempo, la pendiente cambia, dado un decrecimiento en la velocidad de remoción, ello se mantiene hasta las 3 horas, alcanzando una concentración en el diluido de 13 ppm, lo que representa una remoción del 87%, y finalmente el tercer cambio de pendiente en donde al alcanzar las 6 horas de operación se alcanza una concentración final del diluido de 3 ppm, significando una remoción del 97% de Cr (III) en el diluido.





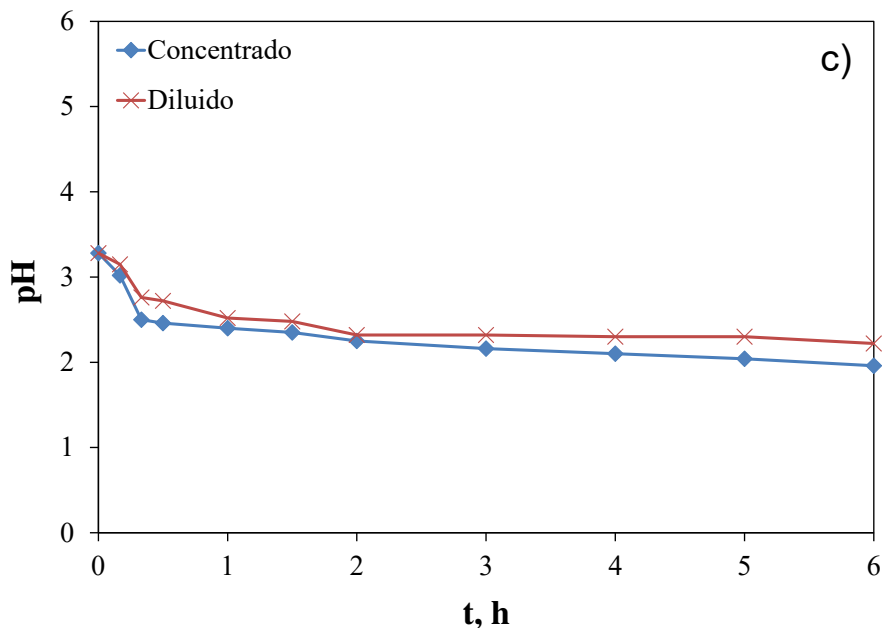


Figura 4.16. a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo, durante el proceso de EDI con solución de 100 ppm de Cr (III) utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como solución electrolítica.

Estos resultados nos indicarían que aparentemente el uso de solución electrolítica no tiene relevancia en el proceso, sin embargo, en este caso el consumo total fue de 1.9 kWh, aproximadamente 50% más energía respecto al proceso previo, donde de acuerdo con la Figura 4.16b, la mayor eficiencia de energía se encontraría durante las primeras 2 horas.

En cuanto al pH, éste se estabiliza desde los primeros 20 minutos y no se ve modificado durante el tiempo del proceso a partir de dicho punto, cuyos valores implican especies solubles.

#### 4.3.3.2 Electrodeionización 1000 ppm Cr (III)

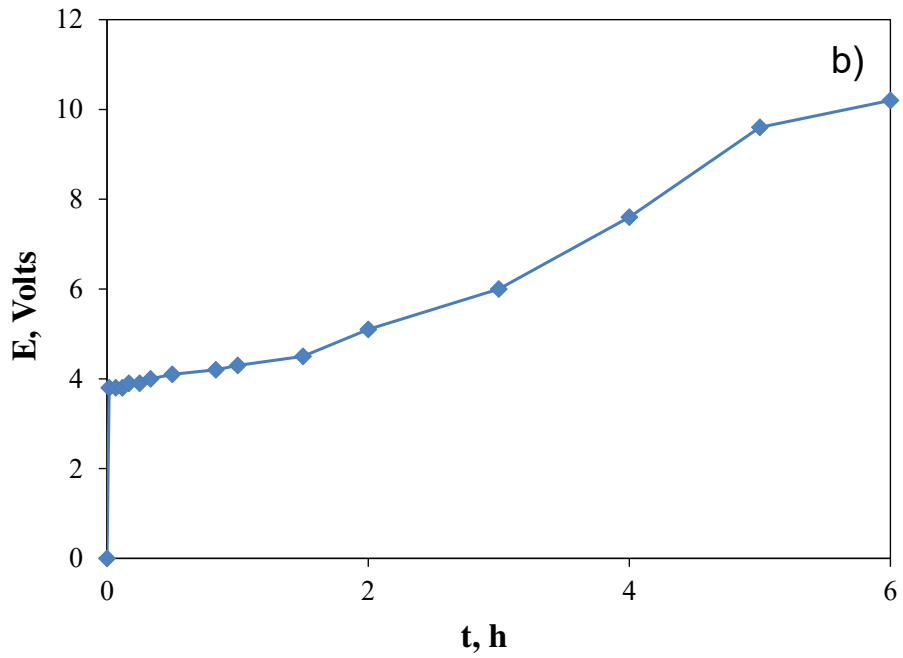
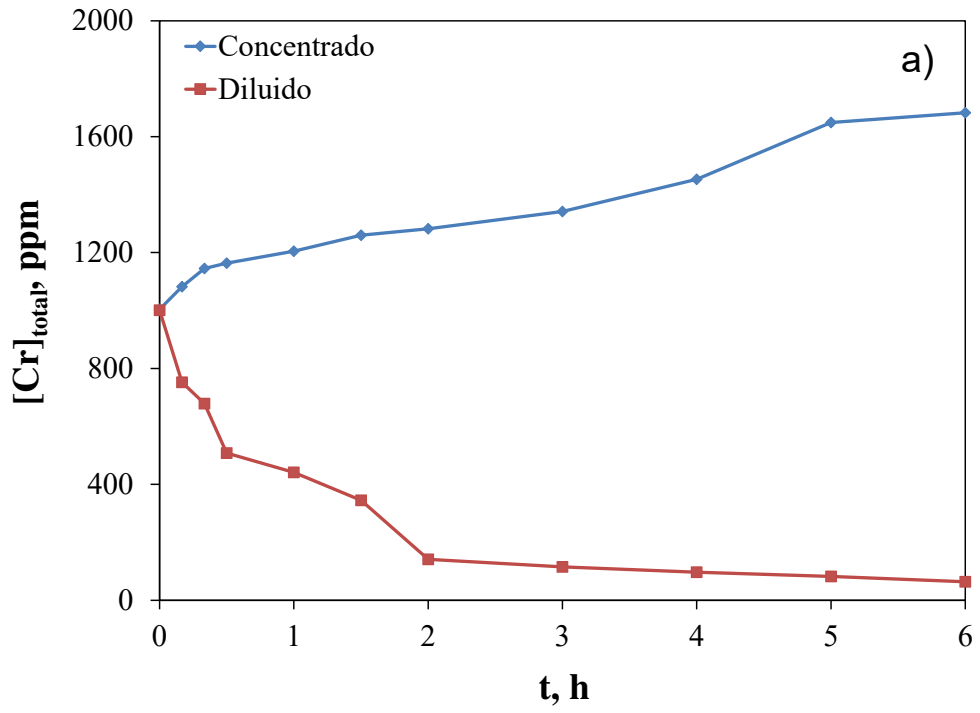
El proceso de Electrodeionización se evaluó a una concentración de 1000 ppm, para comparar la remoción que llegaría a alcanzarse al aumentar 10 veces la misma,

---

respecto a los experimentos anteriores. El proceso se evaluó de igual manera con soluciones electrónicas de  $K_2SO_4$  y  $Na_2SO_4$ .

Como puede apreciarse en la Figura 4.17a, durante la EDI a 1000 ppm utilizando como solución electrónica  $K_2SO_4$ , la velocidad de remoción de cromo en el compartimento diluido es mayor en comparación con la velocidad de incremento de concentración en el concentrado; esta tendencia en el canal diluido se prolonga por las primeras 2 horas, para después tener un decaimiento en el cual se cambia de una concentración de 141 a 61 ppm, lo que representa una remoción del 93.9% con un gasto de energía de  $6.4 \text{ kWh/m}^3$ . Como se observa en la Figura 4.17b, durante las primeras 2 horas, donde se centra la mayor remoción del cromo, la diferencia de potencial aplicado o tensión es de alrededor de 4 V, sin embargo después de este tiempo el gasto de energía aumenta drásticamente, ello relacionado con baja conductividad en el canal de diluido por parte de la solución, pudiéndose ver que la mayor eficiencia de separación del cromo se encuentra en las primeras 2 horas, pues existe una remoción del 86% con un gasto energético de  $1.8 \text{ kWh/m}^3$ , lo que representa el mismo gasto de energía al realizar el proceso partiendo de 100 ppm, ver Tabla 4.6.

Por otro lado, comparando con los resultados expuestos en la tabla 4.5, la utilización de EDI resulta más económica que ED ya que el tiempo de tratamiento es menor y un gasto energético cerca del 30% más bajo.



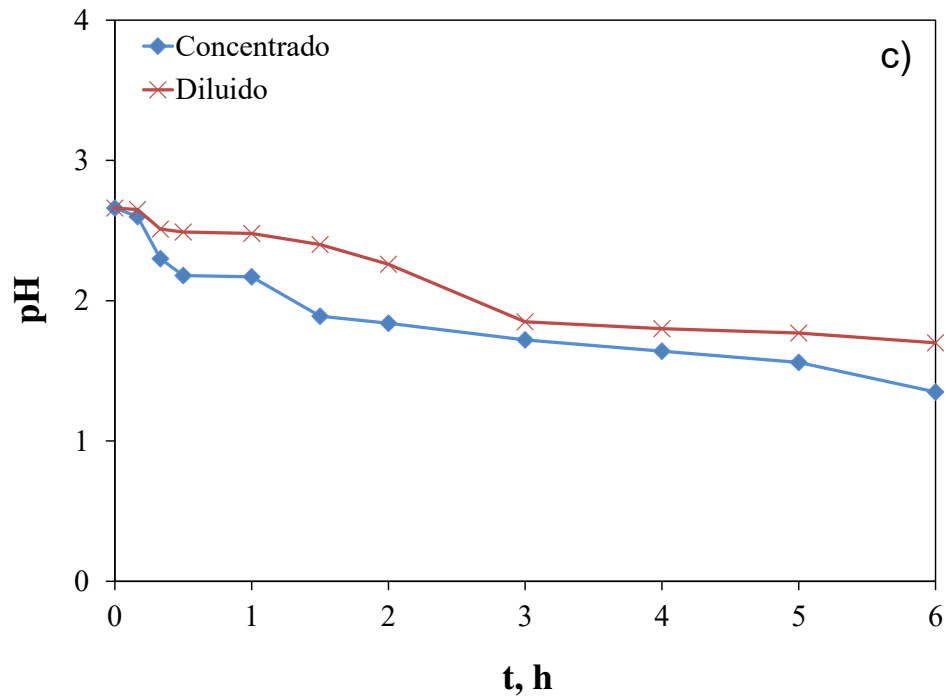
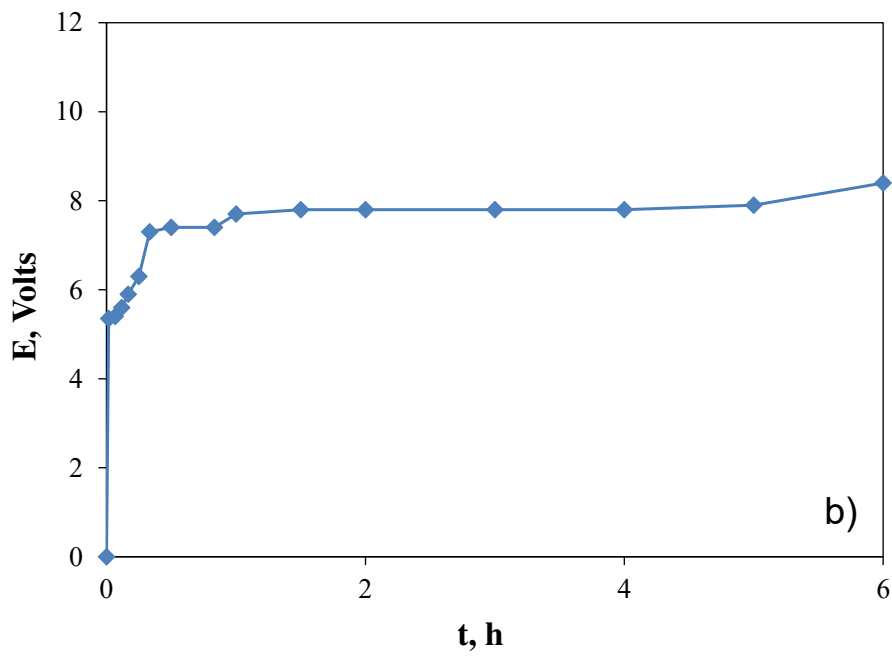
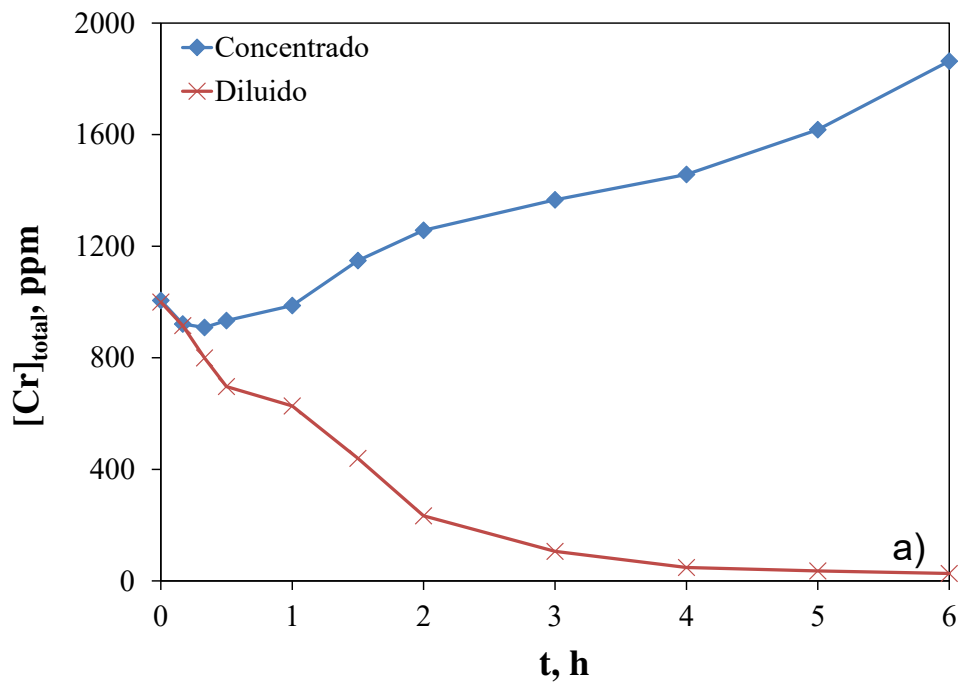


Figura 4.17. a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo, durante el proceso de EDI con solución de 1000 ppm de Cr (III) utilizando  $K_2SO_4$  como solución electrolítica.

En cuanto al uso de la solución electrolítica de  $Na_2SO_4$ , Figura 4.18, al analizar los cambios de concentración, 4.18a, la remoción mayor se lleva a cabo durante la primera hora, alcanzando una remoción en este tiempo del 30%. Este comportamiento se ve directamente relacionado al gráfico de consumo de energía, 4.18b, donde puede notarse una primera tendencia en la primera media hora, para después estabilizarse en aproximadamente 8 V, donde desde el punto de vista de remoción de cromo y gasto de energía, la mayor eficiencia se centra en las 2 horas primeras horas, llegando a una concentración en el diluido de 233 ppm, es decir una remoción cercana al 80%, para al cabo de las 6 horas concluir con una remoción de 97.3% y un gasto de 16 kWh/m<sup>3</sup>.



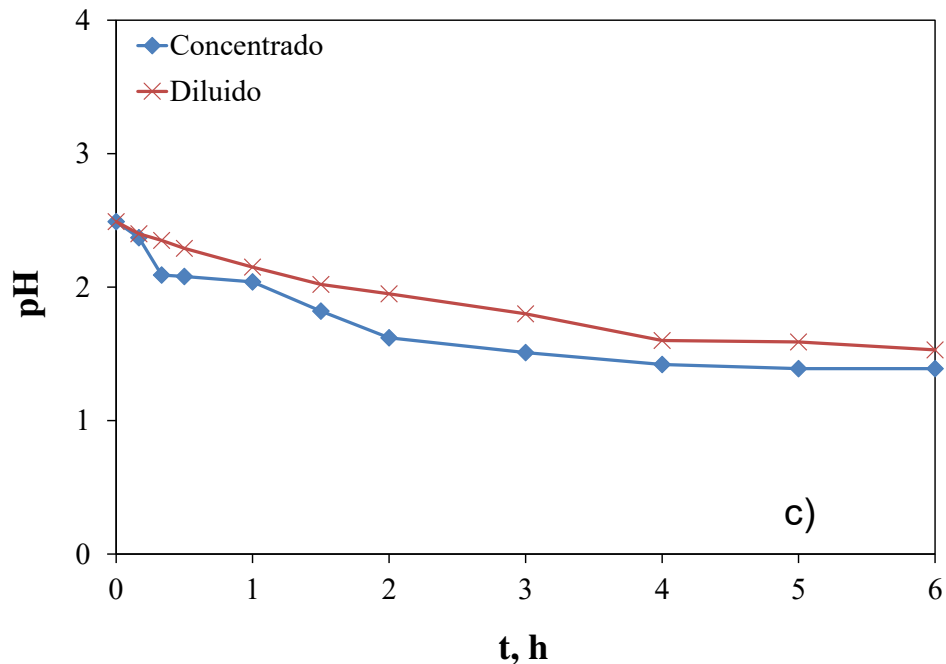


Figura 4.18. a) [Cr (III)] vs tiempo, b) E vs tiempo y c) pH vs tiempo, durante el proceso de EDI con solución de 1000 ppm de Cr (III) utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como solución electrolítica.

Por los resultados obtenidos a estas condiciones de concentración durante la Electrodeionización, nos llevaría a sugerir en sistema en 2 etapas, donde en la primera se trate la solución 1000 ppm y llevarla al 90% de remoción, para subsecuentemente en otra celda tratar la solución de 100 ppm, porque energéticamente hablando ello traería ahorro de energía y una remoción por mucho mayor. En cuanto a los valores de pH, éstos se mantienen en valores que permiten tener las especies en solución acuosa y se ven disminuidos debido a que al efectuarse el intercambio iónico las especies de  $\text{Cr}^{3+}$ , éstas liberarán  $3\text{H}^+$  de la resina, los cuales irán hacia la disolución; mientras que en la resina aniónica por cada  $\text{Cl}^-$  intercambiado se libera un  $\text{OH}^-$ . Ello crea que prevalezca un ambiente ácido en la disolución mientras sucede el intercambio iónico en el lecho de resina.

Los resultados comparativos entre los experimentos de Electrodeionización a 100 y 1000 ppm se resumen en la Tabla 4.6, donde como puede observarse, las

remociones del Cr (III) están por encima del 90%, siendo mejor el uso del sulfato de sodio, aunque el gasto de energía es mayor, lo que se pronuncia en el caso de soluciones de 1000 ppm donde es mayor a 3 veces el consumo, al respecto del sulfato de potasio. Sin embargo, en éste último la concentración final es también casi 3 veces mayor. En cuanto al pH de las disoluciones éstas se encuentran en valores menores a 3 lo que asegura que la especie se encuentra en solución (no precipitada) ello permite que el sistema de Electrodeionización trabaje en forma adecuada y no haya ensuciamiento en las membranas.

Tabla 4.6 Resultados del proceso de Electrodeionización

[Cr] <sub>o</sub> ppm	Electrolito Soporte (0.1 M)	I <sub>lim</sub> (mA)	E		[Cr] <sub>F</sub> ppm		pH		Remoción de Cr (III) (%)	Consumo de Energía kWh/m <sup>3</sup>
			E <sub>o</sub>	E <sub>F</sub>	C	D	C	D		
100	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.7	3.7	6.4	192	<b>3.0</b>	2.0	2.2	97.0	1.9
100	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.14	3.0	6.5	189	<b>3.6</b>	2.4	2.7	96.4	1.3
1000	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88	5.4	8.4	1863	<b>27</b>	1.4	1.5	97.3	16.0
1000	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52.5	3.8	10.2	1682	<b>64</b>	1.4	1.7	93.6	6.4

De lo anterior podemos observar que, para tratar soluciones con 100 ppm, no existe un efecto determinante en el uso de una solución electrolítica u otra en cuanto a remoción, ya que están muy cercanas, sin embargo, sí en cuanto a gasto de energía, ya que el consumo de energía aumenta en aproximadamente un 40% más al usar sulfato de sodio. Caso similar, aunque más pronunciado, puede observarse al tratar soluciones de 1000 ppm, donde el consumo de energía aumenta hasta casi 3 veces.



## Conclusiones y perspectivas futuras

El objetivo del proyecto fue diseñar un sistema de tratamiento para efluentes con contenido de Cr (III) utilizando la tecnología de reactores electroquímicos basado en tecnología de Electrodiálisis e intercambio iónico, para ello las pruebas realizadas con dichas tecnologías y la extrapolación a un sistema del tipo Electrodeionización. De acuerdo a los resultados obtenidos podemos concluir que el trabajar sistemas por separado de intercambio iónico y electrodiálisis nos lleva a la remoción de casi la totalidad del metal; siendo que en el caso de intercambio iónico, la concentración final, para una solución de 100 ppm, fue de 0.5 ppm en un tiempo de 5 horas, mientras que en el proceso de electrodiálisis las concentraciones finales oscilaron entre el metal en cuestión a niveles de 4.4 y 7.0 ppm para soluciones de 100 ppm iniciales, mientras que para soluciones de 1000 ppm fueron de 59 y 91.6 ppm, eso significa remociones de entre 90 y 95.6%, sin embargo ello se obtuvo hasta las 11 horas de operación. Aunque la concentración final obtenida por electrodiálisis es mayor, tiene la ventaja sobre el intercambio iónico de poder trabajarse de manera continua (en el caso de intercambio iónico necesita etapa de elución). Sin embargo, por otro lado, el uso combinado de las 2 tecnologías, claramente fortalece el proceso, ya que se aumentan los porcentajes de remoción obtenidos en ED y los tiempos de operación casi a la mitad, pues para el caso 100

---

ppm se obtienen remociones de entre 96 y 97% y para el caso de 1000 ppm de 93 a 97%, utilizando resina saturada. Esto significa que una tecnología combinada, utilizando resina virgen, daría resultados con mayor eficiencia, ya que como pudo observarse los niveles de concentración después de un intercambio iónico son sumamente bajos, por lo que se propondría trabajar el sistema (reactor) como una columna de intercambio al inicio, y cuando se llegue al tiempo de ruptura (incrementos en la concentración de salida) se puede aplicar corriente al sistema y seguir obteniendo altas remociones del metal, es decir como EDI. Por otro lado, el gasto energético en el caso de EDI es menor que el de ED para tratar soluciones 100 ppm, mientras que para 1000 ppm los consumos no representan una ventaja clara, pero sí en tiempos y % de remoción.

Por otro lado, los valores obtenidos de concentración en cuanto a normatividad se ven favorecidos con el uso de intercambio iónico. Como trabajo a futuro se sugiere implementar un lecho mixto, ya que ello provocará una mayor eficiencia en la remoción del metal y la cinética del proceso.

Con ello podemos concluir que los objetivos del proyecto se lograron acorde a lo establecido en la meta de remover el 90% del contenido metálico, siendo así una tecnología que promete ser competitiva para estos fines.

### **Perspectivas futuras**

Se pretende que el proyecto se continúe aplicando un sistema con lecho mixto, lo cual promete reducir los tiempos de tratamiento, realizar estudios en continuo con etapas múltiples, de tal forma que se pueden tratar soluciones a más altas concentraciones, para después solo tratarse las soluciones de concentración baja. Como pudo estudiarse por separado ello implicaría ahorros de energía.

---

## Bibliografía

Agency, A. U. S. E. P. (1990). Technologies for upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities. New York, United States of America: Technomic Publishing Company. pp. 143.

Albert, L. (2012). Curso de Toxicología Ambiental (2 ed.). México, D.F: Noriega. pp. 227-238.

Armienta, M., & Rodríguez, R. (1995). Environmental Exposure to Chromium Compounds in the Valley of León, México. Environmental Health Perspective, vol. 103, Sup. 1. Arizona. pp 47-51.

Basile, A., & Charcosset, C. (2016). Integrated Membrane Systems and Processes. United Kingdom: Wiley. pp. 1-6.

Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. México: Universidad Autónoma de Yucatán. pp. 46-47.

Botello, A. V., Rendon, J., Gold-Bouchot, G., & Agraz-Hernández, C. (2005). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencia (2 ed.). México, D.F: Instituto Nacional de Ecología. pp. 349.

Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., & Murphy, C. (2009). Química la ciencia central (11 ed.). México, D.F: Pearson Educación. pp. 996-1002.

Capeáns, P. (2007). Biodisponibilidad de cromo en sedimentos marinos de la Ría de Arousa (2 ed.). España: Noriega. pp. 6-12.

---

Cervantes, C., & Moreno, R. (1999). Contaminación ambiental por metales pesados: Impacto en los seres vivos. México: AGT Editor S.A.

Chávez, A. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria del curtido y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 9, No. 17, 41-50.

Coeuret, F. (1992). Introducción a la Ingeniería Electroquímica. Barcelona, España: Reverte. pp. 60-62.

Comisión Ambiental Metropolitana, Sociedad Alemana de Cooperación Técnica G.T.Z. (1998), "Conceptos de Manejo de Residuos Peligrosos e Industriales para el giro de la Galvanoplastia". México. pp. 1-9, 21-45.

Cooney, D. O. (1999). Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton: Lewis Publishers. pp. 11-17.

Costa, M. and Klein, C. B. (2006). Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Critical Reviews in Toxicology*, 36, 155-163.

Cruz, R., Irianda, L., Briones, R., & Rodríguez, I. (2012). Tratamiento de lodos de galvanoplastia para la recuperación de níquel y cromo utilizando un reactor electroquímico- electrocinética. San Luis Potosí, México. pp. 2.

Elías, X. (2012). Reciclaje de Residuos Industriales: Residuos Sólidos Urbanos y Fangos de Depuradora (2 ed.). Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos, S.A. pp. 193-200, 676-679.

Gómez, F., & Alcaraz, D. (2004). Manual básico de corrosión para ingenieros. España: Universidad de Murcia. pp. 42-45.

Gutiérrez, B., & Herrera, N. (2001). La Ingeniería Ambiental en México. México: Limusa, Noruega Editores. pp. 31-34.

Gutiérrez, M., Carabias, J., Provencio, E., & Cortinas, C. (1999). Manual de Procedimientos para el Manejo Adecuado de los Residuos de la Curtiduría. México, DF: Instituto Nacional de Ecología. pp. 88.10-88.11.

<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/mex.pdf>. Títulos y volúmenes de aguas nacionales y bienes inherentes por uso de agua, fecha de consulta: 03 Nov 2016.

Hufnagel, W. (1992). Manual del aluminio (2 ed.). Barcelona, España: Editorial Reverté. pp. 768.

Ibáñez, J. (1989). Fundamentos de los procesos de transporte y separación de membranas (Vol. 1). Madrid, España: Universidad de Murcia. pp. 145-152.

Izurieta, P. Manual Práctico de Galvanoplastia. Perú: SwissContact. pp. 8-9, 19-38.

- 
- Kiril, B; Kestioglu, K. (2014). Recovery of Cr (III) from tanning process using membrane separation processes. *Clean Tech Environm. Policy*, 1615-1624.
- Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., & Krukowski, S. T. (2006). *Industrial Minerals & Rocks* (7 ed.). Colorado, United States of America: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Inc. pp. 309-320.
- Lepora, N. (2006). *The element Chromium*. New York, United States of America: Marshall Cavendish. pp. 4-23.
- Lye, K. (1995). *Los Minerales y Rocas* (2 ed.). Barcelona, España: Fontalba. pp. 73.
- MackKenzie, W. S., & Adams, A. E. (1997). *Atlas en color: De Rocas y Minerales en lamina delgada*. Barcelona, España: Masson. pp. 208-212.
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. DF, México: Reverte. pp. 231-233.
- McCann, M. (2006). *Industrias textiles y de la confección: Cuero, Pieles y Calzado* (pp. 88.10-88.11).
- Medenbach, O., & Sussieck-Fornefeld, C. (2005). *Guías de Naturaleza: Minerales*. Barcelona, España: Blume. pp. 164 y 226.
- Mencías, E., & Mayero, L. (2000). *Manual de Toxicología básica*. Madrid, España: Días de Santos. pp. 630-632.
- Ministerio del ambiente. (2010). *Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad*. Ecuador. pp. 363-372.
- Mohammad, I. (2012). *Ion Exchange Technology I*. New York, United States of America: Springer. pp. 1-10, 177-180.
- Nath, K. (2008). *Membrane Separation Processes*. India: Prentice- Hall. pp. 232-235.
- Nemerow, N., & Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Madrid, España: Ediciones Días de Santos. pp. 428-433.
- Nickel, E., & Nichols, M. (1991). *Mineral Reference Manual* (1 ed.). New York, United States of America: Springer Science Business Media. pp. 41, 48, 55, 69, 84, 104-122.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

---

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Nriagu, J. O., & Nieboer, E. (1988). Chromium in the Natural & Human Environments (Vol. 20). Canada: John Wiley & Sons. pp. 4-12, 231-254.

Opazo, G., Ruíz, F., Oteiza, J., Ramírez, A., & Martínez, P. (1990). Aplicaciones del manual media a sectores industriales. Madrid, España. pp. 113-116.

Papp, J. (1994). Chromium: Life Cycle Study. United States of America: Bureau of Mines. pp. 20-26.

Park, M. V. D. (2013). Solid and Water Contamination (2 ed.). New York, United States of America: International Water Association. pp. 134-135.

Pellant, C., & Pellant, H. (1993). Manuales de identificación: Rocas y Minerales, España: Omega. pp. 78, 110-118.

Pulido, A., & Vallejos, A. (2003). Gestión y Contaminación de Recursos Hídricos. Madrid, España: Escobar Impresores. pp. 98.

Rama, Y., Kumar, S., & Raghu, C. (2011). Chrome ore beneficiation challenges & opportunities – A review. International Journal Minerals Engineering Minerals Engineering 24, 377-378.

Raymond, C. (2010). Química (10 ed.). México, D.F: McGraw-Hill. pp. 755, 864, 954-956.

Redmoind, J. (2009). Chromium on biologic effects of atmospheric pollutants. Washington, D.C: National Academy of Sciences. pp. 9.

Ruíz, F., Oteiza, J., Martínez, L., Martínez, P., Ramírez, A., & Prado, F. (1995). Aplicaciones del manual media a sectores industriales: Sector de curtidos de pieles animales. Madrid, España: Artes Gráficas Mañas, S.L. pp. 20-30, 52.

Rupert, H. (1999). Gran Guía de la Naturaleza: Minerales y Cristales. México, D.F: Everest. pp. 16-40, 230.

Sans, R., & Ribas, J. (1986). Ingeniería ambiental: Contaminación y Tratamientos. Barcelona, España: Marcambo. pp. 74-78.

Schumann, W. (2007). Guide des pierres et minéraux: Roches, gemmes et meteorites (1 ed.). Paris: Delachaux et Niestlé. pp. 116.

SEMARNAT. (2010). Registro de emisiones y transferencias de contaminantes del estado de Guanajuato, México. pp. 8-14, 22-25.

Shils, M., Olson, J., Shike, M., Ross, C., & Stoecker, B. (2002). Nutrición en Salud y Enfermedad (9 ed.). México, D.F: McGraw- Hill. pp. 319-320.

- 
- Sorrell, C., & Sandstrom, G. (1978). *The Rocks & Minerals of the World*. London: Western Publishing Company. pp. 252.
- Strathmann, H. (2004). *Ion Exchange Membrane Separation Processes*. New York, United States of America: Elsevier. pp. 6-9, 89, 90, 212-215.
- Thang, H. (2008). *Ion Selective Removal Using Wafer Enhanced Electrodeionization*. New York, United States of America: ProQuest. pp. 6- 18.
- Valderrama, J. (2004). *Información Tecnológica (15 ed.)*. Chile: Editorial del Norte. pp. 75-80.
- Vargas, E. (2012). *Medicina Legal (4 ed.)*. México, D.F: Trillas. pp. 416-417.
- Vassallo, L. F. (2008). *Yacimientos Minerales Metálicos (4 ed.)*. Querétaro, México: Versión Online. pp. 29-31.
- Vian, A. (2006). *Introducción a la Química Industrial*. Barcelona, España: Editorial Reverte. pp. 124, 125, 451-459.
- Volke, T., Velasco, J., & Rosa, D. (2005). *Suelos Contaminados por Metales y Metaloides (1 ed.)*. México, D.F: Instituto Nacional de Ecología. pp. 125-126.
- You, H., Xu, H., Zhang, Y., Zheng, S., & Gao, Y. (2009). Potential- pH diagrams of Cr- H<sub>2</sub>O system at elevated temperatures. Elsevier: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s27- s28.
- Zitting, A., & Rihimaki, V. (2009). *Inorganic Chromium (III) compounds*. Canada: World Health Organization. pp. 4-12.

---

# APÉNDICES





---

Cribado	Consiste en una serie de vibraciones que permite separar el mineral más grueso del fino, retornando el mineral grueso a la trituradora secundaria; mientras que el mineral fino es dirigido a la etapa de molienda.
Molienda	En la etapa de molienda el mineral es dirigido hacia un molino de bolas, cuyo principio consiste en producir un movimiento en forma de cascada el cual sirve para reducir el mineral de 5-250 mm hasta 40-300 $\mu\text{m}$ que son dirigidos a un hidrociclón primario utilizando una fuerza centrífuga trasladando los gruesos a la etapa de concentración gravimétrica, mientras que los finos son mandados a un hidrociclón secundario donde los finos son colas y los gruesos son mandados a la etapa de concentración gravimétrica.
Concentración gravimétrica	El mineral proveniente del hidrociclón primario es dirigido a concentradores en espiral con un conducto helicoidal conectado a una columna central para la descarga del concentrado; consiste en una primera sección de desbaste obteniendo un concentrado rougher y colas las cuales pasan por una segunda sección en espiral para realizar una limpieza obteniendo un concentrado scavenger y colas las cuales son mandadas a una mesa de concentración wilfley produciendo un flujo laminar sobre una superficie inclinada con movimientos vibratorios, donde las partículas de mineral se separan de acuerdo a su peso específico obteniendo colas, medios y un concentrado; así mismo sigue el mismo procedimiento los gruesos del hidrociclón secundario.

---

Rama et al, 2011; Kogel et al., 2006

## Apéndice II. Proceso del cromado y del curtido.

### Descripción del proceso de cromado

La serie de etapas necesarias para llevar a cabo este proceso, se mencionan en la Tabla 2.8 y en la Figura 2.4, que bien muestra la secuencia de pasos a seguir durante este proceso.

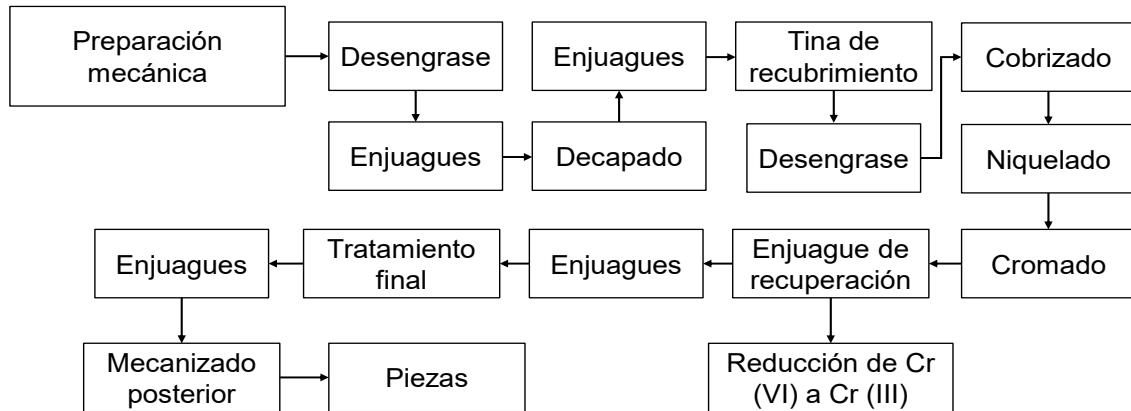


Diagrama del proceso de cromado.

[Comisión ambiental metropolitana, sociedad alemana de cooperación técnica, 1998]

### Descripción del proceso de cromado

Etapas	Descripción
1) Preparación mecánica	Comienza con un esmerilado y pulido, en esta etapa se eliminan asperezas o deformaciones superficiales.
2) Desengrase	Se puede efectuar de dos formas: en soluciones acuosas alcalinas o acidas.
3) Enjuagues	Se realizan para evitar la contaminación de los tanques de recubrimiento, así mismo para evitar polvos del pulido en el área de trabajo.
4) Decapado	A partir de un ácido se eliminan impurezas y óxidos a través de un ataque químico, el cual frecuentemente se aplica de un lavado alcalino y se realiza una limpieza electrolítica para mejorar la calidad de la superficie de la pieza.
5) Tina de recubrimiento	En esta etapa se elimina la pequeña capa de óxido que se ha formado sobre la superficie del metal, una vez que la superficie ha sido tratada previamente se utilizan ácidos diluidos, al finalizar se utiliza un baño de recubrimiento electrolítica a partir de un cobrizado, niquelado y cromado.
6) Cobrizado	El cobre forma la primera capa de un sistema de capas de recubrimiento, ya que es más fácil de depositar en metales y plásticos porque presenta una elevada conductividad. Se aplica a partir de baños ácidos, que utiliza sulfato de

- 
- cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) a 250 g/l,  $\text{HSO}_4$  a 100 g/l, a una temperatura de 20- 30°C. Para baños alcalinos se utiliza cobre cianurado a 60 g/l, cianuro libre 20 g/l, hidróxido de sodio 20 g/l a una temperatura de 40-60°C.
- 7) Niquelado Esta etapa es llevada a cabo con el fin de protección superficial en las piezas, así como decorativos y recubrimiento previo del cromado. Para el baño se puede utilizar sulfamato de níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), ácido bórico a 100 g/l a pH de 3.5- 4.5 a una temperatura de 45- 70°C y 2-10 A/dm<sup>2</sup> y bromuro de níquel ( $\text{NiBr}_2$ ) o bien se utilizan baños watts utilizando sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) a 250 g/l y cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) a 40 g/l.
- 8) Cromado La etapa se divide en dos, el cromado brillante que se deposita en capas de cromo delgadas y brillantes que dan un efecto decorativo o bien de protección anticorrosiva sobre capas intermedias de níquel, se utilizan soluciones electrolíticas que contienen 250 g/l de ácido crómico, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) de 2.5- 4 g/l, así como oxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) de 5- 10 g/l a una temperatura de 50°C a una densidad de corriente cercana a los 60 A/dm<sup>2</sup> y de cromo duro que se utiliza para aumentar la dureza, resistencia al desgaste durante el proceso se cromado.
- 9) Enjuague de recuperación Las piezas se lavan en un enjuague de recuperación y después en uno o dos enjuagues en cascada, esta solución es devuelta al proceso para rellenar el baño de cromo siempre y cuando no se encuentren contaminadas de las otras sales de recubrimiento, de estar contaminadas pasan para la etapa de reducción.
- 10) Reducción Las aguas residuales generadas, se tratan a fin de reducir el Cr (VI) a Cr (III), con bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), descargando los residuos hacia alcantarillado.
- 11) Tratamiento final Como etapa final se limpia de los residuos de sales de recubrimiento, se le da un acabado final de pulido, así proseguir con su embalaje y venta.

---

[Izurieta, Comisión ambiental metropolitana, sociedad alemana de cooperación técnica, 1998]

## Descripción del proceso de curtido

La piel bruta también llamada piel salada o seca, tiene el fin de reforzar la estructura proteica de la piel de un ataque bacteriano, antes de ser llevada al proceso (Tabla 2.9). La Figura 2.5 ilustra el diagrama de flujo generalmente utilizado en el proceso de curtido de pieles.

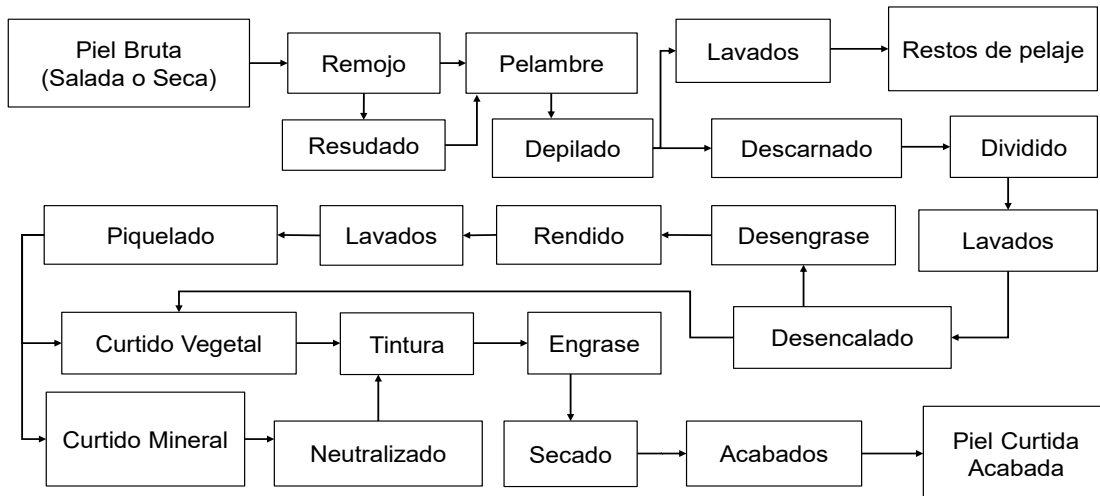


Diagrama del proceso de curtido de pieles. [Ruiz et al., 1995].

#### Descripción del proceso de curtido

Etapas	Descripción
1) Remojo de piel bruta	Consiste en recuperar humedad en la piel, además de eliminar impurezas como: pelaje, tierra y sangre, en una serie de lavados de 8 a 20 horas.
2) Resudado	El resudado controla la putrefacción, utilizando enzimas producidas por bacterias de la piel,
3) Pelambre	El pelambre separa la epidermis del pelaje, además de utilizar agentes químicos para el desprendimiento del pelo, ya sea cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) o mezclando ambos.
4) Depilado	Se eliminan carnosidades, grasa y trozos de piel deteriorada.
5) Descarnado	Para el descarnado se realiza una limpieza mecánica para eliminar el tejido y recortar las partes que no son de interés como lo son las garras y patas
6) Lavados	Los lavados realizados eliminan restos de piel, grasa y químicos sobrantes.
7) Restos de pelaje	Se desechan los restos de pelaje que no son útiles para la comercialización.
8) Dividido	Ajusta el espesor que tendrá la piel.
9) Desencalado y Desengrase	Consiste en eliminar cal y los productos alcalinos del interior del cuero a partir de ácidos orgánicos. El desengrase elimina la grasa de la piel, utilizando disolventes alifáticos o aromáticos, a una temperatura de $35^\circ\text{C}$
10) Rendido	Este tiene lugar sobre la estructura fibrosa de la piel para lograr una limpieza de los poros de la piel.
11) Piquelado	El Piquelado prepara la piel para el curtido, ya sea ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) o Fórmico ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), con el fin de bajar el pH hasta 2 o 2.5, para eliminar el álcalis de la piel que provocaría que precipite el curtiente.

---

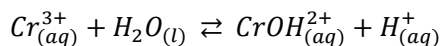
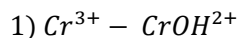
12) Curtido	En el curtido vegetal se utiliza una temperatura de 38°C- 40°C, en tinas con agitación de pieles, mientras que en el curtido mineral se emplean sales de Cr (III), como agente curtiente; se trabaja en baños cortos con mayor agitación mecánica, a una temperatura de 40°C para lograr penetrar la piel con el agente curtiente, el cuero se deja reposar en caballetes durante 24-28 horas para obtener la coordinación de la sal de cromo y el colágeno.
13) Neutralizado	La sal de Cr (III) no fijada en la piel es llevada a un lavado que también eliminara parte de la acidez y sales neutras.
14) Tintura	Se aplica el colorante; curtidos vegetales requieren colorantes catiónicos y los de sales de Cr requiere colorante aniónico por la acidez del proceso.
15) Engrase	Se utilizan aceites oxidados que suavizan el resto de las fibras de colágeno.
16) Secado	Durante el secado se cuelgan los cueros en barras sin aplicarles tensión alguna y se colocan en cámaras estáticas por los que circula aire caliente.
17) Acabado	En el acabado, se emplea el recorte de las partes defectuosas, ablandamiento mecánico, eliminación de la humedad residual y teñido.

---

Elías, 2012; Nemerow, 1998; Ruiz et al., 1995

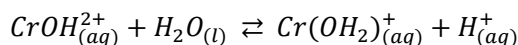
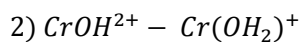
---

### Apéndice III. Cálculos de Energía libre de Gibbs para el sistema Cr (III)- H<sub>2</sub>O.



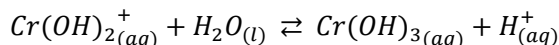
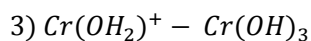
$$\Delta G = -415.1 \text{ kJ} - [-237.14 \text{ kJ} - 198.3 \text{ kJ}] = 20340 \text{ J}$$

$$K1 = \frac{[CrOH_{(aq)}^{2+}][H_{(aq)}^+]}{[Cr_{(aq)}^{3+}]}; \text{ pH} = -\log K = \frac{-20340 \text{ J}}{-2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (298 \text{ K})} = 3.56$$



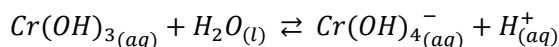
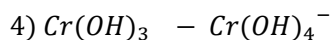
$$\Delta G = -616.4 \text{ kJ} - [-237.14 \text{ kJ} - 415.1 \text{ kJ}] = 35840 \text{ J}$$

$$K2 = \frac{[Cr(OH_2)_{(aq)}^+][H_{(aq)}^+]}{[CrOH_{(aq)}^{2+}]}; \text{ pH} = -\log K = \frac{-35840 \text{ J}}{-2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (298 \text{ K})} = 6.28$$



$$\Delta G = -817.3 \text{ kJ} - [-237.14 \text{ kJ} - 616.4 \text{ kJ}] = 36240 \text{ J}$$

$$K3 = \frac{[Cr(OH)_3_{(aq)}][H_{(aq)}^+]}{[Cr(OH)_2_{(aq)}^+]}; \text{ pH} = -\log K = \frac{-36240 \text{ J}}{-2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (298 \text{ K})} = 6.35$$



$$\Delta G = -989 \text{ kJ} - [-237.14 \text{ kJ} - 817.3 \text{ kJ}] = 65440 \text{ J}$$

$$K1 = \frac{[Cr(OH)_4_{(aq)}^-][H_{(aq)}^+]}{[Cr(OH)_3_{(aq)}]}; \text{ pH} = -\log K = \frac{-65440 \text{ J}}{-2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (298 \text{ K})} = 11.47$$